

Effet de la présence de produits de fission sur les mécanismes de dissolution de composés modélisés à base de dioxyde d'uranium

Théo Cordara

► **To cite this version:**

Théo Cordara. Effet de la présence de produits de fission sur les mécanismes de dissolution de composés modélisés à base de dioxyde d'uranium. Journées scientifiques de Marcoule (JSM 2016), Jun 2016, Bagnols-Sur-Ceze, France. hal-02441905

HAL Id: hal-02441905

<https://hal-cea.archives-ouvertes.fr/hal-02441905>

Submitted on 26 Feb 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.

EFFET DE LA PRESENCE DE PRODUITS DE FISSION SUR LES MECANISMES DE DISSOLUTION DE COMPOSES MODELES A BASE DE DIOXYDE D'URANIUM

Nom, Prénom : Cordara Théo
Responsable CEA : Szenknect Stéphanie
Directeur universitaire : Dacheux Nicolas
Laboratoire d'accueil : LIME
Date de début de thèse : 04/11/2014

Contrat : CTCl CEA/AREVA
Organisme co-financeur : AREVA
Université d'inscription : Université Montpellier
Ecole doctorale : ED N°459
Master : CSMP

Après son passage en réacteur, le combustible nucléaire contient encore 95 %m de dioxyde d'uranium. Les 5 %m restant sont composés d'1 %m de plutonium, d'actinides mineurs, et de plus de 40 produits de fission. Ces éléments se retrouvent sous différentes formes et phases dont la distribution dépend de la composition initiale du combustible et du taux de combustion lors de son passage en réacteur (Figure 1). Kleykamp [1] répertorie les produits de fission en quatre catégories en fonction de leur état au sein du combustible irradié :

- les gaz de fission et les produits de fission volatils : Kr, Xe, Br, I, Cs
- les précipités métalliques : Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb et Te
- les précipités d'oxydes : Rb, Cs, Sr, Ba, Zr, Nb, Mo, Te
- incorporés dans la matrice UO_2 : Ce, Nd, Y, La, Pr, Sr, Zr, Nb, et les terres rares.

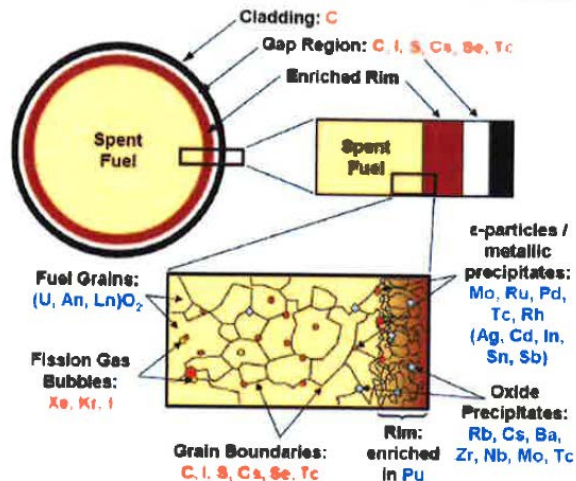


Figure 1 : Schéma de la microstructure d'un combustible usé représentant la distribution des actinides et des produits de fission [2].

A l'heure actuelle, les études portant sur la durabilité chimique des combustibles irradiés se basent sur un inventaire global des éléments en solution, dans des conditions d'altérations très différentes. Ces études ne permettent pas de hiérarchiser le rôle des différentes phases présentes au sein du solide dans les mécanismes de dissolution. Il paraît donc important de connaître l'influence de l'incorporation ou de la précipitation des principaux produits de fission dans la matrice fluorine du dioxyde d'uranium, sur la microstructure du solide obtenu après densification et, plus encore, sur les propriétés d'usage *in fine*.

Dans un premier temps, des composés modèles de type UO_2 contenant différents produits de fission ont été synthétisés. Des composés oxydes ont été obtenus par voie humide par le biais de

précurseurs oxaliques incorporant 1, 10 et 20 % molaire en lanthanides trivalents (13 % La ; 7,4 % Y ; 25,6 % Ce ; 12 % Pr ; 42 % Nd). Ces teneurs en Ln (III) ont été sélectionnées afin de se rapprocher de celles retrouvées dans le combustible réel usé. Dans le cas de la co-précipitation oxalique, les caractérisations par MEB ont montré que la morphologie obtenue est sous forme de plaquettes carrées caractéristiques des oxydes d'uranium (IV) obtenus via la précipitation oxalique. De plus, l'analyse par DRX des composés calcinés à 1000°C a démontré que les éléments lanthanides avaient bien été intégrés dans la matrice fluorine. Les analyses par ICP-AES des dissolutions totales d'une fraction de poudre synthétisée ainsi que celles des solutions de rinçage ont permis de vérifier que la précipitation est quantitative avec des rendements molaires de précipitation supérieurs à 90 % pour chacun des éléments Ln (III) considérés.

La même étude a été menée sur des composés présentant des précipités métalliques avec des teneurs en platinoïdes de 0,6 et 3 % molaire (55 % Ru ; 9,6 % Rh ; 35,4 % Pd). Des composés oxydes ont été obtenus par voie humide, mais cette fois-ci, par le biais de précurseurs hydroxydes. Les diverses caractérisations menées ont permis de vérifier la bonne précipitation des éléments platinoïdes dans les teneurs visées.

Les poudres calcinées sont ensuite calcinées, puis pastillées par pressage uniaxial et enfin frittées à 1500°C. Les caractérisations par MEB et pycnométrie ont permis de vérifier l'obtention de pastilles denses de type UO_x avec incorporation des différents produits de fission d'intérêt présentant un taux de densification de 90%. Le frittage des pastilles contenant les éléments platinoïdes ont mis en évidence une agglomération de ces derniers (Figure 2), comme il est observé dans le combustible usé.

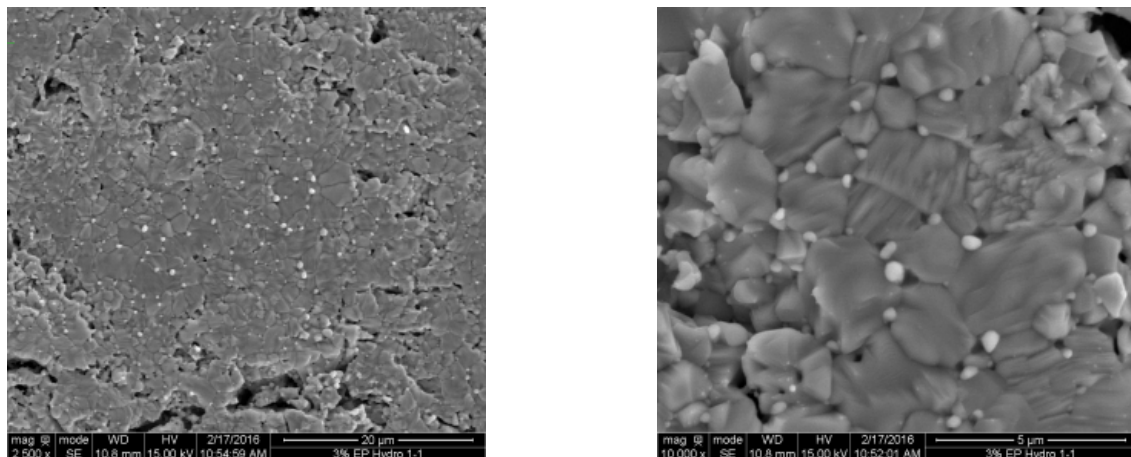


Figure 2 : Micrographies par MEBE sur un échantillon fritté à 1500°C $U_{0,97}EP_{0,03}O_2$.

L'étude multiparamétrique de la dissolution de ces pastilles est réalisée en milieu nitrique en conditions statiques. En effet différents paramètres sont mis en jeu tels que l'acidité de la solution de lixiviation, sa température et la composition de l'échantillon. Cette étude permet de comparer l'effet de la présence des différentes phases contenant les produits de fission d'intérêt sur les mécanismes et vitesses de dissolution par rapport à dissolution du dioxyde d'uranium de référence. De plus, un suivi *operando* par MEBE de la dissolution de ces pastilles va permettre d'observer l'évolution de la microstructure des échantillons au cours de la dissolution. Cette étude va engendrer l'obtention de données remarquables concernant d'éventuelles zones de dissolution préférentielles telles que les joints de grain, les pores, les défauts...

[1] Kleykamp, H. 1985, J. Nucl. Mater, Vol. 131, pp. 221-246.

[2] J. Bruno, R.C. Ewing. 2006, *Spent Nuclear Fuel*, Elements, Vol. 2, pp. 343-349.

Les 16^{èmes} Journées Scientifiques de Marcoule
1 - 2 juin 2016