



HAL
open science

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

T. Cordara, Stephanie Szenknect, Laurent Claparede, N. Dacheux, Renaud Podor, Adel Mesbah, Bruno Corso

► To cite this version:

T. Cordara, Stephanie Szenknect, Laurent Claparede, N. Dacheux, Renaud Podor, et al.. Effet de la présence des produits de fission sur les mécanismes de dissolution de composés modèles à base de dioxyde d'uranium. Journées Scientifiques de Marcoule (JSM 2015, Jun 2015, Bagnols sur Cèze, France. cea-02489547

HAL Id: cea-02489547

<https://cea.hal.science/cea-02489547>

Submitted on 24 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

T. Cordara¹, S. Szenknect¹, L. Claparède¹, N. Dacheux¹, R. Podor¹, A. Mesbah¹, B. Corso¹
¹ ICSM – UMR 5257 CNRS/CEA/UM2/ENSCM, Site de Marcoule - Bât. 426, BP 17171, 30207 Bagnols/Cèze cedex

CONTEXTE

Combustible nucléaire type UOx après son passage en réacteur

Composé à :

- 95 %m de UO₂
- 1 %m de plutonium
- 4% de produits de fission (40 PF)
- 0,1% d'actinides mineurs

PRODUITS DE FISSION

Production ? Distribution ? Localisation ? Teneurs ?

Type de produit de fission	Nature chimique	Proportion des principaux PF	
Gaz	Kr	2.1	0.9
	Xe	13.7	12.3
	Cs	7.5	10.8
Volatils	I	0.4	1.1
	Te	1.1	1.7
	Ru	6.1	10.9
Métaux (Inclusions)	Pd	0.8	7.5
	Tc	3.2	3.1
	Rh	1.4	3.6
Mixte	Mo	12.9	11.6
	Ba	3.4	3.6
Oxydes insolubles (Inclusions)	Sr	1.9	0.7
	Zr	16.5	9.7
Oxydes solubles	Ce	6.7	5.6
	Y	2.5	0.9
	Nd	10.5	8.2
	Pr	3.0	2.7
Autres éléments mineurs	La	3.6	2.9
		3.2	2.1

Retraitement du combustible usagé / Stockage en couche géologique profonde

Problème de hiérarchisation du rôle des différentes phases présentes au sein du solide sur les mécanismes de dissolution

SYNTHESES

OBJECTIFS

- Identifier et localiser les produits de fission
- Incorporer ces produits de fission au sein des composés modèles à base de UO₂
- Déterminer les limites d'incorporation de ces produits de fission
- Identifier d'éventuelles nouvelles phases

Se rapprocher au plus près du combustible réel utilisé

Différentes synthèses envisagées :

- Structure fluorine
 - Insertion d'éléments divalents (Ba, Sr)
 - Insertion d'éléments monovalents (Cs, Rb)
 - Insertion d'éléments lanthanides (+III)
- Métaux aux joints de grain : Platinoïdes
- Structure pérovskite

VOIES DE SYNTHESE

OXALIQUE

$$x MY^{+} + 1-x N^{2+} + 2H_2C_2O_4 + 2H_2O + nH_2O \rightarrow M_xN_{1-x}(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O + 4H^{+}$$

HCl U^{IV} + M^{IV}Cl_x

Lavage (eau + éthanol) Filtration

Séchage à l'étuve T: 90° C

ρ ≥ 99 % m_{préparée} ≤ 1 g

T_{amb} excès en H₂C₂O₄

Précipitation quantitative

Obtention d'oxalate mixtes hydratés

Obtention de poudres micrométriques

Faible surface spécifique (< 10m²/g)

HYDROXYDE

$$x MY^{+} + 1-x N^{2+} + 4 NH_4OH \rightarrow M_xN_{1-x}(OH)_4 + v NH_4^{+}$$

HCl U^{IV} + M^{IV}Cl_x

Lavage (eau + éthanol) Filtration

Séchage sous vide T: 40° C

ρ ≥ 99 % m_{préparée} ≤ 1 g

T_{amb} excès en NH₄OH

Précipité + éthanol

Précipitation quantitative

Obtention d'hydroxydes mixtes

Obtention de poudres nanométriques

Forte surface spécifique (< 150m²/g)

Voie oxalique

10 % mol en Ln (+III)

U_{0,9}H_{0,1}Ln_{0,1}(C₂O₄)₂ · 2 H₂O

avec Ln = Y 7,4% ; La 13% ; Ce 25,6% ; Pr 12% ; Nd 42%

→ Intégration des lanthanides réussie

Voie hydroxyde

10 % m en Ln (+III)

U_{0,9}Ln_{0,1}(OH)₄

avec Ln = Y 0,074 ; La 0,13 ; Ce 0,256 ; Pr 0,12 ; Nd 0,42

→ Intégration des lanthanides réussie

PF Ln (+III) INSERES DANS LA MATRIxE UO₂

Éléments	Teneurs visées	Teneurs réelles
U	0,90	0,94
Ln (+III)	0,10	0,06
Y	0,074	0,050
La	0,13	0,11
Ce	0,256	0,326
Pr	0,12	0,03
Nd	0,42	0,49

10 % Ln (+III) (1000°C)

MISE EN FORME

Poudre calcinée à 1000° C → Pastillage uniaxial (250 MPa) → Pastille (5-8 mm de diamètre) → Traitement thermique (T_{max}: 1600°C Ar + 2% H₂) → Echantillon fritté

Obtention de pastilles denses de composés modèles de type UO_x représentant les différentes phases contenant les produits de fission

DISSOLUTION

Etude multiparamétrique selon l'équation de Lasaga :

$$R_L = k_0 \times e^{-E_a/RT} \times a_{H^+}^n \times g(I) \times \prod a_i^{n_i} \times f(\Delta_R G(\xi, T)) \times x(U)$$

Influence de la température, Influence du pH, O₂ dissout, Ecart à l'équilibre, Composition

Conditions dynamiques / **Conditions statiques**

Quantités (I) en solution (g)

$$N_L(i) = \frac{m_i}{f_i \times S}$$

Teneur massique en (i) dans le solide

$$R_L(i) = \frac{dN_L(i)}{dt} = \frac{1}{f_i \times S} \frac{dm_i}{dt}$$

R _L (U)	R _L (Th)	R _L (U)/R _L (Th)
(1,30 ± 0,05) 10 ⁻⁴	(2,20 ± 0,04) 10 ⁻⁴	5,90 ± 0,33
(0,2 ± 0,1) 10 ⁻⁴	(3,3 ± 0,1) 10 ⁻⁴	0,75 ± 0,06
(0,6 ± 1,0) 10 ⁻⁴	(0,9 ± 1,2) 10 ⁻⁴	0,87 ± 0,20
1,24 ± 0,06	1,43 ± 0,07	0,87 ± 0,07
5,28 ± 0,08	6,13 ± 0,76	0,91 ± 0,23
25,71 ± 1,15	27,07 ± 0,40	0,88 ± 0,06

R_L(i) ≈ R_L(j): Dissolution congruente
 R_L(i) ≠ R_L(j): Dissolution incongruente

OBJECTIFS

- Les mécanismes de dissolution
- La durabilité
- La microstructure
- Les propriétés d'usage

Connaître au mieux l'étape de dissolution pour un combustible donné