

Synthèse par voie humide de pastilles simulant le MOx irradié

M. Fulchiron, S. Szenknect, N. Dacheux

ICSM, Univ Montpellier, CNRS, CEA, ENSCM, Site de Marcoule, Bagnols-sur-Cèze, France

mathias.fulchiron@cea.fr

Le combustible nucléaire irradié peut être une source intéressante d'éléments platinoïde (ruthénium, rhodium et palladium), créés par fission nucléaire de ^{235}U et ^{239}Pu ¹. Ces éléments se regroupent, avec le molybdène et le technétium sous forme de précipités métalliques appelés particules ϵ . Leur fraction massique est d'environ 1,64 % dans l'UOx irradié et atteint une valeur de 1,97 % dans le MOx irradié². Selon l'IRSN³, la consommation d'UO₂ est d'environ 8 400 tonnes et celle de MOx, d'environ 120 tonnes chaque année en France, ce qui représente entre 42 et 85 tonnes de platinoïdes par an pouvant être valorisées. Afin de développer des méthodes de séparation de ces éléments, l'expérimentation sur des composés modèles moins radioactifs et plus facilement manipulables est un prérequis indispensable. Le présent travail décrit une méthode de synthèse de composés modèles de faible activité simulant certaines propriétés des MOx irradiés, appelés « SIMMOX ». Le plutonium y est remplacé par le thorium et les isotopes stables des produits de fission y sont incorporés dans le but d'étudier ensuite leur dissolution dans les conditions de retraitement des combustibles et la potentielle récupération des éléments platinoïde.

Le MOx MIMAS frais possède une structure hétérogène complexe (c.f. procédé MIMAS³). Trois phases principales ont été identifiées présentant des fractions massiques en Pu variables : les amas de PuO₂ (environ 20 %), les amas de UO₂ (environ 3 %) et la zone d'enrobage (environ 7,5 %). La densité relative des pastilles de MOx est de l'ordre de 95%². Dans le but de simuler le comportement de chacune de ces phases, des solutions solides de U_{1-x}Th_xO₂ de compositions différentes ont été préparées par coprécipitation de précurseurs hydroxydes⁴. Ces précurseurs ont ensuite été calcinés sous atmosphère réductrice, puis caractérisés par DRX, adsorption de N₂ (BET) et MEB. Le protocole de frittage de ces poudres a ensuite été optimisé afin d'obtenir soit des pastilles présentant une distribution homogène en thorium, soit des pastilles de composition hétérogène. Les SIMMOX obtenus ont été caractérisés par DRX, MEB et EDS dans le but d'identifier les phases formées, d'observer leur microstructure et de déterminer la distribution spatiale du thorium. Les densités obtenues avant et après frittage ont été déterminées par mesures géométriques et par pycnométrie He.

L'utilisation de précurseurs hydroxyde ainsi que l'optimisation du protocole de synthèse (ordre d'ajout cations-anions, températures de calcination et de frittage) ont permis d'obtenir des pastilles denses et de composition homogène. L'utilisation de différentes températures de calcination des poudres de U_{1-x}Th_xO₂ a permis de diminuer leur réactivité lors de l'étape de frittage et ainsi de préparer des échantillons hétérogènes.

Dans un second temps, ce protocole a été modifié afin d'introduire successivement différentes familles de produits de fission. Un panel de SIMMOX dont la composition se complexifie progressivement a ainsi été préparé en vue d'étudier leur cinétique de dissolution et d'évaluer le comportement des différents produits de fission au cours de la première étape du retraitement des combustibles.

- (1) Kleykamp, H. The Chemical State of the Fission Products in Oxide Fuels. *Journal of Nuclear Materials* **1985**, 131 (2–3), 221–246. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(85\)90460-X](https://doi.org/10.1016/0022-3115(85)90460-X).
- (2) *Le Combustible Nucléaire et Son État Physico-Chimique à La Sortie Des Réacteurs - P. Dehaudt - Direction Des Réacteurs Nucléaires - Département d'études Des Combustibles - CEA Grenoble - 2000.*
- (3) IRSN (Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire). <https://www.irs.fr/>.
- (4) Martinez, J.; Clavier, N.; Mesbah, A.; Audubert, F.; Le Goff, X. F.; Vigier, N.; Dacheux, N. An Original Precipitation Route toward the Preparation and the Sintering of Highly Reactive Uranium Cerium Dioxide Powders. *Journal of Nuclear Materials* **2015**, 462, 173–181. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.03.053>.