

**Thèse de doctorat (3 ans) à
Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM), Bagnols-sur-Cèze, France
Ecole doctorale 459 Sciences Chimiques Balard (Université de Montpellier)**

**Mécanisme et cinétique de dissolution de composés modèles
simulant le MOx irradié :
Étude du comportement spécifique du Rh**

Date de début : Octobre 2023

L'industrie électronucléaire française est l'une des plus importantes au monde avec 56 réacteurs déployés sur le territoire représentant jusqu'à 70% de la production d'électricité annuelle. Ces réacteurs sont du type REP (Réacteur à Eau Pressurisée), dit de 2^{ème} génération. Ils peuvent accueillir en leur sein le dioxyde d'uranium UO₂ faiblement enrichi en ²³⁵U, appelé combustible UOx (pour Uranium Oxide), constituant actuellement la majorité du combustible nucléaire employé dans le monde. En France, le retraitement du combustible usé est mis en œuvre à l'usine Orano de La Hague depuis 1976 via le procédé PUREX (pour Plutonium Uranium Reduction Extraction). Le combustible est dissous en tête de procédé dans l'acide nitrique à chaud puis l'uranium et le plutonium sont extraits séparément de la solution tandis que les produits de fission et actinides mineurs sont vitrifiés puis entreposés. L'uranium et le plutonium extraits lors des opérations de retraitement permettent la fabrication du combustible MOx (pour mélange d'oxydes) de formule générale (U,Pu)O₂ et pour lequel une partie des réacteurs français est compatible. Le procédé de fabrication du MOx le plus utilisé est le procédé MIMAS (Micronized MASTer blend¹). Le MOx MIMAS présente une microstructure hétérogène, caractéristique de sa voie de préparation².

Au cours de son irradiation dans le cœur du réacteur, le combustible MOx subit des modifications physico-chimiques significatives. La microstructure hétérogène favorise notamment l'apparition de points chauds pendant l'irradiation en réacteur dans les zones à forte densité de fission (= amas riches en Pu). En conséquence des nombreuses réactions nucléaires ayant lieu au sein du combustible MOx, une importante restructuration ainsi que des modifications de sa composition chimique sont observées³. Six principaux groupes d'éléments chimiques composant le combustible en sortie de réacteur peuvent être identifiés⁴ ; les teneurs massiques nominales (excluant l'oxygène) de chaque groupe sont données pour un combustible MOx usé refroidi pendant 50 ans et un taux de combustion moyen de 60 GWj.t⁻¹ :

- les actinides (93,9%*m*) : Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf
- les lanthanides (1,9%*m*) : La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho ;
- les précipités d'oxydes (1,4%*m*) : Zr, Nb, Rb, Cs, Sr, Ba ;
- les précipités métalliques (2,1%*m*) : Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te ;
- les gaz et éléments volatils (1%*m*) : Br, Kr, I, Xe, Cs ;
- les métalloïdes (< 0,01%*m*) : Ge, As, Se.

Comme expliqué précédemment les taux de combustion locaux sont significativement plus élevés dans les amas riches en Pu restructurés et les inventaires locaux en produits de fission (PF) sont donc plus importants. Ces éléments sont au final répartis de manière hétérogène dans le combustible usé et distribués entre les grains de la céramique (U,Pu)O₂ et les volumes libres d'un crayon. Les grains de la matrice (U,Pu)O₂ contiennent les actinides et produits de fission tels que les terres rares, tandis

¹ Konings, R. J. M. et al. *Comprehensive nuclear materials*. (Elsevier, 2012).

² Oudinet, G. et al. Characterization of plutonium distribution in MIMAS MOX by image analysis. *Journal of Nuclear Materials* **375**, 86-94 (2008). doi: [10.1016/j.jnucmat.2007.10.013](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.10.013)

³ Dehaut, P. Le combustible nucléaire et son état physicochimique à la sortie des réacteurs. CEA, France, Rapport CEA-R-5923 (1999).

⁴ Ferry, C. et al. Synthesis on the spent fuel long term evolution. CEA Technical Report, 257 (2005).

que les volumes libres (fissures, gap, porosité occluse...) contiennent les gaz de fission (Kr, Xe) et une partie des éléments volatils (Cs, I). Les précipités métalliques sont quant à eux, souvent localisés au niveau des joints de grains.

Le multi-recyclage du combustible nucléaire en REP est la voie de gestion des combustibles irradiés actuellement privilégiée en France. Cette stratégie de gestion de la matière nucléaire implique notamment le retraitement des combustibles MOx usés et, par conséquent, le développement d'un procédé de dissolution optimisé de MOx irradiés. D'autre part, parmi les PF contenus dans le MOx irradié, les éléments platinoides, tels que le ruthénium et le rhodium, sont aujourd'hui considérés comme des matières premières critiques. Ainsi, le combustible nucléaire MOx irradié pourrait être considéré comme une potentielle mine non conventionnelle pour ces métaux stratégiques. Ces éléments sont toutefois difficiles à dissoudre quantitativement en tête du procédé de retraitement actuel et peuvent avoir une influence sur la cinétique de dissolution de la matrice du combustible^{5,6}.

Les objectifs principaux de ce travail de thèse sont donc :

- **d'évaluer l'impact de la microstructure hétérogène du combustible MOx irradié sur la cinétique de dissolution en milieu acide nitrique, sur la quantité et la nature des résidus de dissolution,**
- **d'identifier des conditions de dissolution favorables à la récupération sélective du Rh.**

Compte tenu des difficultés majeures liées à la manipulation de matériaux fortement irradiants, l'étude de la dissolution de combustibles usés, bien qu'indispensable demeure principalement empirique. Le recours aux composés modèles est généralement une étape nécessaire afin de découpler, voire d'exacerber les effets des nombreux facteurs susceptibles d'influencer la cinétique de dissolution des combustibles usés. La démarche expérimentale développée dans le cadre de ce travail de thèse repose donc sur la préparation de combustibles modèles ou « Sim-MOX », reproduisant au plus près la distribution et forme chimique des produits de fission observées au sein des combustibles MOx irradiés, puis à procéder à l'étude approfondie des mécanismes de dissolution de ces Sim-MOX. Au cours de travaux antérieurs, le laboratoire d'accueil de la thèse a acquis une longue expérience de la préparation de tels combustibles modèles en vue de l'étude des mécanismes de dissolution^{7,8,9,10,11,12}. Par ailleurs, la représentativité des Sim-MOX préparés pourra être évaluée via la collaboration avec plusieurs équipes du CEA Marcoule confrontées à la caractérisation et à l'étude de la dissolution de MOx irradiés réels.

Dans un premier temps, l'étude consistera à procéder à la préparation de combustibles modèles Sim-MOX, à base de UO₂, contenant du thorium et/ou du cérium (en tant que simulants du plutonium) ainsi que plusieurs PF parmi lesquels des éléments lanthanides et les 5 éléments présents au sein des précipités métalliques (i.e. Mo, Ru, Rh et Pd et Tc simulé par Re). Ces matériaux frittés modèles seront préparés par voie humide, suivi d'une étape de mise en forme puis de frittage à haute température. La caractérisation poussée des matériaux sera réalisée afin d'analyser la spéciation

⁵ Cordara, T. et al. Impact of platinum group metals (Ru, Pd, Rh) on the dissolution of UO₂. *Journal of Nuclear Materials* **528**, 151836 (2020). doi: [10.1016/j.jnucmat.2019.151836](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151836)

⁶ Cordara, T. et al. Microstructural evolution of UO₂ pellets containing metallic particles of Ru, Rh and Pd during dissolution in nitric acid solution: 3D-ESEM monitoring. *Hydrometallurgy* **188**, 182-193 (2019). doi: [10.1016/j.hydro-met.2019.07.001](https://doi.org/10.1016/j.hydro-met.2019.07.001)

⁷ Claparede, L. et al. Impact of the cationic homogeneity on Th_{0.5}U_{0.5}O₂ densification and chemical durability. *Journal of Nuclear Materials* **514**, 368-379 (2019). doi: [10.1016/j.jnucmat.2018.12.009](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.12.009)

⁸ Claparede, L. et al. Dissolution of Th_{1-x}U_xO₂: Effects of chemical composition and microstructure. *Journal of Nuclear Materials* **457**, 304-316 (2015). doi: [10.1016/j.jnucmat.2014.11.094](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.11.094)

⁹ Dalger, T. et al. Kinetics of dissolution of Th_{0.25}U_{0.75}O₂ sintered pellets in various acidic conditions. *Journal of Nuclear Materials* **510**, 109-122 (2018). doi: [10.1016/j.jnucmat.2018.07.050](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.07.050)

¹⁰ Montaigne, T. et al. Oxidative dissolution of (U,Ce)O₂ materials in aqueous solutions containing H₂O₂: a suitable analogue to (U,Pu)O₂ MOX fuel submitted to *Npj Materials Degradation* (2022).

¹¹ Tocino, F. et al. Dissolution of uranium mixed oxides: The role of oxygen vacancies vs the redox reactions. *Progress in Nuclear Energy* **72**, 101-106 (2014). doi: [10.1016/j.pnuene.2013.09.014](https://doi.org/10.1016/j.pnuene.2013.09.014)

¹² Kaczmarek, T. et al. Impact of ruthenium metallic particles on the dissolution of UO₂ in nitric acid. *Npj Materials Degradation* **6** (2022). doi: [10.1038/s41529-022-00246-0](https://doi.org/10.1038/s41529-022-00246-0)



des différents PF préalablement à leur dissolution. Par ailleurs, plusieurs matériaux présentant des homogénéités dégradées en termes de composition (agglomérats enrichis à base de ThO_2 ou de CeO_2 , représentatifs de PuO_2), seront également préparés afin d'analyser leur impact sur l'opération de dissolution.

Dans un second temps, tous les échantillons frittés seront soumis à des tests de dissolution en conditions représentatives du procédé actuel de retraitement. Une étude multiparamétrique sera conduite à travers une approche multi-échelle permettant d'appréhender les mécanismes de dissolution et identifier les différents verrous associés à la reprise quantitative des éléments d'intérêt. L'approche macroscopique sera fondée sur l'analyse des relâchements élémentaires en solution tandis que l'approche microscopique inclura le suivi *operando* de l'interface solide/solution en cours de dissolution par différentes techniques (MEBE, Raman, AFM, ...). A ce stade, une analyse précise de la spéciation des 5 éléments métalliques sera réalisée, aussi bien sur la fraction soluble, à l'interface solide/solution qu'au sein des résidus de dissolution dont les caractéristiques chimiques et physico-chimiques seront précisées (granulométrie, composition, morphologie, surface réactive, ...).

Le troisième axe de l'étude sera focalisé sur l'optimisation de la dissolution des inclusions métalliques elles-mêmes, à partir du bilan élémentaire réalisé en solution et sur les résidus de dissolution. Cette optimisation pourra intervenir lors de l'étape initiale de dissolution du combustible mais également sur la fraction insoluble après séparation des phases liquide et solide. Dans ce dernier cas, plusieurs conditions alternatives seront examinées.

Financement : La thèse est financée par PIA.4 – AAP MATIERES ET DECHETS RADIOACTIFS – BPI FRANCE – ANDRA – PREPAC (Employeur : CNRS).

Salaire net : ~1715 € / mois

Informations complémentaires : Le/La candidat(e) rejoindra le groupe LIME de l'ICSM et sera inscrit(e) à l'école doctorale ED459 Sciences Chimiques Balard de l'Université de Montpellier (France)

Profil : Les candidats doivent être titulaires d'un diplôme de Master (ou équivalent) en Chimie, Radiochimie ou Chimie des Matériaux.

Contact : Pour postuler, veuillez contacter Prof. Nicolas Dacheux & Dr. Stéphanie Szenknect
nicolas.dacheux@umontpellier.fr ; 04 66 33 92 05
stephanie.szenknect@cea.fr ; 04 66 79 52 12

Laboratoire Interfaces de Matériaux
en Evolution (LIME)
ICSM UMR 5257 – BP 17171
Site de Marcoule
F-30207 Bagnols sur Cèze, France
<https://www.icsm.fr/lime.html>