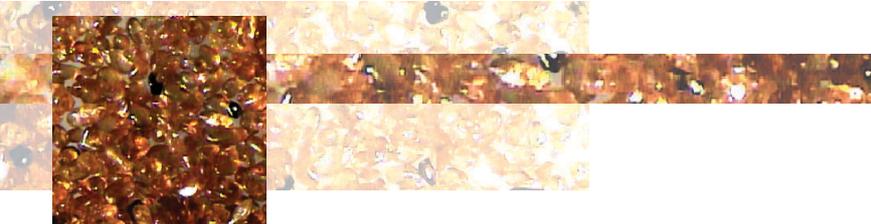




Les recherches sur l'axe 1

1. La transmutation	12
1.1 - Les réacteurs hybrides	13
1.1.1 - L'accélérateur	
1.1.2 - Les matériaux de la cible de spallation	
1.1.3 - La cible de spallation et le projet Megapie	
1.1.4 - La physique des réacteurs sous-critiques	
1.2 - Les cibles de transmutation	17
1.3 - Conclusion	18
2. Acquisition de données nucléaires	18
2.1 - La spallation	18
2.2 - La capture et la fission	19
2.3 - Conclusion	20
3. Les systèmes et scénarios	20
3.1 - Les systèmes hybrides pour la transmutation	21
3.2 - Les filières à sels fondus	21
3.2.1 - La physique du cœur	
3.2.2 - Le contrôle et le retraitement du sel	
3.2.3 - Les systèmes et scénarios de déploiement	
3.3 - Conclusion	23
4. Séparation et physico-chimie en solution homogène	23
4.1 - Les solutions de l'extraction hydrométallurgique	24
4.2 - Les sels et métaux fondus (haute température)	24
4.3 - Les sels liquides à température ambiante	25
4.4 - Les milieux supercritiques	26
4.5 - La modélisation théorique	26
4.5.1 - Chimie quantique	
4.5.2 - Modélisation moléculaire	
4.6 - Conclusion	27
5. Le conditionnement spécifique	27
5.1 - Le conditionnement spécifique des actinides mineurs	28
5.1.1 - Synthèse et frittage	
5.1.2 - Comportement à long terme	
5.2 - Les actions transverses	32
5.2.1 - Caractérisations structurales	
5.2.2 - Lixiviation et gels	
5.2.3 - Irradiations externes	
5.2.4 - Radiolyse aux interfaces	
5.3 - Conclusion	33



Le CNRS et les Universités possèdent peu de laboratoires « chauds » et pas de réacteur. Ils ont donc abordé les problématiques de l'axe 1 par des questions de science fondamentale (par exemple, acquisition de données nucléaires de base en physique ou de données de physico-chimie structurale) qui sont de leur domaine de compétence.

En chimie, les travaux sur la séparation poussée (par voie aqueuse) effectués au CEA étaient déjà bien avancés lors de la création des GdR et les contributions du CNRS dans ce domaine, souvent dans le cadre des PCRD européens, se sont donc focalisées sur la modélisation moléculaire des processus d'extraction liquide-liquide. Par contre, des travaux expérimentaux de spéciation, visant à décrire avec précision l'environnement des radionucléides en solution, ont été réalisés, faisant un large usage des méthodes physico-chimiques les plus avancées, en particulier le rayonnement synchrotron.

En cas de séparation des éléments (actinides mineurs et produits de fission à vie longue), un éventuel conditionnement spécifique devait être étudié. Une méthode rigoureuse d'évaluation des matrices proposées pour y stocker les actinides mineurs a permis de réduire à quatre le nombre des choix éventuels. En se fixant des critères de qualité très contraignants (de deux ordres de grandeur plus sévères que ceux des verres nucléaires produits actuellement), des matrices aux propriétés de confinement (en particulier leurs vitesses d'altération) du plus haut intérêt ont pu être proposées.

Le CNRS s'est impliqué dans la physique des réacteurs. Les réacteurs hybrides offraient plusieurs domaines d'étude où exercer ses compétences : acquisition de données nucléaires de base, physique de la spallation, accélérateurs. La réalisation d'une source externe pour un réacteur sous-critique était immédiatement à portée de ses équipes techniques et le réacteur maquette Masurca du CEA offrait un vaste champ d'expériences. La conception d'un accélérateur de grande taille, convenant à un système hybride industriel, a été le fruit d'une collaboration DSM/CEA et IN2P3/CNRS déjà bien établie. Le CNRS a aussi participé à la collaboration Megapie, dont il a conçu et réalisé la première irradiation préparatoire (Lisor). Quant aux réacteurs à sels fondus, ils ont suscité des collaborations étroites entre ses physiciens et ses chimistes, sur plusieurs thèmes : pyrochimie (séparation en milieux sels fondus), retraitement rapide (procédés) enfin gestion d'un réacteur particulier de la filière thorium-uranium 233, très

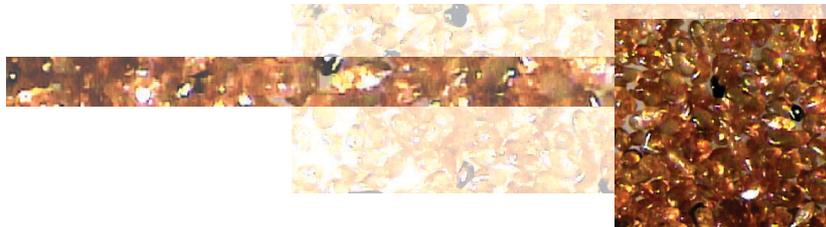
attractant pour sa régénération du combustible, sa faible production de déchets et ses potentialités vis-à-vis de la transmutation.

Ces activités ont rapproché des communautés scientifiques très diverses (réacteurs, données nucléaires, matériaux et chimie), tant à l'intérieur du CNRS qu'entre les organismes. Par exemple, pour ces travaux, le CEA a ouvert ses laboratoires « chauds » aux chercheurs du CNRS. On mesure ainsi à quel point des équipes différentes, avec des méthodes de travail et une histoire différentes ont enrichi leurs thèmes et on ne peut que souhaiter que ces collaborations se poursuivent et s'intensifient.

1. La transmutation

La transmutation d'un élément (ou d'un isotope) en quantité pondérable demande un flux de neutrons tellement élevé qu'on ne le trouve que dans un réacteur nucléaire. Cependant, introduire dans le cœur d'un réacteur fonctionnant en mode *critique* des combustibles différents de ceux pour lesquels il a été conçu peut avoir des conséquences intolérables sur son pilotage et sa sûreté : c'est une des raisons pour lesquelles le concept de système hybride a été proposé, des proportions importantes d'actinides mineurs (pouvant atteindre jusqu'à 50 % des noyaux fissiles dans le cœur) pouvant y être transmutées. Dans ce type de système, le cœur est assemblé de façon à rester constamment *sous-critique* : c'est l'apport de neutrons supplémentaires par une source externe qui assure le maintien de la réaction en chaîne de fission et pilote la puissance du réacteur. Cette source doit être suffisamment intense pour délivrer le flux de neutrons requis pour la transmutation. Or, seul le processus nucléaire de *spallation* peut aujourd'hui satisfaire cette condition, la spallation étant la production de neutrons (et de protons) induite par l'interaction entre un faisceau intense de nucléons (neutrons ou protons) et de noyaux cibles. La source externe de neutrons des réacteurs hybrides doit donc être constituée d'un accélérateur de protons frappant une cible épaisse de spallation dans laquelle ces protons produisent des neutrons.

Afin de disposer de données suffisantes pour concevoir un réacteur hybride et évaluer les transmutations qui peuvent s'y réaliser, de nombreuses études ont été menées par des équipes du CNRS, en collaboration avec le CEA (DSM et DEN) et dans les projets européens des 4^e, 5^e et 6^e PCRD.



1.1. Les réacteurs hybrides

1.1.1. L'accélérateur

L'accélérateur de protons est un composant essentiel des réacteurs hybrides, car son faisceau fournit, en frappant une cible de spallation, les neutrons qui entretiennent la fission dans le cœur sous-critique. Ceci impose à ce faisceau de protons d'être continuellement stable et de haute intensité. La fiabilité demandée à l'accélérateur est donc bien supérieure à celle d'accélérateurs existants (construits, il est vrai, il y a plus de trente ans) : ainsi, le cahier des charges n'autorise, sur une année, que 5 interruptions du faisceau durant plus d'une seconde.

Les travaux de conception et de réalisation de l'accélérateur ont été produits dans le cadre d'une collaboration CNRS/IN2P3 - CEA/DSM et dans celui des projets européens PDS - XADS puis Eurotrans, dans lesquels le CNRS coordonne le groupe de travail accélérateur.

Les études ont d'abord porté sur le choix du type d'accélérateur : cyclotron ou accélérateur linéaire. Ce dernier a été retenu pour sa modularité, sa fiabilité, sa souplesse de fonctionnement et ses potentialités, notamment en termes d'intensité.

L'injecteur de protons de haute intensité (Iphi) comporte une source d'ions (Silhi), un quadripôle radiofréquence (RFQ) amenant le faisceau de protons à une énergie de quelques MeV et un ensemble de diagnostics de ce faisceau. D'ores et déjà, la source d'ions, élément le plus critique, fonctionne de manière satisfaisante en délivrant couramment un faisceau d'intensité 100 mA et d'énergie 100 keV, tandis que les essais du RFQ, auxquels collabore le Cern où il est en cours de fabrication, sont programmés pour 2006.

Le critère de fiabilité mentionné plus haut est si sévère qu'il détermine totalement le schéma de la machine.

Il implique notamment la redondance : on envisage de doubler l'injecteur de l'accélérateur pour parer à une panne éventuelle. En conséquence, afin de minimiser son coût, l'injecteur doit être aussi court que possible, ce qui accroît la difficulté de conception de l'accélérateur.

Au-delà de l'injecteur, de nouvelles cavités supraconductrices, dont les caractéristiques dépassent largement celles qui sont demandées, et pouvant accélérer des protons même relativement lents, ont maintenant été

développées. Elles apportent une solution simple au problème de la fiabilité sur cette partie de l'accélérateur. Leurs performances sont en effet suffisamment bonnes pour que deux cavités, encadrant une troisième éventuellement en défaut, puissent prendre en charge le transfert d'énergie que la cavité défaillante aurait dû assurer. L'étude de fiabilité est ainsi ramenée à la conception d'un ensemble modulaire de cavités, travaillant loin de leurs limites de fonctionnement et compensant en ligne des défaillances locales.

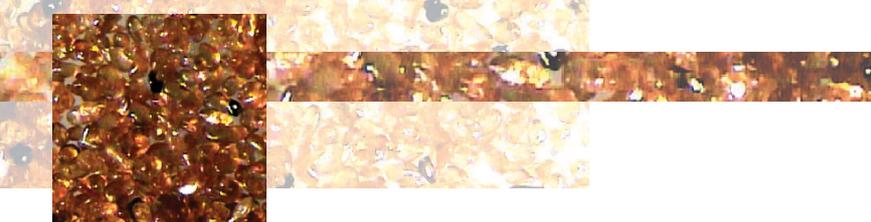
L'intérêt de tout ce travail dépasse d'ailleurs de loin l'alimentation d'un système sous-critique et intéresse aussi bien la physique nucléaire (production de noyaux très loin de la stabilité) et la physique des particules (performances du LHC, faisceaux de neutrinos ou de muons) que la physique des neutrons (sources de spallation).

1.1.2. Les matériaux de la cible de spallation

Pour fournir le nombre de neutrons requis, la cible de spallation située au centre du massif sous-critique doit être constituée d'un métal lourd et pouvoir supporter la puissance de plusieurs mégawatts du faisceau de protons. Quitte à utiliser des échangeurs de chaleur pour évacuer la chaleur déposée, l'utilisation d'une cible liquide paraît préférable à celle d'une cible solide, plus difficile à refroidir et que l'impact du faisceau pourrait pulvériser. Les travaux ont essentiellement porté sur la nature et les propriétés du métal liquide qui va réaliser la cible de spallation, et celles des matériaux de son conteneur.

Le choix du métal liquide est déterminé par ses propriétés neutroniques et thermodynamiques, mais aussi par le fait que sa circulation ne doit pas induire sur son conteneur d'effets de fatigue-corrosion ou de fragilisation, sous les contraintes thermomécaniques subies lors de la mise en ou hors service de la cible et sous les fluctuations d'intensité du faisceau. L'alliage plomb-bismuth, de composition eutectique (55 % Bi, température de fusion $\sim 127^\circ\text{C}$), a été choisi. Le choix du matériau du conteneur a été orienté par les connaissances acquises sur les matériaux de structure et les expériences effectuées en laboratoire ou en réacteur (par exemple dans Phenix), vers une nuance d'acier martensitique à teneur en chrome ne dépassant pas 9 % (grade T91), à la fois dure, ductile et résistant à l'irradiation.

Pour accroître la durée de vie de la cible, il est impératif de limiter la corrosion du conteneur et les



dommages associés. La teneur en oxygène dissous du métal liquide joue un rôle déterminant dans la tenue des aciers, grâce à la formation d'un film d'oxyde, protecteur tant qu'il n'est pas trop épais. Bien que très faible, la limite de solubilité de l'oxygène dans le métal liquide varie de plusieurs ordres de grandeur entre 250 et 750 °C, alors que l'acier proposé est à la fois très oxydable et corrodable. Un dispositif et un protocole rigoureux de contrôle de la teneur en oxygène dissous, fiables sur toute la gamme de température indiquée, devaient donc impérativement être recherchés. Il faut en effet éviter, en cas de fluctuation de la température de fonctionnement, soit la formation d'oxydes dans le bain liquide et le bouchage de canalisations, soit au contraire des corrosions locales de l'acier du conteneur pouvant détruire sa structure si celle-ci est soumise à des contraintes mécaniques trop fortes.

Le CNRS a développé un système (sonde-pompe à base de zircone yttrée) de mesure absolue de la très faible concentration de l'oxygène dans le métal liquide, sachant que sa solubilité varie entre 10^{-2} appm (atomic parts per million) à 200 °C et ≈ 300 appm à 550 °C. Ce dispositif de laboratoire a permis de calibrer la sonde à oxygène à référence interne, réalisée au CEA et qui sera utilisable dans une installation de grande taille.

À ce contrôle physico-chimique du bain métallique, il fallait ajouter des prédictions thermodynamiques sur la nature chimique et la (méta)stabilité des produits de corrosion susceptibles de se former à l'interface acier/métal liquide : une étude des diagrammes d'équilibre des phases (Fe-Cr-Pb-Bi-O), sur la gamme des possibles températures et teneurs en oxygène de la cible, a été entreprise. La présence du mercure, résidu de spallation, a été prise en compte. Le CNRS a apporté sa contribution en déterminant les phases présentes à l'interface. La thermodynamique sait prévoir la grande majorité des phases susceptibles d'être créées dans le liquide en présence des (nombreux) produits de corrosion et de spallation. En s'appuyant sur ces prévisions, et en contrôlant la teneur en oxygène dans le liquide, il est possible de garantir que la surface de l'acier sera protégée par une couche d'oxyde passivante, prévenant toute fragilisation prématurée de l'acier de structure.

Enfin, la fragilisation due aux métaux liquides est prise en compte, notamment au sein du projet Eurotrans du 6^e PCRD. Ce phénomène, mal compris, a mobilisé sur les questions fondamentales suivantes : y a-t-il un risque de fragilisation de l'acier T91 dû au métal liquide ? quelles sont les conditions nécessaires à

la rupture prématurée de parois en acier T91 ? *A contrario*, comment se prémunir contre cet effet d'endommagement catastrophique ? L'utilisation combinée de techniques d'analyse de surface (ultravide) et de mécanique a permis de montrer que l'intégrité de toute structure métallique en acier T91, bien qu'intrinsèquement fragilisée par le plomb-bismuth et d'autres métaux lourds « mouillants », pouvait être garantie pourvu que le métal soit protégé par l'auto-guérison d'une barrière d'oxyde. On s'appuie à ce jour sur ces prévisions pour garantir de bonnes conditions de fonctionnement. Ces résultats sont à compléter en prenant aussi en compte l'irradiation du matériau.

1.1.3. La cible de spallation et le projet Megapie

Le choix d'une cible liquide semble imposer d'isoler la vapeur du liquide, par une fenêtre métallique suffisamment mince pour ne pas trop ralentir les protons, du vide de l'accélérateur. La tenue d'une telle fenêtre à l'irradiation du faisceau est évidemment critique pour la durée de vie de la cible, ce qui conduit à limiter (par balayage du faisceau sur la fenêtre) la puissance surfacique déposée. On craint aussi la corrosion et l'usure de la fenêtre par le métal liquide circulant à son contact. C'est pourquoi un schéma de cible liquide sans fenêtre fait aussi l'objet de travaux au SCK-CEN de Mol (Belgique).

L'expérience Megapie a pour objectif d'installer, et de tester en 2006, dans l'installation SIN-Q du Paul Scherrer Institut (PSI) à Villigen (Suisse), un prototype de cible liquide au plomb-bismuth, comportant une fenêtre et soumis à un faisceau de protons dont la puissance maximale atteint 1 MW. La compatibilité de ce prototype avec l'installation SIN-Q actuelle impose des contraintes d'encombrement et de sûreté particulièrement sévères. La fenêtre qui sera testée est en acier martensitique de 1,5 mm d'épaisseur. La puissance dissipée par le faisceau dans la cible liquide sera de 0,7 MW (soit 0,28 MW dans la fenêtre). Les gaz produits dans la cible seront extraits en ligne.

La conception de la cible de l'expérience Megapie a été assurée, sous la responsabilité du CNRS, par le CNRS, le CEA et IPUL (Riga). Le projet a bénéficié du retour d'expérience des projets européens (Spire, Tecla et Megapie-Test) du 5^e PCRD sur les matériaux. Le CNRS a participé aux calculs de neutronique, qui ont permis de définir les caractéristiques de la cible (géométrie et matériaux du conteneur), et aux simulations de

référence, déterminantes pour son dossier de sûreté. Enfin, il a eu en charge le suivi de sa réalisation : la cible a été livrée début juin 2005.

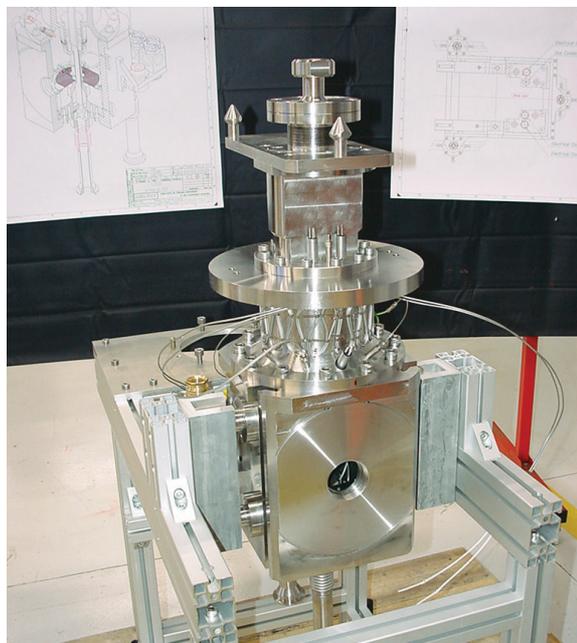


Figure 1.1 : Une « section test » de Lisor contenant les échantillons à irradier. © CNRS

La démarche de sûreté étant itérative, l'expérience Megapie devra intégrer le retour d'expérience de l'expérience Lisor, qui a précédé Megapie au SIN-Q.

Lisor a été réalisée, avec le CNRS comme maître d'œuvre, afin de tester la dégradation des propriétés mécaniques de la fenêtre, qui est la principale inconnue concernant la cible, et de valider le choix de l'acier. Plusieurs éprouvettes de T91 ont été soumises à différentes sollicitations mécaniques, alors qu'elles étaient irradiées par des protons de 72 MeV et au contact du plomb-bismuth liquide circulant. À cette énergie, le taux de dommages et la production de gaz sont de l'ordre de ceux attendus dans l'expérience Megapie.

N° d'irradiation	Courant I_p [μ A]	Durée d'irradiation [h]	T_{max} fenêtre [$^{\circ}$ C]	Contrainte (mécanique + thermique) [MPa]
1	45	36	> 700	200 ± 120
2	15	264	325	200 ± 10
3	30	130	350	200 ± 20
4	28	724	450	200 ± 20

Tableau 1.1 : Paramètres des quatre expériences d'irradiation de Lisor.

L'expérience était facilitée par une radioactivité induite largement inférieure à celle de Megapie, mais la densité de puissance déposée était comparable, de l'ordre de 400 W/cm^2 . Une boucle de plomb-bismuth liquide, équipée d'une « section test » (figure 1.1) développée au CNRS, était donc installée au PSI pour irradier ces échantillons. Quatre sections tests ont été irradiées depuis 2002 (tableau 1.1).

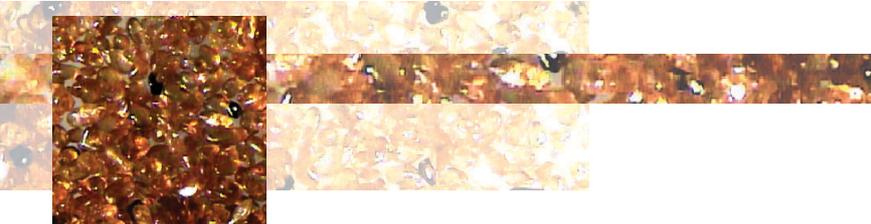
Ces irradiations ont fait apparaître la difficulté de mise en œuvre d'une boucle de métal liquide sous faisceau, mais les échantillons irradiés ont été parfaitement exploitables. La surface des trois premières éprouvettes testées n'a pas été mouillée par le Pb-Bi et un début d'oxydation a été observé. En conséquence, la fenêtre de Megapie ne devrait pas être mouillée en début d'irradiation, ce qui assurera un meilleur contact entre l'acier et le métal liquide et réduira ainsi le risque de fragilisation. De plus, l'irradiation devrait contribuer à la création d'une couche d'oxyde, essentielle pour protéger la surface de la fenêtre en T91. D'autres analyses sont en cours, plus particulièrement sur le dernier échantillon qui, contrairement aux autres, était fortement mouillé par le Pb-Bi après 30 jours d'irradiation et dans lequel les dommages atteignaient 1 dpa.

L'ensemble de la R&D et les premiers résultats de Lisor permettent d'ores et déjà d'estimer la durée de vie de la fenêtre de Megapie à 20 semaines au minimum.

Dans la démarche de conception d'un ADS de transmutation, le projet Megapie constitue actuellement la référence pour les cibles de spallation avec fenêtre. Sa mise en place a fourni des réponses pertinentes aux questions posées par la conception et la construction (avec assurance-qualité) de la cible et de ses systèmes auxiliaires, questions qui se rapportent aux tests hors faisceau, à la démarche d'autorisation et de sûreté et à l'irradiation proprement dite. Ses résultats, complétés par l'analyse post-irradiation, la réalisation du démantèlement et la gestion des déchets seront exploitables pour de futurs développements de cibles de spallation, ainsi que dans le domaine de la qualification et de la validation expérimentale des codes de mécanique des fluides.

La cible Megapie et ses systèmes auxiliaires seront testés hors faisceau en 2005 afin de s'assurer de leur bon fonctionnement. L'irradiation est prévue au printemps 2006. Elle sera suivie, jusqu'en 2008, d'une phase d'analyse post irradiation qui apportera d'autres résultats importants, notamment sur la métallurgie des matériaux de structure et le vieillissement des composants.





1.1.4. La physique des réacteurs sous-critiques

La définition (élaboration du dossier de sûreté) et le fonctionnement d'un système hybride de taille industrielle, dédié à l'incinération d'actinides mineurs, nécessitent une connaissance précise et constante du comportement neutronique du milieu sous-critique.

Une expérience exploratoire au Cern (Feat), à laquelle participait le CNRS, a permis de valider la notion d'amplification d'énergie dans un massif sous-critique (en mesurant le rapport de l'énergie produite par fission à celle consommée par la création des neutrons de spallation).

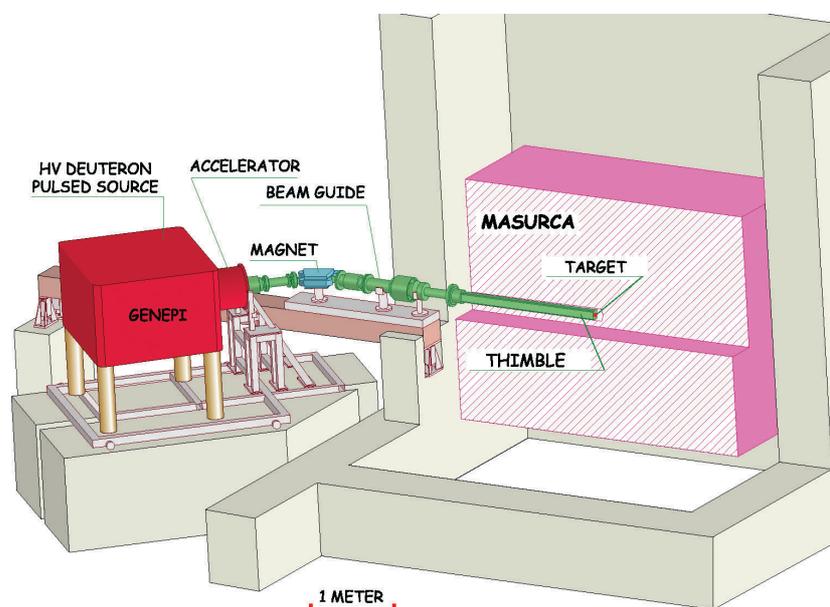


Figure 1.2 : Représentation schématique du dispositif expérimental Muse. © CEA

Ensuite, le programme expérimental Muse (Multiplication d'une source externe) a été mis en œuvre. Il a utilisé le réacteur Masurca du CEA, de faible puissance (< 5 kW), avec des assemblages de combustible MOX et du sodium, donc à spectre rapide des neutrons. Il a porté sur l'étude de la neutronique résultant du couplage (figure 1.2) d'une source de neutrons bien connue (essentiellement monocinétique, donc bien plus simple qu'une source de spallation) à un milieu multiplicateur de neutrons (le réacteur). La première phase du programme a permis au CNRS, en liaison avec le CEA, de maîtriser l'environnement « réacteur » et de constituer le cahier des charges de cette source. La seconde phase (4 ans) a été menée dans un cadre international (15 organismes de 12 pays différents). Le CNRS a conçu, construit et implanté Genepi,

le générateur de neutrons pulsé intense. Celui-ci est un accélérateur d'ions deutérium, dont le faisceau bombarde une cible de tritium placée au centre du réacteur et produit plusieurs millions de neutrons de 14 MeV par impulsion. L'originalité et l'intérêt de cette source est de générer (à une fréquence réglable entre 10 Hz et 4 kHz) des *impulsions* intenses et très courtes (moins d'1 μ s) de neutrons, qui permettent de définir avec précision l'instant initial du phénomène de multiplication dans le réacteur. En ajoutant cette dimension temporelle aux grandeurs mesurables dans un réacteur, un tel instrument permet de caractériser en détail la dynamique du milieu sous-critique.

L'un des objectifs du programme a été la recherche de méthodes expérimentales convenant à la mesure en ligne de la réactivité d'une configuration sous-critique du cœur, sans qu'il soit nécessaire, pour la calibrer, de revenir à une configuration critique, comme le font les méthodes classiques. Trois configurations (de sous-criticités égales à - 500, - 3 000 et - 5 000 pcm, ou « pour cent mille », unité de mesure de la réactivité du cœur) ont été réalisées en modifiant la géométrie du cœur, et une quatrième (à - 4 000 pcm) en substituant du plomb au sodium d'une zone centrale, pour caractériser l'impact de la cible de spallation envisagée pour les réacteurs hybrides. Ces configurations ont été caractérisées par leurs distributions spatiales du flux de neutrons (mesures *statiques*). Trois méthodes de mesures *dynamiques* de la réactivité ont ensuite été mises en œuvre. Les méthodes dites « de source pulsée » (PNS) mesurent la réponse temporelle du massif à une impulsion de neutrons et en extraient la grandeur recherchée, *via* différents modèles. Les méthodes dites « de variation de source » mesurent le flux de neutrons, d'abord dans un état stable du réacteur, puis après avoir retiré rapidement la source, et elles extraient, de la comparaison de ces deux flux, le rapport de la réactivité à la fraction de neutrons retardés. Enfin, les méthodes dites « de bruit » étudient les fluctuations des populations de neutrons dans le réacteur : divers modèles permettent aussi d'en déduire la réactivité.

L'équipe CNRS a utilisé de manière originale les mesures PNS et la distribution complète des temps de génération des neutrons, depuis ceux qui induisent une fission immédiatement après leur naissance, jusqu'à ceux qui survivent jusqu'au réflecteur, y sont ralentis et reviennent faire une fission dans le cœur. Elle a ainsi exploité tout le spectre temporel du flux de neutrons et pu corréler sa dérivée temporelle à la réactivité

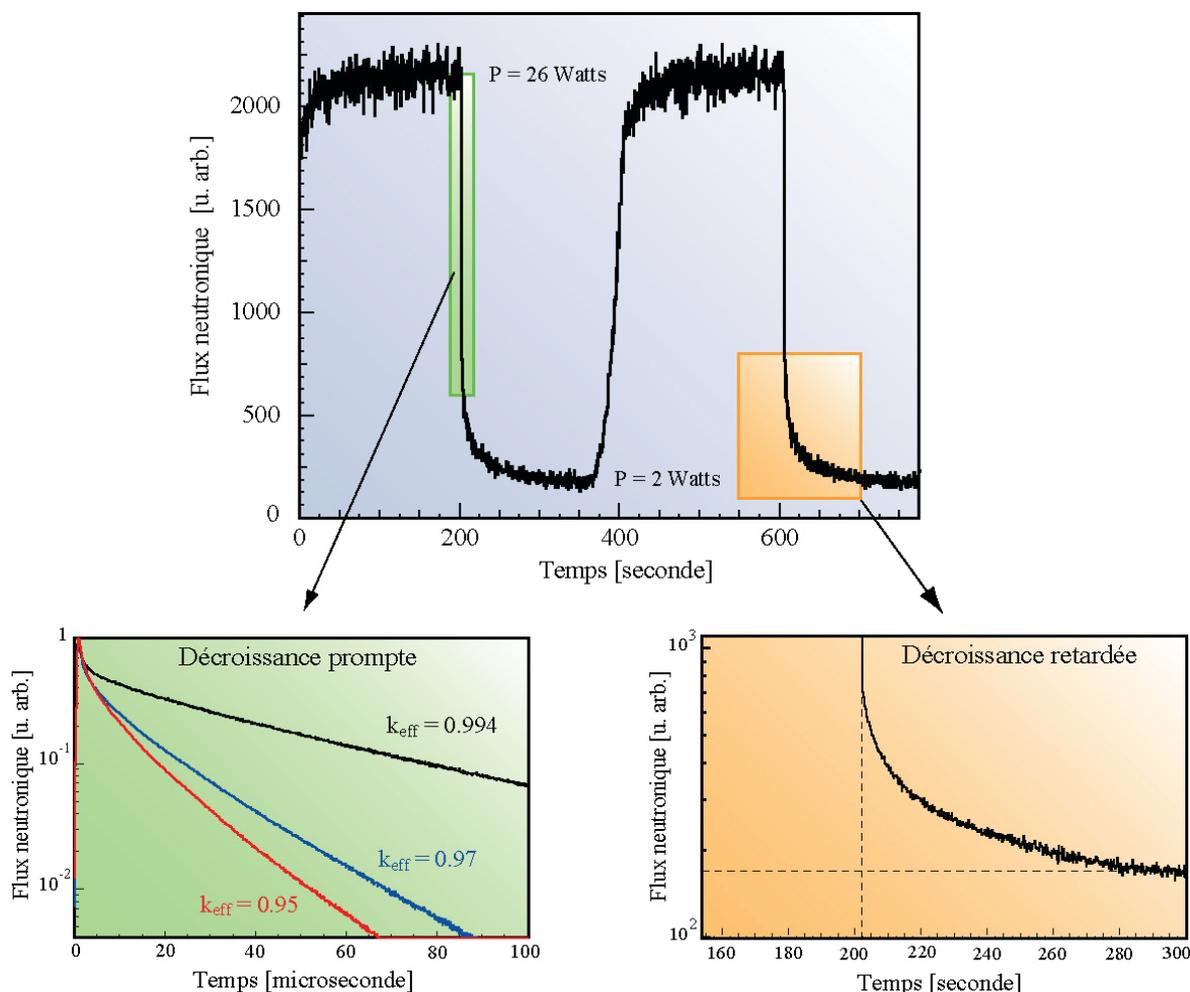
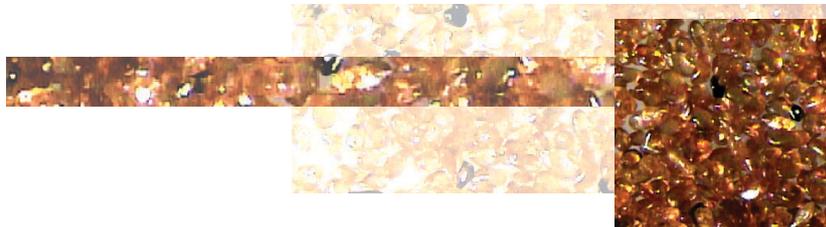


Figure 1.3 : Variation du taux de comptage d'une chambre à fission (et donc de la puissance du réacteur) avec la variation temporelle de l'intensité de la source (ici, un facteur proche de 13). © CNRS

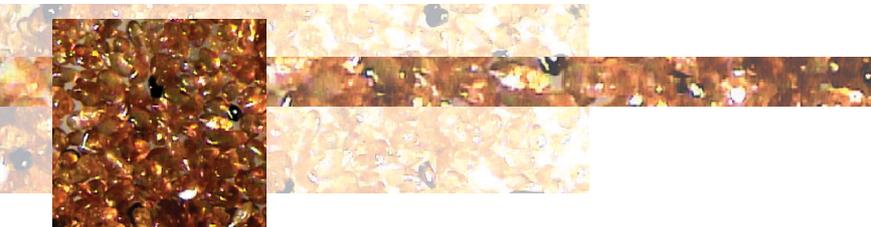
« prompt » du réacteur. Elle a également étendu la méthode « de variation de source » à l'étude des propriétés de celle-ci. Comme le montre la *figure 1.3*, la puissance du réacteur est pilotée par l'intensité (ici la fréquence) de la source externe. À l'échelle de temps des neutrons retardés, les deux niveaux de source peuvent être considérés comme continus et le rapport des réactivités est déduit de la fraction de neutrons retardés. Ce résultat, combiné aux précédents, donne la valeur absolue de la réactivité. Une troisième contribution a été apportée par des mesures de spectrométrie de neutrons en réacteur, qui ont validé des simulations neutroniques.

Les méthodes dynamiques explorées ne permettent pas encore de proposer une mesure « en ligne » de la réactivité, directement lisible pendant l'exploitation du réacteur, qui est réclamée par les autorités de sûreté, mais d'importants progrès ont déjà été obtenus.

1.2. Les cibles de transmutation

Dans l'optique d'une transmutation en mode hétérogène, il est nécessaire de connaître le comportement sous irradiation (à forte dose) des matrices susceptibles de constituer les cibles contenant les éléments à transmuter.

L'étude a porté sur deux matrices potentielles, le spinelle MgAl_2O_4 et la zircone cubique stabilisée à l'yttrium, pour deux éléments, le césium et l'iode, en raison de la très longue durée de vie des produits de fission ^{135}Cs (2,3 Ma) et ^{129}I (16 Ma). Elle a montré que la migration d'atomes étrangers (hétéroatomes) et leur relâchement dépendent de leur concentration atomique dans ces matrices. En particulier, brusquement, au-dessus d'un seuil de 1 à 2% d'hétéroatomes par atome, l'une ou l'autre matrice relâche aussi bien Cs que I. Dans la zircone, ce relâchement ne modifie pas la structure de la matrice, alors que dans le spinelle, il se produit par exfoliation de la surface des cristaux.



Ainsi, le spinelle fortement dopé présente une résistance mécanique moindre que celle de la zircone. Pour les deux matériaux, le relâchement de produits de fission est encore accru par les défauts induits par irradiation (une situation qui serait celle du stockage et *a fortiori* de la transmutation).

Pour une application à la transmutation des actinides, ces études indiquent qu'à température ambiante la zircone stabilisée est relativement stable, à température ambiante, sous irradiation : le taux de désordre maximum n'y est jamais atteint, même aux plus hautes fluences. Par contre, le comportement du spinelle est moins favorable : à basse énergie d'irradiation, le taux de désordre créé par l'irradiation est maximum dès qu'un désordre de 10 dpa est atteint. Ces résultats montrent que la zircone et le spinelle ont la capacité de confiner les produits de fission jusqu'à des températures élevées (au-delà de 1 000 °C), à condition que leur concentration ne dépasse pas quelques % atomiques. Au cours de l'irradiation, la production de défauts accélère le relâchement des produits de fission. Ces données sont importantes pour le choix des matrices de transmutation, puisque les réactions de fission se produisant dans les réacteurs génèrent de grandes quantités d'éléments radioactifs.

1.3. Conclusion

Les études sur la transmutation, en liaison avec le CEA, ont porté sur la validation des composants essentiels d'un ADS, dont la complexité est due à l'association de plusieurs dispositifs délicats : un accélérateur de puissance élevée, une cible de spallation soumise à des contraintes mécaniques sévères et un réacteur sous-critique pouvant contenir des cibles de transmutation. Sur chacun de ces points, la contribution du CNRS a été importante, aussi bien au niveau de la réalisation technique que de l'analyse. Les résultats à venir de l'expérience Megapie seront essentiels pour l'évaluation technico-économique d'un démonstrateur de transmutation, évaluation qui pourra mener à sa construction.

2. Acquisition de données nucléaires

Les études portant d'une part sur la transmutation d'actinides mineurs en spectre neutronique rapide, et d'autre part sur les systèmes du futur, en

particulier la filière thorium peu explorée et pas exploitée, se sont heurtées à un déficit de données nucléaires de base.

La mesure de ces données, appelées sections efficaces, et qui donnent la probabilité qu'une réaction nucléaire ait lieu, est en effet clairement du ressort de la recherche académique, mais elle avait été pratiquement abandonnée par les chercheurs en physique nucléaire qui en ont compris les aspects fondamentaux. Or, la précision à laquelle nombre de sections efficaces étaient connues s'est révélée insuffisante pour les applications nécessaires à la transmutation des actinides mineurs. Il était donc indispensable que ces sections efficaces soient mesurées, rassemblées et évaluées, pour des réactions induites par neutrons et par protons sur les noyaux des éléments constituant les combustibles et la structure des réacteurs, aussi bien que sur les matériaux de la cible de spallation.

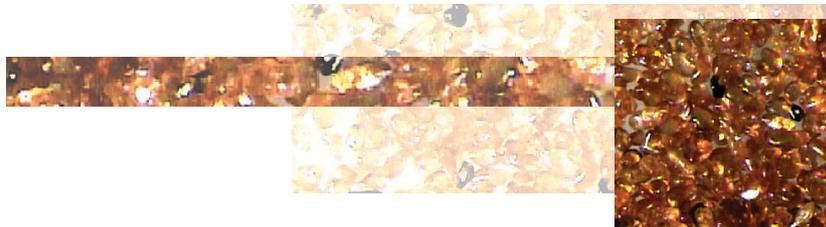
De nouvelles campagnes de mesures ont donc été lancées, avant que les accélérateurs de protons existant en Europe ne disparaissent. Elles ont poursuivi un double but : enrichir les bases de données et accroître les capacités de prédiction des codes de calcul utilisés pour la simulation des réacteurs. Un premier programme de mesures a porté sur les réactions de spallation de quelques noyaux d'intérêt (Fe, Pb, U) soumis à un faisceau intense de protons à toute énergie incidente entre 0 et 2 GeV, et un second s'est intéressé aux sections efficaces, mal connues, de fission et de capture induites par les neutrons sur des actinides.

2.1. La spallation

L'interaction entre un nucléon (neutron ou proton) de haute énergie et un noyau-cible est décrite par un processus, dit de *spallation*, à deux étapes. Au cours de la première, rapide, le proton incident transfère, par chocs successifs, son énergie à quelques nucléons du noyau choqué qui acquiert une énergie d'excitation élevée. Au cours de la seconde, plus lente, ce noyau se désexcite en « évaporant » plusieurs neutrons et éventuellement quelques particules chargées (isotopes de l'hydrogène et de l'hélium), laissant un ou plusieurs *résidus* de spallation. Les nucléons rapides éjectés dans la collision interagissent de façon identique avec les noyaux environnants.

Quatre séries d'expériences ont été réalisées en collaboration avec la DSM et la DAM du CEA.

La première s'est déroulée auprès de l'accélérateur français Saturne II. La probabilité d'émission de



neutrons, suivant leur énergie et leur angle d'émission, par des cibles de plomb (la cible de spallation du réacteur hybride), de fer (l'acier des matériaux de structure du réacteur) et d'uranium (le combustible du réacteur) a été mesurée à un nombre suffisant d'énergies incidentes des protons pour qu'il soit possible de prédire ces mêmes grandeurs dans toute situation pertinente.

Une collaboration CNRS - Université de Berlin a mesuré la production intégrale des neutrons par des cibles épaisses d'éléments lourds. Elle a montré que son taux est optimal à une énergie des protons incidents de l'ordre de 1 GeV : l'interaction d'un proton et d'un noyau de plomb produit alors environ 25 neutrons.

La troisième série d'expériences, réalisée au GSI-Darmstadt par une large collaboration internationale, a permis de déterminer la nature et la quantité des noyaux résiduels lourds laissés par le processus de spallation. Cette mesure était indispensable pour savoir dans quelle proportion le processus s'accompagne de l'émission de produits radiotoxiques, ou dont l'effet peut être désastreux sur les matériaux de structure de la cible de spallation ou du réacteur.

Une autre information importante est la production éventuelle de gaz dans les matériaux de structure du réacteur. Des mesures de production de isotopes d'hydrogène et d'hélium par des neutrons et des protons d'énergie comprise entre 20 et 200 MeV, ont été réalisées à Louvain la Neuve, Groningen et Uppsala. Ce domaine d'énergie, où se combinent plusieurs mécanismes élémentaires, est médiocrement traité dans les codes, bien qu'il ait une importance pratique particulière pour les matériaux.

Ce programme s'est terminé avec la mesure de l'émission simultanée, par un neutron incident, de plusieurs neutrons. Dans les réacteurs hybrides, ces réactions jouent le rôle de multiplicateur de neutrons ; leurs probabilités doivent donc être bien connues pour valider les codes de simulation dans ce domaine d'énergie. Un dispositif a été mis au point pour ces mesures qui constituent un tour de force expérimental.

L'ensemble de ces résultats a été inclus dans la base de données Exfor et utilisé à la validation des données introduites (avec des incertitudes considérablement réduites) dans les codes ainsi que des modèles sur lesquels ces codes sont bâtis. Ceux-ci prédisent maintenant les valeurs numériques de toutes les grandeurs d'intérêt avec une précision meilleure que 20 %.

2.2. La capture et la fission

Les codes de calcul neutronique des cœurs de réacteurs font appel à des valeurs de sections efficaces de capture et de fission provenant de bases de données expérimentales. Pour évaluer les capacités de transmutation de nouveaux réacteurs ou valider l'utilisation de nouveaux combustibles, de nouvelles mesures de sections efficaces devaient enrichir ces bases de données, notamment pour les systèmes à neutrons rapides.

Les équipes du CNRS ont contribué à trois types de mesures : des mesures directes, des mesures indirectes évitant la manipulation de cibles trop radiotoxiques et des mesures « intégrales » (portant sur tout le domaine d'énergie balayé par les neutrons).

Mesures	Objectifs	Installations utilisées
$^{231}\text{Th}(n,f)$, $^{231}\text{Pa}(n,f)$ et $^{233,234,236}\text{U}(n,f)$	Cycle du thorium	n-TOF (Cern)
$^{237}\text{Np}(n,f)$, $^{239,240}\text{Pu}(n,f)$, $^{241,242,243}\text{Am}(n,f)$ et $^{244,245}\text{Cm}(n,f)$	Transmutation des actinides mineurs	n-TOF (Cern)
$^{242,243,244}\text{Cm}(n,f)$ par réaction de transfert et $^{243}\text{Am}(n,f)$	Transmutation des actinides mineurs	Tandem (Orsay) Van de Graaff (Bordeaux)
$^{207,208}\text{Pb}(n,2n)$, $^{208}\text{Pb}(n,3n)$, $^{206,207,208}\text{Pb}(n,n')$, $^{232}\text{Th}(n,xn)$ et $^{233}\text{U}(n,2n)$	ADS et cycle du thorium	Geel (Louvain) n-TOF (Cern)
Rapport capture/fission pour ^{233}U dans la région des résonances ($E < \text{keV}$)	Cycle du thorium	Plateforme Peren (Grenoble)
Sections efficaces de diffusion élastique des neutrons ($E < 0.5 \text{ MeV}$) pour ^{12}C , ^{19}F et ^7Li	Réacteur à sels fondus (RSF)	Plateforme Peren (Grenoble)

L'installation n-ToF au Cern s'est révélée particulièrement bien adaptée aux mesures directes de probabilité de fission et de capture sur des noyaux de la filière thorium ou concernant les réacteurs hybrides (tableau I.2). Ces mesures seront complétées à Geel (où l'énergie des neutrons est comprise entre 0 et 3 MeV) et à Bordeaux (où l'énergie des neutrons peut être choisie entre 0 et 10 MeV) sur des cibles d'américium 241 et 243, l'actinide mineur le plus important du point de vue de la transmutation.

Une méthode indirecte de mesure des sections efficaces de noyaux beaucoup trop radiotoxiques pour être utilisés comme cibles a été mise au point et validée.

Tableau I.2 : Mesures pour la transmutation et les réacteurs innovants.

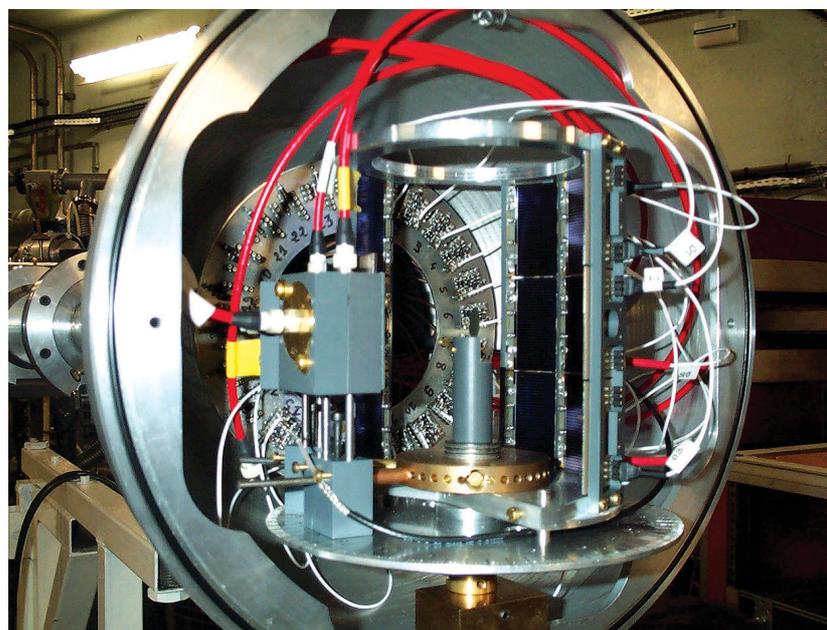
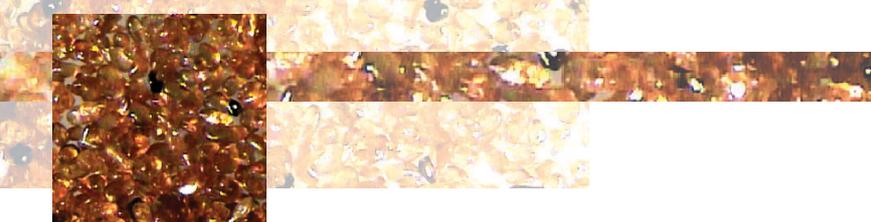


Figure 1.4 : Dispositif expérimental pour la mesure des sections efficaces d'actinides au tandem d'Orsay. © CNRS

D'abord utilisée sur le protactinium, qui joue un rôle clé dans le cycle du thorium, elle est actuellement appliquée (figure 1.4) à plusieurs isotopes très radioactifs de l'américium et du curium. Ces mesures, qui complètent les données déjà acquises sur ces noyaux par irradiation en réacteur, sont essentielles aux calculs des capacités de transmutation de cœurs fortement chargés en actinides mineurs.

Des spectromètres à ralentissement de neutrons, au Cern et à Grenoble (figure 1.5), ont été utilisés pour mesurer, en fonction de l'énergie incidente des neutrons, les sections efficaces de diffusion de modérateurs ainsi que celles de capture de certains produits de fission à vie longue. Ces mesures pourraient être d'une grande importance dans le cadre d'une transmutation éventuelle des produits de fission à vie longue.

2.3. Conclusion

L'acquisition de données nucléaires de base est un domaine où le CNRS a pu utiliser toutes les compétences de ses expérimentateurs. Des résultats impressionnants ont été obtenus à Saturne (production de neutrons de 0 à 2 GeV), au GSI-Darmstadt (production de produits de spallation) et au Cern (capture et fission sur des actinides). Des données nouvelles, portant sur des actinides mineurs et sur la production d'hydrogène et d'hélium, ont aussi été obtenues sur des accélérateurs plus modestes.

3. Les systèmes et scénarios

La production nucléaire française d'électricité repose sur le combustible uranium 235 (0.7 % de l'uranium naturel) d'une filière qui produit beaucoup plus de

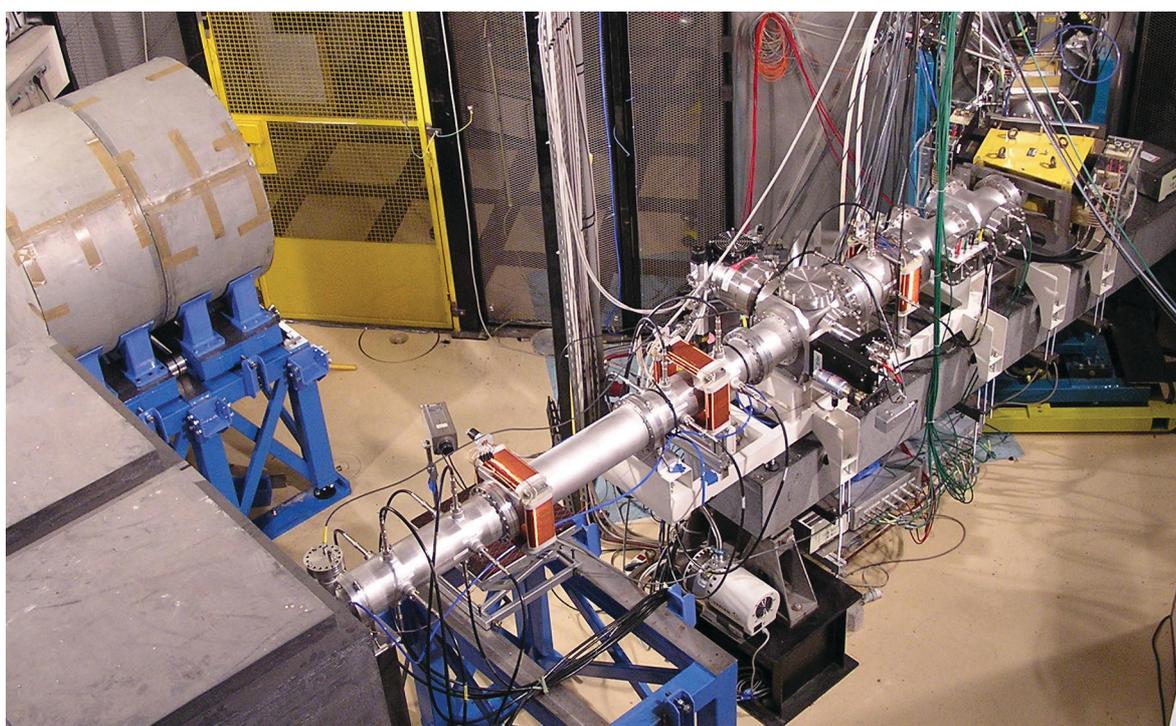
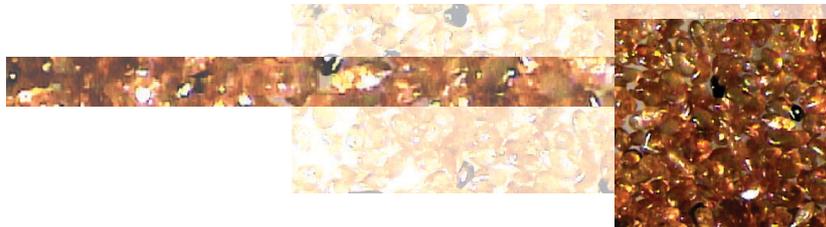


Figure 1.5 : Plate-forme de mesure de sections efficaces pour les systèmes du futur. © CNRS



corps radiotoxiques qu'elle n'est aujourd'hui capable d'en transmuter. La nécessité de gérer ces déchets et la rareté de la ressource sont deux enjeux du développement de l'énergie nucléaire.

Or, il est possible d'utiliser comme sources de combustible les deux noyaux fertiles ^{232}Th et ^{238}U , dont l'abondance sur terre permettrait de couvrir les besoins en énergie sur le long terme, à condition de mettre en œuvre des réacteurs intrinsèquement sûrs et surgénérateurs, c'est-à-dire produisant au moins autant de matière fissile qu'ils en consomment et un minimum de déchets à vie longue. La filière Th-U3 (Th- ^{233}U), rapide ou thermique, figure parmi les filières surgénéatrices envisagées par le forum international Génération IV pour répondre à ces critères ; elle peut être associée à un combustible liquide, sous forme de sels fondus (cf. 3.2.).

On voit donc que différentes filières nucléaires sont envisagées pour le futur, aussi bien pour la production d'énergie que pour l'incinération de déchets. Les critères permettant de les comparer sont notamment la quantité de déchets produits, l'inventaire des matières nucléaires introduites et produites tout au long du cycle et les flux de matière dans les différentes composantes du cycle du combustible. L'étude d'un scénario global demande une étude préalable de la neutronique des réacteurs en jeu et concerne principalement les aspects de sûreté (coefficients de température, de vide, transitoires, ...) et d'évolution dans le temps de la composition chimique et isotopique du combustible.

Outre ses études expérimentales sur les systèmes hybrides pour la transmutation (§ 1.), le CNRS a mené des études théoriques sur l'ensemble des filières innovantes pour la production d'électricité, notamment celles à sels fondus, en s'appuyant principalement sur le code stochastique MCNP de transport de neutrons. Ce code a été inclus dans des programmes informatiques, de plus en plus complets, d'évolution de la composition du combustible et de la réactivité du cœur.

3.1. Les systèmes hybrides pour la transmutation

Une première comparaison, portant sur les systèmes hybrides appliqués aux filières *rapides* U-Pu et Th-U3, a clairement montré l'intérêt de cette dernière en termes de production d'actinides mineurs (dont la radiotoxicité après 10 000 ans est plus faible d'un facteur 50).

Les caractéristiques d'un réacteur de démonstration piloté par un accélérateur ont donc été approfondies.

Dans le cadre du projet européen PDS-XADS, le concept de réacteur hybride à caloporteur gaz, avancé par Framatome-ANP, a été étudié : bilan neutronique, forme et dimensions du cœur, représentativité du démonstrateur pour un incinérateur, etc. Une étude sur l'optimisation du couplage entre le cœur refroidi au gaz et sa source de spallation a mis en évidence l'intérêt de diminuer la taille de la cible. Divers aspects des possibilités de transmutation des actinides mineurs ont été étudiés, en particulier la variation sur un cycle de la réactivité d'un cœur dont le combustible est chargé en actinides mineurs. On a pu vérifier que le réacteur est gérable, qu'on sait maintenir sa réactivité constante et surtout que la transmutation des actinides mineurs peut y être réalisée.

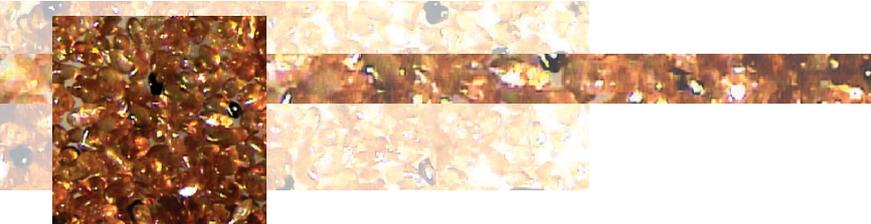
3.2. Les filières à sels fondus

La filière Th-U3 est étudiée dans de nombreux pays (France, Inde, USA, etc). Brûlant l'uranium 233, elle produit de 10 à 100 fois moins d'actinides mineurs que la filière rapide U-Pu ; les sections efficaces des neutrons thermiques sont d'ailleurs telles qu'elle demande de 3 à 10 fois moins de combustible au démarrage du réacteur, ce qui confère une grande flexibilité à son déploiement.

Dans un réacteur à sels fondus (RSF) de cette filière, des mélanges de fluorures (lithium, sodium, potassium, ...) circulent dans un cœur de graphite qui thermalise les neutrons, puis dans des échangeurs de chaleur. Ces fluorures, choisis parce qu'ils sont stables chimiquement et peu hygroscopiques, sont de très bons caloporteurs, insensibles aux rayonnements et tolèrent des températures supérieures à 1 000 °C. Ils offrent donc une grande souplesse d'utilisation.

Le fonctionnement, avec tous les combustibles fissiles (^{235}U , Pu, ^{233}U) associés à l'élément fertile ^{238}U , d'un prototype de 8 MWth d'un tel réacteur a été obtenu pendant 5 ans à Oak Ridge (Molten salt reactor experiment ou MSRE), démontrant la faisabilité de la filière. En 1972, les Etats-Unis ont écarté, pour leur futur surgénérateur, un projet industriel de 1 GWel (Molten salt breeder reactor ou MSBR) comportant, en ligne avec le réacteur, une unité de retraitement chimique capable d'extraire en 10 jours le protactinium et les produits de fission produits au sein des 165 tonnes de sels fondus. Cette filière n'en continue pas moins d'être étudiée et a été retenue par Generation IV.

Étant donnée la bonne solubilité des actinides dans les sels fondus, des réacteurs de ce type pourraient fonctionner avec tous les combustibles. Comme ils permettent de s'affranchir des problèmes difficiles liés à la



fabrication des combustibles solides envisagés pour les réacteurs dédiés à la transmutation, ils sont aussi considérés pour l'incinération des actinides mineurs. Ils fournissent également un moyen de recycler leurs propres produits de fission (PF) à vie moyenne ou longue, simplifiant ainsi grandement le problème du stockage des déchets.

3.2.1. La physique du cœur

Une simulation complète, couplant un code de neutronique et un code de thermohydraulique, a éclairé la neutronique du prototype de l'expérience MSRE. Les valeurs expérimentales du dépôt d'énergie dans le réacteur et du profil de température associé ont été retrouvées. La fraction de neutrons retardés perdus pour le pilotage du réacteur, à cause de la circulation du sel, a été évaluée à 1/3. Les transitoires correspondant à la mise en route et à l'arrêt des pompes de circulation ont été reproduits. L'excellente stabilité du réacteur a pu être attribuée à la forte probabilité de fuite de neutrons hors du cœur.

Puis les études sur le projet MSBR ont montré que son concept n'est pas intrinsèquement sûr : le coefficient global de contre-réaction thermique peut devenir positif dans certaines conditions. De plus, la faisabilité du retraitement chimique prévu en ligne n'est pas acquise.

Des conditions moins sévères et plus sûres de fonctionnement ont donc été recherchées, dans lesquelles le cœur serait seulement isogénérateur (autant de combustible produit que consommé) et le coefficient de contre-réaction thermique toujours négatif ; le retraitement en ligne se limiterait alors à extraire du sel les PF gazeux et les seuls métaux nobles, le reste du retraitement étant réalisé dans une unité disjointe du réacteur. D'ores et déjà, quelques configurations ont été approfondies. En particulier, dans certaines conditions, il devient possible de se passer du retraitement chimique, qui ne conditionnerait donc plus l'avenir de la filière. Un grand champ d'études s'ouvre donc autour des réacteurs à sels fondus.

3.2.2. Le contrôle et le retraitement du sel

La faisabilité scientifique d'un réacteur à sels fondus ne peut être démontrée que par une synergie étroite entre physique nucléaire, thermohydraulique, chimie des sels fondus et science des matériaux. D'où l'importance d'un programme concerté de recherche (PCR) entre différents départements du CNRS.

En fonctionnement, le sel du réacteur se charge progressivement de produits de fission (PF) et en actinides mineurs. La probabilité de capture de neutrons thermiques par certains de ces éléments est telle qu'il faut les extraire au plus vite du sel. Le traitement minimum de celui-ci comporte 3 étapes essentielles : l'extraction continue des PF gazeux et métalliques, l'extraction sélective de l'uranium à remettre en cœur pour maintenir la valeur de la réactivité et l'extraction des PF solubles par un traitement chimique du sel.

Les calculs ont montré que l'extraction, en 6 mois, des PF solubles permet d'atteindre l'isogénération du réacteur, que l'extraction des actinides a peu d'influence sur la réactivité et qu'il est intéressant de minimiser la teneur du sel fondu en ThF_4 .

Les gaz rares (xénon et krypton) peuvent être rapidement retirés par un bullage à l'hélium, qui élimine aussi quelques métaux. Cette extraction doit être réalisée en ligne, en contrôlant la teneur du sel en combustible et ses propriétés d'oxydo-réduction, certains éléments du sel pouvant changer de phase selon ces propriétés. C'est pourquoi la thermodynamique, la physico-chimie et le contrôle des sels sont aussi étudiés. Le reste du traitement a pour objectif d'extraire les lanthanides et de laisser dans le sel fondu les actinides mineurs ; il relève de la pyrochimie des fluorures en solution. Les étapes envisagées pour le retraitement hors ligne sont dans l'ordre : la fluoration du sel (retirer l'uranium, le neptunium et le tellure), une première réduction (retirer les autres actinides) et une électroréduction (retirer les différents lanthanides). Les opérations inverses permettront éventuellement de réintroduire dans le sel les éléments dont la présence est nécessaire ou souhaitée, par exemple pour leur transmutation.

Compte tenu de la toxicité chimique du béryllium, le sel fondu LiF-BeF_2 utilisé dans le MSRE n'a pas été retenu dans les nouveaux concepts de RSF. On recherche donc la composition d'un nouveau sel fondu, convenant du point de vue neutronique et qui réponde à plusieurs critères chimiques (faible température de fusion, faible fluoroacidité, grand domaine d'électroactivité) et physiques (faible capture neutronique).

Sous irradiation neutronique, le graphite gonfle et se fragilise. Il doit donc être remplacé périodiquement. Par ailleurs, des réactions chimiques se produisent entre le graphite et l'uranium en présence de petites quantités d'oxydes. La possibilité de recouvrir le graphite



d'une couche protectrice, voire de le remplacer par un autre composé, tel que le carbure de zirconium ou de bore, est envisagée.

L'élément de structure principal, qui doit être compatible avec les sels fondus du point de vue de la corrosion et de la tenue mécanique, est un alliage à base nickel contenant du chrome. Des alliages Ni-W-Cr, à teneur variable en Cr, sont synthétisés dans le cadre du PCR et leur corrosion est étudiée en milieu fluorure fondu à haute température.

3.2.3. Les systèmes et scénarios de déploiement

Toute filière régénératrice Th-U3 demande une première charge de matière fissile qui peut être l'uranium 233, l'uranium 235 ou le plutonium. Les calculs ont montré que l'utilisation des deux derniers accroissait notablement la quantité d'actinides mineurs dans le cœur et faisait perdre un des intérêts du thorium. La possibilité de produire, dans les autres filières, l'uranium 233 nécessaire au démarrage des réacteurs fait l'objet de deux thèses en collaboration avec EDF. Ce travail s'appuie sur le code de simulation Mure (MCNP utility for reactor evolution) qui permet de traiter des géométries de cœur très variées. Les premiers résultats montrent qu'il serait possible, en irradiant des aiguilles d'oxyde de thorium, d'obtenir 130 kg d'U3 par an dans un REP et 300 kg dans un RNR à métal liquide de même puissance. La possibilité d'employer directement l'unité de retraitement chimique proche du réacteur pour introduire les combustibles (fissile et fertile dans la bonne proportion) est un atout supplémentaire de cette filière.

3.3. Conclusion

Une très forte collaboration entre physiciens et chimistes a pu être établie sur le thème des réacteurs à sels fondus, dont certains aspects (sûreté intrinsèque, souplesse de déploiement, faible inventaire en combustible, faible production de déchets radiotoxiques) sont particulièrement attrayants. Par ailleurs, les connaissances théoriques et expérimentales acquises seront également utiles dans les domaines de la pyrochimie et de la thermohydraulique.

Ces travaux du CNRS sur les réacteurs à sels fondus ont été réalisés, et continueront à l'être, dans le cadre de projets européens et du forum mondial Génération IV. Des utilisations beaucoup plus larges des sels fondus sont apparues, et sont étudiées dans ces réseaux, soit comme caloporteurs dans des boucles de transfert de

chaleur ou au lieu des métaux liquides dans les RNR, soit comme vecteurs de combustibles de réacteurs à sels fondus critiques ou sous-critiques, pouvant incinérer des déchets à vie longue présents actuellement dans le combustible usé des REP.

4. Séparation et physico-chimie en solution homogène

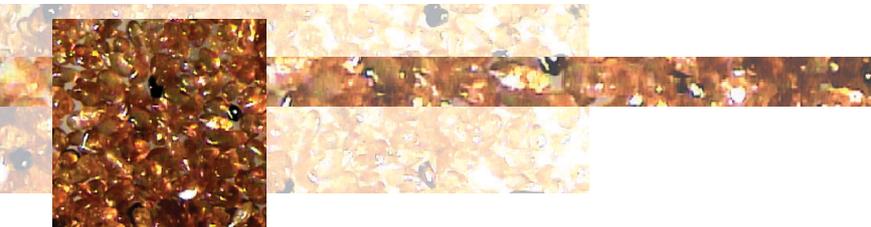
L'objectif principal des recherches a été d'approfondir la connaissance des aspects structuraux, cinétiques et thermodynamiques, et notamment des paramètres physico-chimiques (degré d'oxydation, structure des complexes et *environnement* en solution), des ions des actinides, lanthanides et autres radionucléides à vie longue (RNVL) lorsque ces derniers sont en solution dans l'eau, dans des solvants organiques ou dans des sels fondus. Les paramètres physico-chimiques gouvernent en effet la forme sous laquelle se trouvent les radionucléides en solution et permettent non seulement de comprendre, mais également de prédire leur comportement dans différents milieux. De telles connaissances sont fondamentales lorsqu'il s'agit par exemple :

- d'effectuer une séparation sélective en phase liquide entre actinides et lanthanides, l'efficacité de la séparation dépendant fortement de la charge électrique et de la nature des ligands portés par leurs ions,
- ou de comprendre la migration/rétention de ces éléments dans un milieu donné, leur capacité à s'associer aux molécules d'eau, à se lier aux ions hydroxydes du milieu et éventuellement à précipiter dépendant directement de la charge de leurs ions (ainsi, le technétium est-il beaucoup moins mobile au degré de valence IV qu'au degré de valence VII).

Les recherches effectuées au CNRS en collaboration avec des laboratoires du CEA se sont divisées en :

- travaux expérimentaux, eux-mêmes partagés entre synthèse et extraction d'une part, mesures et déterminations physico-chimiques d'autre part,
- travaux théoriques, eux-mêmes répartis entre chimie quantique et modélisation moléculaire associée à la mécanique statistique.

Ont été étudiées : la structure des solutés, la nature des liaisons chimiques formées dans les complexes entre les ions métalliques et leurs ligands, la thermodynamique



et la cinétique de formation/dissociation des complexes en solution diluée ou concentrée, et la modélisation des complexes, permettant de relier la réactivité des radionucléides à leur structure électronique.

Les données expérimentales recueillies (grandeurs et paramètres associés aux différents processus physiques) sont destinées à des bases de données en cours d'élaboration, y compris sur les sels fondus. Certaines de ces bases permettront, par exemple à l'aide d'un système expert, de prédire les propriétés de tout complexant ou extractant appartenant aux familles de molécules répertoriées et ainsi, de limiter de façon rationnelle la liste des extractants à synthétiser pour les processus de séparation.

4.1. Les solutions de l'extraction hydrométallurgique

Les milieux hydro-organiques étant à la base de l'extraction liquide-liquide, il convient de préciser la spéciation des ions d'intérêt, tant dans la phase aqueuse que dans la phase organique.

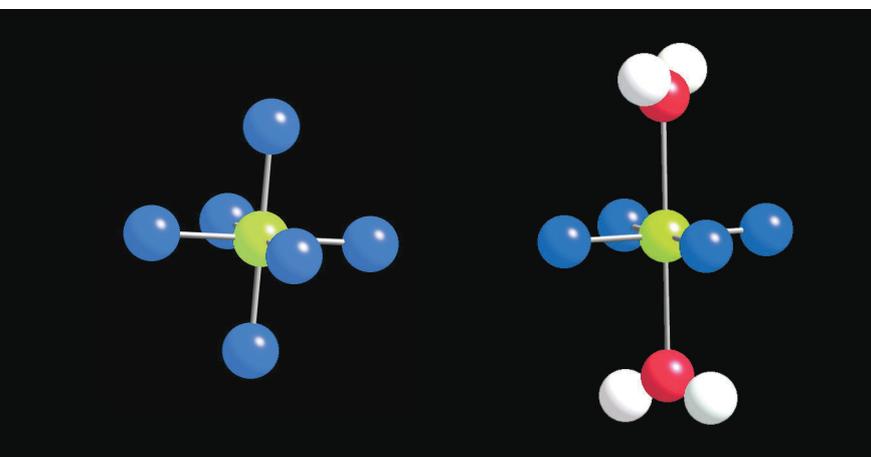


Figure 1.6 : Représentation de deux environnements de l'ion Tc(IV) en solution aqueuse : à gauche, l'ion $[Tc(Cl)_6]^{2-}$ et à droite, le complexe neutre $[TcCl_4(H_2O)_2]$

La maîtrise du processus exige une connaissance précise des cinétiques d'extraction (en raison des temps de séjour réduits dans les nouveaux extracteurs) et de complexation, ainsi que des coefficients de transport et des paramètres hydrodynamiques dans les cellules de séparation. Pendant des années, l'objectif a été de rechercher et synthétiser de nouveaux extractants spécifiques et d'en déterminer les constantes thermodynamiques. Cependant, d'autres paramètres, comme les solubilités ou les coûts des produits doivent aussi être pris en compte, ce qui a limité les possibilités d'application pratique.

Les propriétés en solution aqueuse des ions trivalents des actinides et lanthanides ayant déjà été très étudiées, les recherches ont essentiellement porté sur celles des ions tétra-, penta- et hexavalents des actinides, ainsi que sur celles des ions d'éléments remarquables comme le technétium (un produit de fission à vie longue). L'objectif de ces études fondamentales était de prédire les comportements de ces radionucléides en fonction de la concentration (polymérisation, précipitation, ...), afin d'imaginer et de dimensionner les procédés de séparation de l'industrie nucléaire.

La connaissance des propriétés des ions et la nature des espèces en solution a beaucoup progressé : le degré d'oxydation des ions métalliques étudiés, la structure des complexes qu'ils forment en solution et les réactions d'oxydoréduction et acido-basiques auxquelles ils participent ont été déterminés aux différentes concentrations.

Ainsi, la chimie du **technétium** en solution aqueuse, rendue très compliquée par les nombreux degrés d'oxydation possibles de cet élément, est-elle maintenant élucidée : les constantes de complexation dans différents milieux ont été déterminées et les structures correspondantes établies (nombre de ligands entourant l'ion métallique, polymérisation des espèces) (figure 1.6). Le **protactinium**, lié à la filière uranium-thorium et mal connu jusqu'à présent à cause de sa forte tendance à l'hydrolyse et de sa sorption sur toute surface solide, a fait l'objet de travaux approfondis, aussi bien à l'échelle pondérable (concentrations en Pa de l'ordre de 10^{-4} M, domaine permettant l'utilisation de techniques d'analyse structurale), qu'à l'échelle impondérable (concentrations en Pa de l'ordre de 10^{-10} M, qui est le domaine des concentrations environnementales). Les constantes d'hydrolyse de cet ion sont maintenant connues et son environnement structural en solution aqueuse est en cours de détermination par spectroscopie d'absorption X.

4.2. Les sels et métaux fondus (haute température)

Comme en solution aqueuse, les problèmes de spéciation dans les sels et métaux fondus sont cruciaux. L'empirisme est réduit en modélisant ces milieux par dynamique moléculaire *ab initio*.

Les espèces solvatées des actinides, lanthanides et autres éléments radioactifs dans des milieux « sels fondus » à haute température, contenant des ions X^n (où X est un atome d'oxygène ou d'un halogène) ont été très activement étudiées. Il s'agit d'une part d'apprécier la faisabilité de nouveaux combustibles sous



forme de sels ou métaux fondus, et d'autre part d'explorer de nouveaux procédés de retraitement/séparation, plus compacts, générant moins d'effluents que le procédé hydrométallurgique industriel. L'évaluation de ces nouveaux procédés, en particulier de leur sélectivité, implique des études générales sur l'électrodéposition de métaux et/ou d'alliages sur une cathode (solide ou liquide), sur la précipitation fractionnée d'oxydes et sur l'extraction réductrice liquide-liquide. Il s'agit de consolider les concepts existants et d'explorer des options innovantes.

Les travaux dans ce domaine ont porté principalement sur :

- l'établissement des propriétés physiques des sels et des métaux et des relations entre le potentiel électrique appliqué et la concentration des ions halogénures du milieu, aux températures envisagées (500 -800 °C) pour les futurs procédés pyrométallurgiques de séparation,
- les cinétiques d'oxydoréduction et les schémas réactionnels,
- la thermodynamique des échanges entre les bains fondus salin et métallique,
- les mécanismes de déposition des actinides par réduction électrolytique en milieu igné.

Bien qu'identique à celui réalisé dans les milieux aqueux, le travail en milieux sels et métaux fondus est rendu beaucoup plus difficile par les propriétés particulières de ces milieux. Ainsi, les techniques expérimentales utilisées pour les études structurales expérimentales, lesquelles font appel à diverses spectroscopies (rayonnement X synchrotron, résonance magnétique nucléaire (RMN), etc), ont dû être adaptées aux hautes températures et aux milieux (sels et métaux fondus) souvent corrosifs, volatils et hygroscopiques. Par exemple, la nature des diverses espèces d'aluminium (Al , Al^{3+} , AlF_4^- , AlF_6^{3-}) présentes dans des bains fluorés, comme les fluoro-aluminates fondus (Na_3AlF_6) ou des systèmes binaires LiF-AlF_3 , a pu être déterminée.

D'autres études électrochimiques et cinétiques, réalisées en collaboration avec le CEA, ont porté sur la séparation électrolytique sélective de l'américium (un actinide mineur des déchets) en milieu chlorure fondu. Elles ont abouti à séparer le néodyme (une terre rare simulant un ensemble des produits de fission) de l'américium, par une précipitation fractionnée du néodyme, suivie d'une extraction électrolytique de l'américium.

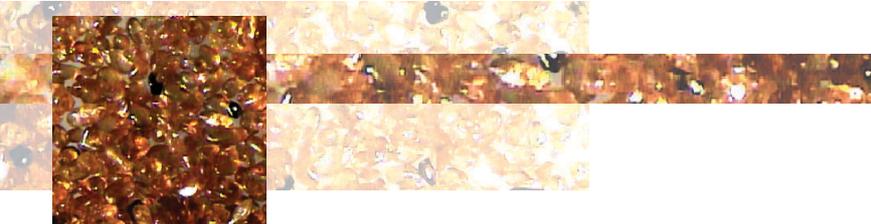
La physico-chimie des actinides et lanthanides dans les fluorures fondus a été particulièrement étudiée, en

collaboration avec des physiciens et en relation étroite avec les études de faisabilité d'un réacteur thermique à sels fondus (RSF) (§ 3.2) fondé sur le cycle thorium-uranium 233. Il était en effet nécessaire d'approfondir les connaissances sur des mélanges de composition (LiF , BeF_2 , ThF_4 , UF_4) très variée et de s'assurer de leur stabilité et de la faisabilité de l'extraction des produits de fission qui, sinon, empoisonneraient le réacteur. Ces études ont conduit à proposer un moyen de retraitement rapide : la précipitation sous forme d'oxydes des actinides, dont le thorium, puis leur récupération par re-dissolution hors réacteur. Cette précipitation s'obtient par introduction d'ions oxyde (CaO , Li_2O , etc.) sous forme solide dans le bain fondu. Les études électrochimiques en milieu fluorure (LiF-NaF-KF) à 550 °C, réalisées avec le zirconium (un produit de fission relativement abondant dans les RSF), ont mis en évidence la possibilité de contrôler le potentiel dans les fluorures par les différentes espèces du zirconium aussi bien que la teneur en oxydes de ces sels fluorés, ce qui est important pour la précipitation des actinides contenus dans ce milieu. Les études structurales sur ces milieux, qui reposent pour l'essentiel sur des études RMN *in situ* à haute température des noyaux ^{19}F et ^7Li , ainsi que des études sur le thorium par d'autres techniques, ont permis de déterminer l'environnement des ions actinides.

Quels que soient les choix technologiques effectués dans l'avenir, les sels fondus fluorés peuvent fournir l'opportunité d'un retraitement préliminaire « intégré », sur le site même, des combustibles des réacteurs. Les arguments en faveur des sels fondus fluorés sont la large fenêtre de potentiel électrochimique accessible pour ces sels et la compacité des installations de retraitement qui leur seraient associées. Les technologies mises au point permettent de baliser le chemin qui pourrait mener vers un réacteur à sels fondus, en validant tout ou partie des technologies nécessaires, sans exiger de choix stratégique sur un tel réacteur.

4.3. Les sels liquides à température ambiante

On a pu prédire que les sels liquides à température ambiante, ou liquides ioniques (RTIL, pour « Room Temperature Ionic Liquids »), pourraient conduire à de nouveaux procédés de séparation, s'appuyant sur les différents groupements fonctionnels portés par ces solvants et qui en feraient des extractants « verts », c'est-à-dire sans impact environnemental. Cette affirmation est à tempérer par diverses considérations :



- les RTIL sont des molécules essentiellement organiques, comprenant des hétéroatomes minéraux comme le phosphore, le soufre et le fluor, et rien ne garantit encore qu'il soit possible de les dégrader et les éliminer facilement en fin de cycle, alors que les solvants aqueux utilisés classiquement en hydrométallurgie, à base de carbone, hydrogène, oxygène et azote, sont eux-mêmes incinérables sans difficulté rédhibitoire ; quoi qu'il en soit, des procédés spécifiques sont recherchés pour les RTIL.

- leur tenue à l'irradiation et à la radiolyse est encore mal connue et reste à étudier.

Toutefois, ces milieux font apparaître des comportements électrochimiques nouveaux, du fait de l'absence d'eau (qui n'est pas garantie, car certains d'entre eux sont hygroscopiques) : ils sont électrochimiquement inertes, c'est-à-dire non réactifs dans la gamme des potentiels utilisée pour les éléments d'intérêt. Les ions actinides possèdent donc une chimie de coordination originale (pouvant éventuellement conduire à des méthodes de séparation efficaces). Des données fondamentales sur la solvatation de U(IV) et Th(IV) dans ces milieux ont été acquises par des méthodes spectroscopiques (optiques et rayonnement synchrotron) et électrochimiques. Plusieurs types de liquides ioniques, stables vis-à-vis de l'eau, ont été choisis pour ces études : tous sont constitués d'un cation organique et d'un anion minéral.

Des modélisations moléculaires effectuées récemment ont permis de visualiser l'extraction par les RTIL.

4.4. Les milieux supercritiques

Depuis quelques années, de nombreux programmes de traitement des déchets par l'eau et le gaz carbonique supercritiques ont été développés.

Le CO₂ supercritique joue en effet le rôle de solvant organique « vert », dans des conditions d'emploi relativement douces (moins d'une centaine de degrés Celsius, quelques dizaines d'atmosphères). Son recyclage et sa radiolyse ne posent aucune difficulté. Il est peu agressif chimiquement et ne soulève guère de problèmes de corrosion. Toutefois, ses possibilités d'application au nucléaire sont limitées (c'est un solvant ionique très médiocre), même si des essais ont été faits avec des extractants spécifiques.

L'eau supercritique est également un excellent solvant, très efficace pour la dissolution de tous les résidus et déchets de l'industrie nucléaire, en particulier pour la dissolution oxydative en présence d'air ou d'oxygène.

Des recherches très actives sur ces milieux ont été menées. Les problèmes de corrosion par l'eau supercritique (haute température et haute pression) sont encore très loin d'être maîtrisés, mais plusieurs procédés expérimentaux commencent à donner des résultats satisfaisants. Enfin, des essais ont été effectués sur des mélanges eau-CO₂ supercritiques, moins agressifs que l'eau et meilleurs solvants que CO₂.

La modélisation de l'extraction par l'eau supercritique a été développée, ce qui est tout à fait intéressant pour ces milieux mal connus expérimentalement, particulièrement au niveau microscopique.

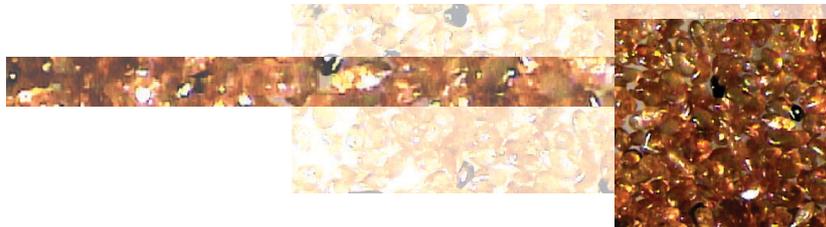
4.5. La modélisation théorique

Les méthodes théoriques de simulation moléculaire ont permis de quantifier les fondements de l'extraction liquide-liquide pour la séparation, en support aux travaux expérimentaux. Plus récemment, la nécessité de coupler la modélisation moléculaire aux grands codes de génie chimique pour les procédés de retraitement a suscité de nouvelles collaborations, notamment entre GDR et avec des scientifiques ne travaillant pas sur l'aval du cycle.

4.5.1. Chimie quantique

La chimie quantique fournit la structure électronique et les configurations spatiales des molécules isolées dans leur état fondamental. Elle donne également des informations très fiables sur l'évolution des structures de clusters (associations de quelques molécules) et de l'énergie de leurs états fondamentaux avec le nombre de molécules dans le cluster. En particulier, la compréhension de la liaison hydrogène et de son évolution avec la taille du cluster a beaucoup progressé.

Les méthodes de la chimie quantique ne présentent pas de difficultés particulières pour les éléments légers. Par contre, pour les éléments lourds, tels les lanthanides et surtout les actinides, des corrections relativistes doivent être appliquées. Les théoriciens du CNRS ont réalisé une avancée significative dans l'introduction de ces corrections dans les méthodes de « fonctionnelle de la densité », tant pour les molécules isolées que pour les clusters et les solides, ce qui a permis à la chimie quantique de devenir un outil fiable des radiochimistes. Les données expérimentales relatives à la spéciation, telles que la spectroscopie et les techniques de rayonnement X (EXAFS), ont validé ces approches.



4.5.2. Modélisation moléculaire

Sur l'axe 1, la modélisation moléculaire a concerné essentiellement l'extraction liquide-liquide et dans une moindre mesure la pyrochimie.

En extraction liquide-liquide, la structure moléculaire des extractants et des solvants se prête bien à des simulations de modélisation moléculaire classique, les calculs de chimie quantique fournissant les potentiels nécessaires lorsqu'ils sont encore inconnus. La plupart des simulations ont été effectuées avec le logiciel Amber de dynamique moléculaire, qui est particulièrement adapté à la description d'architectures moléculaires et supramoléculaires.

L'extraction liquide-liquide s'obtient en mettant en contact une solution aqueuse et une solution organique. Cette dernière est un solvant contenant un extractant, parfois du type « cage », qui vient emprisonner l'atome ou la molécule d'intérêt (formation d'un complexe) et la fait passer dans la solution organique.

Les premiers essais ont été précisément consacrés à simuler la complexation sélective des ions césium et sodium par des calixarènes. Ces calculs sont intervenus d'une manière prédictive, précédant les premières déterminations expérimentales, ce qui constitue un grand succès. Des calculs du même type ont ensuite été effectués sur des cryptands et des éthers couronne (des « molécules-cage ») et l'expérience a validé à nouveau les sélectivités prédites.

Un apport important de la simulation a alors consisté à reproduire des interfaces liquide-liquide réalistes. Par exemple, ont été simulées les interfaces entre l'eau et plusieurs couples solvant-extractant (tels les couples dodécane-TBP et dodécane-diamides), ainsi que celles entre l'eau et le gaz carbonique supercritique et plus récemment l'eau et les liquides ioniques à température ambiante, associés à divers extractants. Dans nombre de cas, la simulation a précédé l'expérience ; elle constitue alors la seule voie précise et fiable d'investigation physico-chimique.

En pyrochimie, l'étude des interactions atomiques engendrant des structures quasi moléculaires nécessite

des simulations très précises. De telles simulations ne sont disponibles pour les éléments lourds que depuis très peu de temps.

4.6. Conclusion

Ces travaux ont permis de mettre en relation les grandeurs thermodynamiques, les grandeurs structurales et la modélisation qui décrivent le comportement des actinides en solution (aqueuse, organique ou sel fondu). Ces recherches ont fourni une description rigoureuse des mécanismes d'extraction et établi la fiabilité des grandeurs thermodynamiques calculées. Bien qu'elles soient à caractère fondamental, ces résultats leur confèrent une généralité qui légitime leur intérêt pour toutes les techniques de séparation.

5. Le conditionnement spécifique

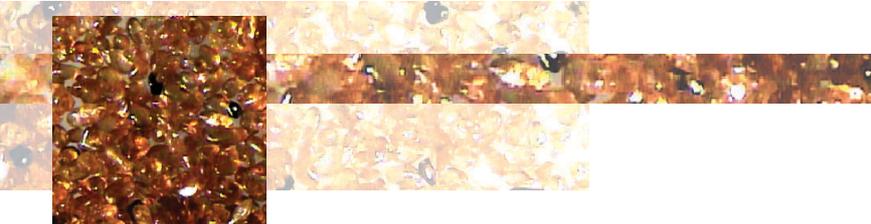
Les études ont concerné des actions spécifiques de recherche de matériaux pour le confinement des actinides mineurs (américium, curium et neptunium) et des produits de fission à vie longue (iode, césium et technétium), en raison de la difficulté à transmuter efficacement certains d'entre eux, comme le césium et l'iode (*tableau I.3*).

Des actions génériques transverses, applicables aux six radioéléments, ont également été menées pour évaluer les potentialités de ces matrices de confinement (utilisation d'outils de caractérisation, acquisition de données thermodynamiques sur solides et solutions, comportement sous irradiation externe, étude de la lixiviation et des gels d'interface, etc).

Ces recherches ont été coordonnées et menées par des laboratoires du CEA et du CNRS. Dès le début, des collaborations fortes ont été établies, qui ont essentiellement porté sur les matrices pour les actinides mineurs et pour l'iode, et sur les actions transverses à initier pour progresser dans les problématiques abordées. Elles ont conduit à des détachements de personnels CNRS dans les laboratoires du CEA à Marcoule, en milieu

Élément	I	Cs		Tc	Np	Am		Cm	
	¹²⁹ I	¹³⁵ Cs	¹³⁷ Cs	⁹⁹ Tc	²³⁷ Np	²⁴¹ Am	²⁴³ Am	²⁴⁴ Cm	²⁴⁵ Cm
Flux (Kg/an)	184	2 770		872	489	540		70	
Période (an)	1,57 10 ⁷	2,3 10 ⁶	30,3	2,1 10 ⁵	2,14 10 ⁶	432,7	7 370	18,1	8 500
Abondance (%)	80,7	14,1	42,2		100	63,2	36,63	91,29	6,25
Pth (W/g)		3,85 10 ⁻⁷	0,417		2,08 10 ⁻⁵	0,074		2,62	

Tableau I.3 : Flux (quantité produite par an) et caractéristiques des radionucléides à confiner, produits par un combustible de référence.



radioactif. Les équipes concernées ont tout naturellement intégré le réseau d'excellence Euratom Actinet (physico-chimie des actinides) du 6^e PCRDT. Des collaborations ont aussi été mises en place pour traiter du conditionnement spécifique des autres produits de fission.

Afin de répondre au mieux aux demandes de la loi de 1991, les travaux ont été articulés en deux grandes étapes.

La première étape, dite de « faisabilité scientifique », a été franchie fin 2001. Elle consistait à élaborer et tester différentes matrices de confinement, afin d'opérer une première sélection. Il fallait démontrer, à l'échelle du laboratoire et en milieu non radioactif, l'insertion dans la matrice de 5 à 10 % en masse d'un « simulant » non radioactif du radionucléide à confiner. La durabilité chimique à long terme des matrices a été évaluée et leur stabilité sous auto-irradiation estimée en s'appuyant sur des examens d'analogues naturels, des expériences d'irradiations externes et des modélisations. Leurs conditions d'élaboration et de frittage, à transposer à l'échelle industrielle en milieu radioactif, ont également été prises en considération.

La seconde étape, dite de « faisabilité technique », engagée en 2002, a porté sur la sélection de matrices dégagée à l'issue de la première étape. Les sujets suivants ont été abordés :

- performances de confinement de ces matrices sous auto-irradiation, en utilisant des isotopes radioactifs à vie courte afin d'accélérer les éventuels processus de dégradation,
- sensibilité des propriétés des matrices à la pureté des radionucléides séparés à insérer et aux fluctuations du procédé d'élaboration,
- durabilité chimique des matrices à long terme,
- transposition des procédés d'élaboration à l'échelle industrielle.

5.1. Le conditionnement spécifique des actinides mineurs

Deux règles simples ont été énoncées par les chercheurs pour mener à bien ces recherches :

- prendre en compte les études conduites et les résultats obtenus au niveau européen et à l'étranger (essentiellement USA, Australie, Japon et Russie),
- n'avoir aucun *a priori* sur le type de matrice proposé, verre ou céramique, mais respecter les trois critères essentiels suivants :

1 - aptitude à incorporer des actinides mineurs trivalents et/ou tétravalents, mais aussi des poisons neutroniques (Hf^{4+} , Gd^{3+}) indispensables pour maîtriser le risque d'accident de criticité,

2 - durabilité chimique : vitesse de dissolution initiale en début d'altération égale ou inférieure à $10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ (de deux ordres de grandeur plus faible que celle des matrices actuelles), en faisant un usage maximum des informations fournies par les analogues naturels que sont par exemple les apatites, monazites et zirconolites,

3 - capacité d'insertion supérieure ou égale à 10 % en masse d'actinides mineurs.

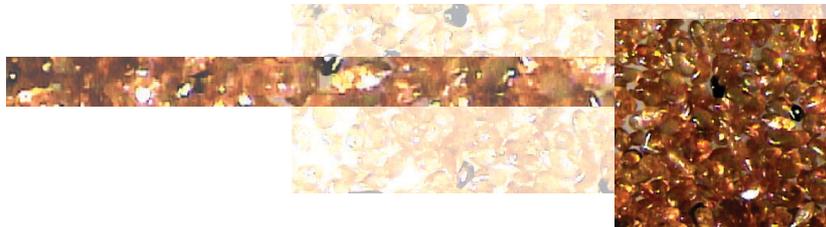
Le critère le plus limitant est la durabilité chimique, car s'il est facile à appréhender sur les matériaux inactifs, il nécessite pour le matériau réel la prise en compte des effets dus à la présence de l'actinide conditionné : dégâts d'irradiation, créations de défauts, amorphisation, génération d'hélium et effets radiolytiques.

Du fait de ces trois critères, certaines des matrices étudiées au début de ces travaux ont été abandonnées :

- les verres aluminosilicatés oxygénés ou azotés, dont la vitesse de dissolution initiale, bien qu'un peu inférieure à celles des verres industriels actuels, dépassait largement le seuil retenu,
- la vitrocéramique de zirconolite, dont les études ont montré que le simulant lanthanide se partage entre les deux phases, cristalline et vitreuse.

Par ailleurs, on disposait aussi d'une excellente céramique, le phosphate-diphosphate de thorium ($\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$) ou PDT. Cependant, celle-ci ne dissolvait que des actinides tétravalents et quasiment pas les trivalents (moins de 0,5 %), les travaux ont été en partie réorientés (respect du premier critère) vers un composite monazite/PDT.

Au cours de l'étape de faisabilité scientifique, les actinides mineurs ont été systématiquement simulés par des lanthanides. En revanche, lors de la phase de faisabilité technique, il a été choisi de les représenter par le plutonium. Afin de limiter le temps nécessaire aux études des effets d'irradiation sur la durabilité chimique, le travail a essentiellement porté sur l'insertion de ^{238}Pu (10 ou 20 % en masse, selon le cas), dont l'activité spécifique est plus élevée que celle de ^{239}Pu . Cette étape a cependant été précédée par celle de



l'insertion de ^{239}Pu , afin de tester, dans les conditions les plus accessibles, l'ensemble de la chaîne d'élaboration/frittage et de caractérisation primaire (diffraction de rayons X, microscopie à balayage, microsonde électronique), le travail avec ^{239}Pu s'effectuant en boîte à gants alors que celui avec ^{238}Pu nécessite une cellule blindée et des télémanipulateurs.

Ainsi, seules quatre céramiques ont permis d'atteindre les objectifs visés, c'est-à-dire satisfaire aux trois critères précédents. Ce sont :

- la britholite $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$,
- le phosphate-diphosphate de thorium (PDT) $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$, sous la forme de son composite LnPO_4/PDT [Ln étant un lanthanide allant du lanthane (La) au gadolinium (Gd)],
- la solution solide monazite/brabantite $\text{LaPO}_4/\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$,
- la zirconolite $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$.

5.1.1. Synthèse et frittage

Les protocoles de synthèse de ces matrices sont similaires. Ils font appel à quatre étapes :

1. synthèse des précurseurs par voie sèche, voie humide ou procédés sol-gel ; ce protocole devant ensuite être mis en œuvre en milieu hautement radioactif, une attention toute particulière a été portée à l'élaboration de ces précurseurs (absence de phases secondaires, reproductibilité parfaite des voies de synthèse),
2. calcination des poudres à 1 400 °C pour la britholite, 1 250 °C pour la solution solide monazite/brabantite et la zirconolite et 950 °C pour le PDT, l'insertion éventuelle d'actinide se faisant au cours de cette étape, voire parfois de la première,
3. broyage puis pastillage de la poudre,
4. frittage naturel sous air à 1 475 °C pour la britholite, 1 250 °C pour le composite monazite/PDT, 1 450 °C pour la solution solide monazite/brabantite et 1 300-1 450°C pour la zirconolite.

5.1.1.1. Résultats en inactif

La britholite

L'introduction d'actinides (An) tri ou tétravalents dans une structure apatitique comme celle de la britholite nécessite une substitution couplée de $\text{An}^{(3+,4+)}-\text{Ca}^{2+}/(\text{SiO}_4)^{4-}-(\text{PO}_4)^{3-}$, afin de respecter l'électroneutralité de la structure, ce qui ajoute une difficulté. Les données sur les analogues naturels ont permis

de sélectionner une britholite de référence, dont la formule est donnée plus haut. Pour satisfaire aux critères d'insertion, le domaine d'existence d'une britholite incorporant un actinide a été examiné. Les résultats ont montré que le thorium et l'uranium pouvaient être incorporés respectivement à hauteur de 20 et 8 % en masse, ce qui est cohérent avec les observations sur les britholites naturelles, qui contiennent systématiquement beaucoup plus de ThO_2 que de UO_2 . Des poisons neutroniques, sous forme d'ions comme Hf^{4+} et Gd^{3+} , sont également incorporables.

Après insertion, broyage et compaction, le frittage effectué sous air permet d'obtenir des frittés ayant une densité de l'ordre de 97 % de la densité théorique, ce qui garantit au solide à la fois une porosité minimum et une résistance maximum à la lixiviation. La dimension moyenne des grains est de l'ordre de 10 μm . Un excès de CaF_2 permet d'abaisser la température de frittage et de porter la densité du fritté à 99,5 % de la densité théorique.

La solution solide monazite/brabantite

La monazite, de formule générale LnPO_4 où Ln est un lanthanide allant du lanthane (La) au gadolinium (Gd), et la brabantite, de formule $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$, sont des phases minérales de même structure.

Il existe une solution solide continue monazite/brabantite qui permet l'insertion des actinides tri et tétravalents. Pour la synthétiser, la voie retenue, qui utilise l'hydrogénophosphate d'ammonium, est la seule qui conduit à des produits finaux exempts de phases secondaires. Elle permet d'obtenir des céramiques monophasées de composition complexe : $\text{La}_{0,16}\text{Nd}_{0,02}\text{Gd}_{0,02}\text{Ca}_{0,4}\text{Th}_{0,32}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$. L'insertion de poisons neutroniques (Hf^{4+} , Gd^{3+} et Cd^{2+}) a également été validée.

L'insertion de CeO_2 , simulant PuO_2 , a montré que Ce est inséré uniquement sous forme trivalente dans la solution solide. Afin de préparer l'insertion de 10 % en masse de Pu, une solution solide de composition visée $\text{La}_{0,732}\text{Ce}_{0,089}\text{Ca}_{0,089}\text{Th}_{0,089}\text{PO}_4$, a été élaborée, la présence du thorium assurant que le plutonium tétravalent pourra y être inséré. Sa composition mesurée est si proche de la composition théorique que le procédé de synthèse peut être considéré comme validé. Après frittage, la taille des grains de la céramique (dont la densité atteint 95 % de la densité théorique) varie entre 3 et 10 μm .



Le phosphate-diphosphate de thorium (PDT) et le composite monazite/PDT

Lors de travaux antérieurs, relatifs à la chimie des phosphates d'actinides tétravalents, des composés de formule AnP_2O_7 (où An est Th, U, Np ou Pu), $An_2O(PO_4)_2$ (où An est Th, U ou ^{237}Np), $U(UO_2)(PO_4)_2$ et $Th_4(PO_4)_4P_2O_7$ (PDT) avaient été synthétisés et caractérisés. Parmi ces phases, et compte tenu de leurs propriétés physico-chimiques, le PDT est apparu comme la phase la plus intéressante (facilité d'insertion d'un actinide tétravalent, frittage, durabilité chimique) et l'étude de sa céramisation et des substitutions d'un actinide tétravalent au thorium a été approfondie. Par substitution au thorium, les solutions solides $Th_{4-x}An_x(PO_4)_4P_2O_7$, où An est U, ^{237}Np ou ^{239}Pu , ont été obtenues.

Comme la structure PDT n'est pas capable d'incorporer des quantités importantes d'actinides trivalents, l'étude des matériaux composites monazite/PDT a été privilégiée. Pour ceux-ci, deux voies d'élaboration ont été suivies, qui ont donné des résultats différents en termes de séparation des cations trivalents et tétravalents. La « voie sèche » (mélange de $LaPO_4$ et de phosphate-hydrogénophosphate de thorium et d'uranium hydraté) conduit à une ségrégation totale des actinides tri ou tétravalents, tandis qu'en « voie humide » (précipitation des cations) une légère insertion de cations trivalents dans la phase PDT et de cations tétravalents dans la phase $LaPO_4$ est observée. Après pastillage de la poudre, le frittage effectué à 1 250 °C conduit à des frittés de densité comprise entre 94 et 99 % de la densité théorique et à des tailles de grains comprises entre 10 et 20 μm .

La zirconolite

Par le jeu de substitutions sur les sites Ca, Zr et Ti, la zirconolite $CaZrTi_2O_7$ peut accepter l'insertion d'actinides tri ou tétravalents. La voie d'élaboration fait appel à la co-précipitation des alcoxydes d'Al, Ti et Zr et des nitrates de Ca et de lanthanides. Le séchage et la calcination conduisent à une phase quasiment pure et stable. Le frittage est effectué à l'air. Après pressage, les pastilles ont des densités de l'ordre de 97 % de la densité théorique. La faculté d'insertion de poisons neutroniques (Cd et Gd sur le site Ca et Hf sur le site Zr) a également été validée.

5.1.1.2. Résultats en actif

Pour des raisons de disponibilité des installations (figure I.7) d'Atalante (CEA Marcoule), seules deux

matrices ont pu faire l'objet d'études sur l'insertion du plutonium (^{239}Pu et ^{238}Pu) : la zirconolite et la solution solide monazite/brabantite.

Pour les deux autres, le réseau d'excellence européen Actinet met à la disposition de sa communauté, sur appels à propositions, les moyens chauds disponibles au CEA, à l'Institut des transuraniens et au Forschungszentrum de Karlsruhe en Allemagne, ainsi qu'au SCK-CEN de Mol en Belgique. Une première demande d'insertion de ^{238}Pu dans le PDT et le composite monazite/PDT a été expertisée favorablement.



Fig. I.7 : Le laboratoire L6 à Atalante. © CEA

La solution solide monazite/brabantite

La solution solide insérant du ^{239}Pu a été élaborée à partir du protocole optimisé en milieu non nucléaire. Après frittage, la densité de cette céramique atteint 96 % de la densité théorique. Son analyse par microscopie électronique à balayage a établi une composition extrêmement voisine de la composition attendue, mais elle a mis en évidence la présence de 0,5% de précipités localisés en surface, correspondant à une phase de phosphate de plutonium.

La zirconolite

La zirconolite, dopée en ^{239}Pu puis en ^{238}Pu , a été synthétisée selon le protocole défini ci-dessus, en utilisant des lanthanides comme simulants. Après frittage, la densité de la céramique est environ 95 % de la densité théorique. L'analyse spectroscopique confirme la présence de Pu au degré d'oxydation 4, validant ainsi le procédé d'insertion.

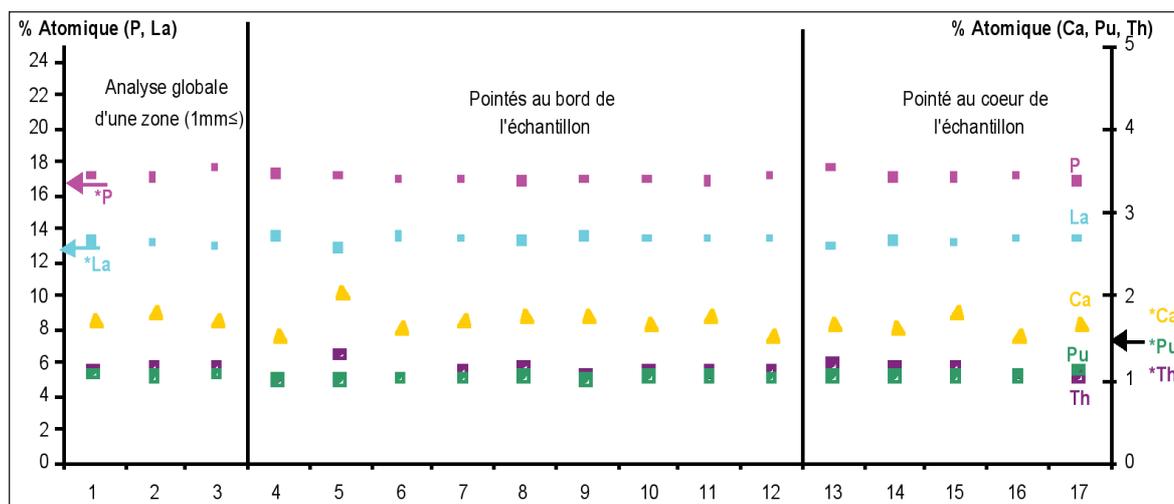
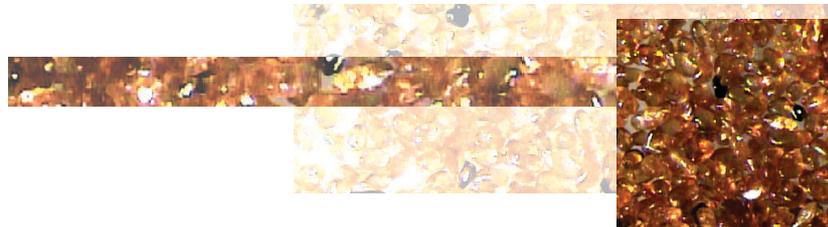


Fig. I.8 : Analyse au microscope électronique à balayage d'une céramique de composition $La_{0,785}^{239}Pu_{0,061}Ca_{0,101}Th_{0,065}PO_4$
© CNRS

5.1.2. Comportement à long terme

Le comportement à long terme d'une matrice de confinement étant le paramètre qui détermine l'inventaire des radionucléides libérés, son étude est capitale. Trois domaines importants ont été explorés : le comportement des matrices sous eau, sous irradiation et lorsque les deux situations se présentent simultanément.

5.1.2.1. Comportement des matrices sous eau

La stabilité chimique des matrices sous eau a été d'abord étudiée avec des simulants pris parmi les lanthanides, puis en actif avec des actinides. Une action ayant pour but de rationaliser et uniformiser ce type d'étude a conduit à l'élaboration d'une méthode et d'un langage communs, qui ont donné une cohérence d'ensemble aux résultats obtenus et permis de meilleures comparaisons.

Deux vitesses d'altération ont été distinguées :

- la vitesse initiale d'altération V_0 , mesurée dans les premiers instants de la mise en contact du matériau et de la solution, cette dernière étant fortement et rapidement renouvelée ; elle est la valeur maximale de la vitesse d'altération du matériau ; les effets de la température et du pH ont été examinés, ainsi que la présence d'anions (CO_3^{2-} , Cl) et les effets de phases néoformées à l'interface matrice/eau,

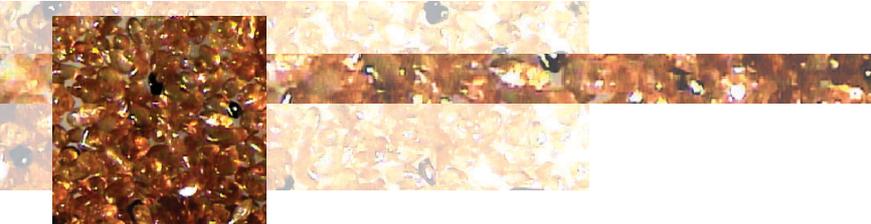
- la vitesse d'altération en condition de saturation V^* , mesurée sur un système fermé, dont la solution de lixiviation n'est pas renouvelée ; elle permet de s'approcher au plus près des conditions qui pourraient être celles d'un stockage.

Britholite

Dans les conditions prévues du stockage (en particulier 90 °C et un pH de la solution supérieur à 5), les vitesses d'altération, mesurées à partir du relâchement du calcium (choisi comme traceur de l'altération), sont inférieures à $10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$. En condition de saturation, on observe un ralentissement marqué de l'altération du matériau au cours du temps : après quelques dizaines de jours, la vitesse d'altération devient trop faible pour être mesurable et un composé très peu soluble (le rhabdophane) se forme à la surface. En très bon accord avec les données publiées sur des fluoroapatites naturelles, ces résultats confirment, pour la première fois, la similitude de comportement, vis-à-vis de la lixiviation, d'une matrice synthétique et de son analogue naturel.

Composite monazite/PDT et PDT

Les influences respectives du pH, de la température, de la teneur en actinides, de la morphologie de l'échantillon et de la présence d'ions (tels que les phosphates, sulfates et chlorures) sur la vitesse d'altération ont été étudiées. La valeur de celle-ci est comprise entre 10^{-5} et $10^{-8} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$, même dans des milieux chimiquement très agressifs. L'extrapolation aux conditions du stockage conduit à une valeur de V_0 comprise entre 5 et $8 \cdot 10^{-6} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$. En conditions de saturation, on observe le même ralentissement de l'altération au cours du temps que pour la britholite ou la monazite, ralentissement dû à la présence de phases néoformées (phosphate-hydrogénophosphate de thorium hydraté avec les matrices contenant des actinides tétravalents, phase de type rhabdophane avec les matrices contenant des



actinides trivalents) à l'interface céramique/solution. En outre, les données obtenues avec des matériaux composites monazite/PDT montrent que la résistance du PDT à l'altération n'est pas dégradée lorsqu'il est associé à une monazite.

Monazite/brabantite

L'essentiel des données de lixiviation sur la monazite provient d'une étude réalisée sur des minéraux naturels. Les cristaux, âgés d'environ 500 millions d'années, ont subi des doses d'irradiation correspondant à environ $7 \cdot 10^{19}$ désintégrations alpha/g. Les vitesses de dissolution ont été mesurées pour différentes températures et différents pH. La vitesse de dissolution est minimale à pH = 7, inférieure à $5 \cdot 10^{-7}$ g.m⁻².j⁻¹ à 70 °C, ce qui atteste de la très bonne durabilité chimique du matériau.

Zirconolite

Les vitesses initiales d'altération, déterminées à partir des concentrations en calcium (traceur de l'altération), sont très faibles, inférieures à 10^{-2} g.m⁻².j⁻¹ à 100 °C. Elles varient peu avec la température et le pH. Par ailleurs, après quelques heures, les vitesses diminuent ($< 10^{-6}$ g.m⁻².j⁻¹) jusqu'à ne plus être mesurables, quelle que soit la température entre 50 et 200 °C. Ce comportement s'explique aussi par la formation d'une couche d'altération, constituée de zirconolite décalcifiée et hydratée, c'est-à-dire d'une pellicule d'hydroxydes métalliques peu solubles, qui protège le matériau sain et limite son altération.

5.1.2.2. Comportement des matrices sous irradiation

Pour évaluer les dégâts dus à l'irradiation des matrices (destruction de la structure cristalline, amorphisation, etc.), plusieurs voies ont été explorées : comparaison aux analogues naturels (britholite, monazite/brabantite, zirconolite), étude du comportement des céramiques inactives sous irradiation externe par faisceaux d'ions, ou du comportement du matériau réel, c'est-à-dire de matrices contenant des actinides (effets des dégâts d'irradiation obtenus par des actinides à courte durée de vie).

Dans ce dernier cas, les noyaux d'actinides donnent naissance, par désintégration alpha, à des noyaux fils et à des ions hélium qui créent des dommages dans la matrice à l'échelle atomique : quelques centaines de déplacements atomiques sont observés sur le trajet de l'ion hélium et plus d'un millier sur celui du noyau fils. Ces déplacements atomiques dégradent la structure

cristalline du matériau dans lequel ils créent des domaines amorphes. L'hélium généré peut également participer à l'endommagement du colis lui-même.

5.2. Les actions transverses

5.2.1. Caractérisations structurales

Le but essentiel de cette action était d'amener les chercheurs à appliquer les méthodes spectroscopiques les plus modernes (rayonnement X, RMN multinucléaire, RPE, micro-Raman) aux matériaux radioactifs.

Trois méthodes ont été particulièrement approfondies :

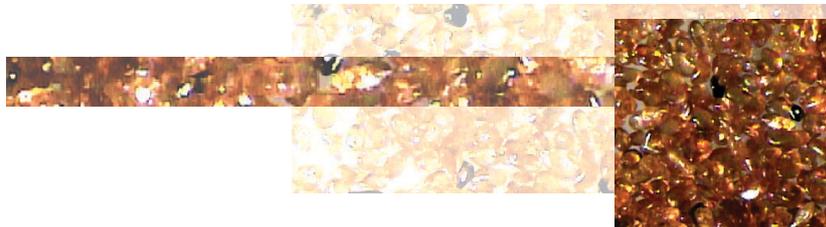
- Les applications du rayonnement synchrotron, en relation avec la construction de la ligne chaude Mars, qui sera implantée sur l'installation Soleil. La possibilité d'étudier des matériaux porteurs d'une activité élevée donnera des informations sur la tenue sous irradiation, la lixiviation d'échantillons dopés... en fonction de cette activité.

- La résonance magnétique nucléaire (RMN) qui donne des informations quantitatives (coordination, populations) sur les noyaux à spin non nul et est particulièrement bien adaptée à l'étude des milieux désordonnés diamagnétiques (verres, amorphes et gels) ou mal cristallisés.

Ces deux méthodes sont parfaitement complémentaires, mais la dernière est plus sélective vis-à-vis des éléments légers, alors que les techniques de rayonnement X conviennent mieux à l'examen des noyaux lourds. En particulier, la RMN est bien adaptée à l'étude des anions (O²⁻, F, Cl, etc.). Elle est en pleine évolution, grâce à des progrès technologiques constants (sensibilité et résolution augmentant avec le champ magnétique appliqué, sondes de plus en plus performantes), à des développements conceptuels (donnant accès à l'information structurale au-delà de la première sphère de coordination, RMN multidimensionnelle, etc) et aux avancées en traitement du signal.

- La troisième méthode est l'annihilation de positons, qui caractérise la structure électronique des matériaux à l'échelle atomique. Le positon, analogue de l'électron mais chargé positivement, est sensible aux variations locales du potentiel électrostatique dans un matériau ; la détection de son annihilation apporte une information originale sur le rôle des défauts lacunaires dans le matériau.

La technique développée pour l'étude du combustible UO₂ (cf. Axe 2, § 2.3) est transposable à l'étude des défauts d'irradiation dans les matrices performantes pour le stockage. La possibilité de transposer



ces expériences à des matrices de stockage des actinides mineurs et au combustible MOX ouvre une nouvelle perspective : celle de suivre in situ l'évolution des défauts d'auto-irradiation sur des échantillons faiblement dopés.

5.2.2. Lixiviation et gels

Deux objectifs ont motivé cette action : caractériser, aussi rigoureusement que possible, la durabilité d'une matrice et comprendre les mécanismes et la cinétique de son altération, grâce à la connaissance des produits secondaires formés (gels amorphes, stoechiométrie des phases mal cristallisées, ...).

Les études de durabilité chimique effectuées par les différents laboratoires ont été rationalisées : spécification des outils et des conditions d'essai (rapport surface/volume, température, pH, traceur utilisé pour mesurer l'altération, etc). Elles ont également permis de valider des résultats traçables et comparables.

Le développement de méthodes expérimentales et de concepts permettant de mieux appréhender les mécanismes mis en jeu lors de l'altération des verres et des matrices céramiques a été abordé. Afin de mieux interpréter les forts ralentissements de la vitesse d'altération, observés en conditions de saturation sur un grand nombre de matrices, deux domaines ont été plus particulièrement étudiés :

- les mécanismes de formation et d'évolution des gels,
- la précipitation/croissance des phases néoformées en fonction de la température, du pH, du rapport surface/volume, d'anions particuliers ...

5.2.3 Irradiations externes

Les moyens mis en jeu pour l'étude des 4 matrices confirmées ont été uniformisés. Deux types d'études ont été mis en œuvre : dopage aux ions hélium et irradiations externes des échantillons dopés, qui ont permis d'accéder aux coefficients de diffusion de l'hélium dans les différents matériaux.

Zirconolite : l'implantation d'ions hélium a fourni le coefficient de diffusion de l'hélium dans le domaine de température compris entre 300 et 830 °C ; $D_0 = 5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, ce qui correspond à une énergie d'activation de 1,05 eV.

Britholite et PDT : des irradiations externes ont été effectuées sur les matrices britholite (He) et PDT (He, ions lourds et rayonnement γ) ; le coefficient de diffusion de l'hélium, mesuré dans la britholite, vaut $10^{-18} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ à 100 °C.

5.2.4. Radiolyse aux interfaces

En situation de stockage, un aspect essentiel de la durabilité des matrices est évidemment leur comportement en présence d'eau *et* sous l'irradiation des radionucléides qu'elles renferment. La présence de radicaux libres dans l'eau peut avoir des conséquences importantes sur la tenue de l'interface solide-eau à long terme. On retrouvera les aspects fondamentaux de ce type d'étude dans la troisième partie (Axe 2, § 2.2).

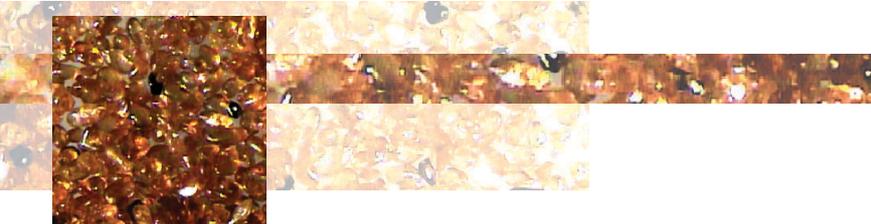
La radiolyse aux interfaces a été étudiée sur quelques matrices confirmées, la britholite posant des problèmes d'irradiation dans la configuration retenue. Les méthodes utilisées ont été uniformisées. Des travaux effectués, il ressort que le comportement sous irradiation, par des faisceaux d'ions He^{2+} , des matrices PDTU (composant de la matrice confirmée composite Monazite / PDT) et zirconolite diffère de celui qu'elles ont hors irradiation : on observe une accélération du relâchement, avec une dépendance par rapport à la fluence de l'irradiation qui paraît plus marquée pour le PDTU que pour la zirconolite. Dans le cas de la solution solide monazite/brabantite, des cibles plus denses permettront de retrouver des conditions d'irradiation identiques à celles subies par les autres matrices.

Ces études de radiolyse aux interfaces se poursuivent. Elles ont fourni l'occasion de développer des moyens originaux de caractérisation des interfaces solide/eau sous irradiation par un faisceau d' He^{2+} (une méthode plus rapide et moins coûteuse que d'introduire des émetteurs alpha à vie courte dans l'échantillon en situation de lixiviation). Les relâchements observés montrent d'ores et déjà qu'il est indispensable de tenir compte du phénomène de radiolyse alpha. Le programme est maintenant d'identifier les espèces radicalaires formées (il n'existe pas de données fondamentales sur ce point), de déterminer les rendements radiolytiques et de caractériser les défauts créés à l'interface sous irradiation d'hélium, via la technique de caractérisation des défauts par annihilation de positons.

Ces résultats sont essentiels pour déterminer les flux d'irradiation interne, dus aux radionucléides à insérer dans ces matrices, au-dessous desquels ces effets pourront être négligeables.

5.3. Conclusion

Dans l'esprit de la loi de 1991 et des souhaits de la Commission nationale d'évaluation, le cahier des charges établi sur les matrices pour le conditionnement spécifique des actinides mineurs et de certains produits



de fission à vie longue était relativement contraignant, notamment sur les paramètres concernant le stockage des actinides tri et tétravalents et la vitesse initiale d'altération, qui devaient être plus petites, de deux ordres de grandeur, que celles des matrices actuelles. Ces objectifs ambitieux pouvaient justifier le concept de conditionnement spécifique, solution alternative à la voie de séparation/transmutation.

Ces études ont été étroitement coordonnées et menées par des laboratoires et une large communauté

CNRS et CEA. La priorité attribuée aujourd'hui à la transmutation des actinides mineurs impose à cette communauté de limiter les études à la compréhension des propriétés de durabilité des matrices et au conditionnement spécifique à l'iode et au césium, produits de fission, très difficilement transmutables.

