Impact de l'irradiation sur la durabilité chimique des composés modèles frittés UO_2, $U_{0,9}Th_{0,1}O_2$ et $U_{0,9}Nd_{0,1}O_2$.

Résumé pédagogique

Dans un contexte de dérèglement climatique, l'énergie nucléaire produit une électricité décarbonée qui compte pour plus de 70% du mix énergétique français. La France a fait le choix de recycler le combustible nucléaire usé en récupérant les matières valorisables, l'uranium et le plutonium. Cette thèse étudie la première étape du recyclage : la dissolution du combustible dans l'acide nitrique. Quatre paramètres sont étudiés : la température et la concentration en acide du milieu de dissolution, la composition chimique du combustible. Le dernier paramètre, clé dans cette étude, est l'endommagement du combustible par irradiation aux ions, qui permet de reproduire les modifications de la structure induites par les fragments de fission émis pendant la fission nucléaire.
Ce travail a montré que l'irradiation aux ions a un impact négligeable sur la vitesse de dissolution par rapport à l'incorporation d'éléments comme le thorium et le néodyme à la place de l'uranium dans le combustible nucléaire.

Summary

Amid rapid climate change, nuclear energy produces low-carbon electricity, accounting for more than 70% of the French energy mix. France has chosen to recycle spent nuclear fuel by recovering valuable materials, namely uranium and plutonium. This thesis investigates the first step of recycling: the dissolution of the fuel in a nitric acid medium. Four parameters are studied: the temperature and the acid concentration of the dissolution medium, the chemical composition of the fuel. The fourth and key parameter of this study is the fuel damage induced by ion irradiation, which reproduces the structural modifications caused by fission fragments emitted during nuclear fission.
This work has shown that ion irradiation has a negligible impact on the dissolution rate compared with the incorporation of elements such as thorium and neodymium in place of uranium in nuclear fuel.

Résumé scientifique

Dans le contexte de la chimie du cycle du combustible nucléaire et du recyclage des combustibles de type MOX, une étude multiparamétrique de l'étape de dissolution en milieu nitrique du combustible usé a été menée. Le combustible nucléaire usé, UOX ou MOX, possède une composition chimique et des propriétés microstructurales variées susceptibles d'influer sur le relâchement de l'uranium et du plutonium en solution. Pendant son passage au sein du réacteur, l'irradiation modifie considérablement la microstructure et la composition du combustible : les fragments de fission libérés lors de la fission, la désintégration alpha des actinides produits par captures neutroniques et le bombardement neutronique produisent un endommagement important de la structure cristalline. Selon la nature des processus d'interaction (collisions atomiques ou électroniques), il est possible de reproduire en laboratoire les effets de l'irradiation par l'utilisation de faisceaux d'ions accélérés. Des matériaux modèles frittés représentatifs du combustible nucléaire usé UOX et MOX, de UO2, $U_{1-x}Th_xO_2$ et $U_{1-x}Nd_xO_2$, ont été synthétisés et irradiés sous différents régimes d'endommagement (perte d'énergie nucléaire ou électronique) auprès des accélérateurs JANNuS-SCALP d'IJCLab et du GANIL à Caen, puis soumis à des tests de dissolution multiparamétriques afin d'identifier et de hiérarchiser les contributions des différents paramètres d'intérêt.

Les paramètres retenus pour cette étude sont la température et la concentration en acide nitrique du milieu de dissolution, le type d'endommagement nucléaire ou électronique induit par irradiation aux ions et l'incorporation d'éléments tétravalents (thorium) ou trivalents (néodyme) dans la matrice UO_2. À chaque étape du travail, la surface des échantillons a été caractérisée qualitativement (microscopie optique, AFM, interférométrie) et quantitativement (spectroscopie Raman) pour étudier l'impact de chaque irradiation sur la surface du combustible. Les cinétiques de dissolution sont obtenues en déterminant la masse de cations (uranium, thorium et néodyme) relâchée au cours du temps par ICP-AES.

Les cinétiques de dissolution ont confirmé que l'augmentation de la température et/ou de la concentration en acide nitrique du milieu de dissolution entraîne une augmentation de la vitesse de dissolution ainsi que des changements de mécanisme pour les trois systèmes considérés. La composition chimique des échantillons a également un fort impact sur leur durabilité chimique. L'incorporation d'éléments trivalents ainsi que celle, plus surprenante, d'éléments tétravalents, conduit à une augmentation de la vitesse de dissolution par rapport à celle du combustible UO2 de référence. Enfin, l'irradiation aux ions, quel que soit le régime d'endommagement, ne modifie pas significativement la vitesse de dissolution. Les déplacements atomiques, et plus largement l'endommagement par irradiation aux ions ont moins d'impact sur la durabilité chimique du combustible usé que la substitution de l'uranium par le thorium ou le néodyme. Ce résultat important est obtenu dans des conditions extrêmes d'irradiation, pour un endommagement des échantillons modèles plus important que celui du combustible usé réel.

Scientific abstract

Within the framework of nuclear fuel cycle chemistry and MOX fuel recycling, this work focuses on the nitric dissolution step of spent fuel using a multiparametric study. Spent nuclear fuel, whether UOX or MOX, has a chemical composition and microstructural properties that may affect the release of uranium and plutonium in solution. During its residence in the reactor, irradiation significantly alters the microstructure and composition of the fuel: fission fragments released during fission, alpha decay of actinides produced by neutron captures, and neutron bombardment induce major damage to the crystalline structure. Depending on the nature of the interaction processes (atomic collisions or electronic), it is possible to reproduce irradiation effects in the laboratory using accelerated ion beams. Sintered model materials, acting as surrogates of UOX and MOX spent fuels, UO_2, $U_{1-x}Th_xO_2$ and $U_{1-x}Nd_xO_2$, were synthesized and irradiated under different damage regimes (nuclear or electronic energy loss) at the JANNuS-SCALP accelerator (IJCLab) and GANIL in Caen, then subjected to multiparametric dissolution tests in order to identify and rank the contributions of the different parameters of interest.

The parameters considered in this study are the temperature and nitric acid concentration of the dissolution medium, the type of nuclear or electronic damage induced by ion irradiation, and the incorporation of tetravalent (thorium) or trivalent (neodymium) elements into the UO_2 matrix. At each stage, the surface of the samples was characterized qualitatively (optical microscopy, AFM, interferometry) and quantitatively (Raman spectroscopy) to assess the impact of each irradiation on the fuel surface. Dissolution kinetics were obtained by determining the mass of cations (uranium, thorium, and neodymium) released over time using ICP-AES.

The dissolution kinetics confirmed that increasing the temperature and/or nitric acid concentration of the dissolution medium leads to both an increase in dissolution rate and changes in the mechanism for the three systems studied. The chemical composition of the samples also has a strong impact on their chemical durability. The incorporation of trivalent elements, and more unexpectedly, tetravalent elements, resulted in higher dissolution rates than the reference UO_2 fuel. Finally, ion irradiation, regardless of the damage regime, does not significantly affect dissolution rates. Atomic displacements, and more generally ion irradiation-induced damage, have less impact on the chemical durability of spent fuel than the substitution of uranium by thorium or neodymium. This important result was obtained under extreme irradiation conditions, corresponding to damage in the model samples greater than that observed in actual spent fuel.