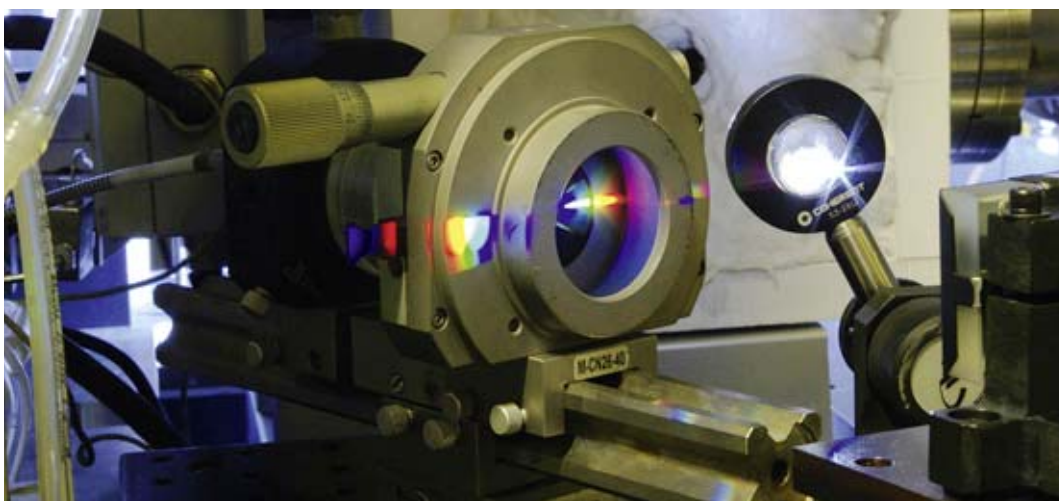


Comprendre les mécanismes chimiques de la radiolyse

Le phénomène de radiolyse se manifeste partout dans le cycle du combustible, puisqu'il est la conséquence de l'interaction du rayonnement nucléaire avec la matière, l'eau en particulier. Il provoque essentiellement la corrosion, la perte d'efficacité des procédés d'extraction des actinides et la production de gaz dangereux ou corrosifs. La chimie de la radiolyse, principalement radicalaire, doit être contrôlée et comprise jusque dans ses processus les plus fins.



CEA/Laboratoire de radiolyse

Expérience menée pour déterminer les rendements radiolytiques primaires de production des espèces radicalaires. La lumière transmise par un autoclave pouvant contenir de l'eau supercritique (374 °C, 221 bars) est dispersée avec un réseau optique, visible (du bleu au rouge) sur l'entrée d'une fente qui sélectionne la longueur d'onde envoyée au détecteur via une fibre optique (détection déportée). L'analyse en fonction du temps de l'intensité de lumière pendant une brève irradiation donnera la cinétique de formation et de recombinaison de l'espèce chimique considérée. Cette cinétique dépend fortement de la température, de la pression et du type de rayonnement utilisé.

Depuis la découverte du radium en 1898, le phénomène de radiolyse, qui correspond à la dissociation de molécules par des rayonnements ionisants, constaté peu après et se traduisant par l'observation d'un dégagement gazeux – mélange d'hydrogène et d'oxygène – lorsqu'un sel de radium était dissous dans de l'eau (H_2O), n'a cessé de s'affiner pour devenir, dès le début des années 70, un modèle comptant près de 50 réactions pour l'eau pure. C'est le système chimique le plus étudié et connu actuellement en radiolyse. Jusque dans les années 90, des bases de données de constantes de vitesse ont été élaborées pour de nombreux solutés en phase gazeuse ou liquide.

Le rayonnement nucléaire à la trace

Même si les premières études se faisaient avec du rayonnement alpha issu du radium par exemple, les mécanismes chimiques ont été étayés plus tard grâce à des faisceaux d'électrons pulsés qui mimaient parfaitement les effets des rayonnements gamma, mais avec une intensité de rayonnement bien plus forte. Observer l'effet des rayonnements alpha, protons, neutrons ou noyaux de recul oblige à polluer les solutions avec des sels radioactifs qui prennent part à la chimie, ce qui complique l'interprétation des résultats. En effet, l'oxydation ou la réduction de ces

sels par les radicaux de l'eau module la production d'hydrogène moléculaire (H_2). Ces rayonnements présentent des transferts d'énergie linéiques (TEL) élevés et ils sont accessibles avec les cyclotrons, en utilisant éventuellement leur structure temporelle intrinsèque. Le passage en mode impulsif permet la visualisation des radicaux libres de courte durée de vie (milliseconde maximum). La radiolyse gamma et électrons de haute énergie est donc bien connue, alors qu'elle l'est beaucoup moins avec des rayonnements de TEL plus élevés.

Pour bien maîtriser un phénomène de radiolyse, il faut connaître les doses déposées dans le milieu et les rendements radiolytiques primaires de production des espèces radicalaires lorsqu'elles ont suffisamment diffusé dans le milieu (figure 1). Pour l'eau à température et pression ambiantes, entre 100 ns et 1 µs après le passage d'une particule ionisante, les espèces sont réparties de façon homogène dans le milieu. Dès lors que l'énergie de la particule incidente est susceptible de provoquer une ionisation, typiquement au moins une dizaine d'eV, la chimie est prévisible. Si la solution est bien décrite (solutés, réactions et constantes de vitesse), il est relativement aisé de prédire le dégagement d'hydrogène et la production d'eau oxygénée (H_2O_2). Souvent ce n'est pas aussi simple et des connaissances beaucoup plus poussées sont

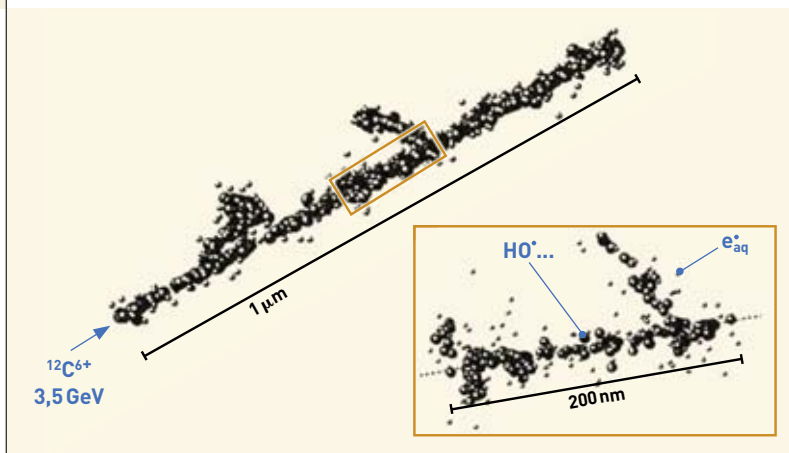


Figure 1. Trace d'ionisation obtenue par simulation de Monte-Carlo. Les ionisations et les radicaux qui en sont issus sont symbolisés par des points le long de l'axe de propagation de la particule ionisante (ici un ion carbone). Des axes secondaires (nommés rayons delta) sont créés par des électrons énergétiques éjectés du cœur de la trace. Quand la densité de ces rayons delta devient homogène, c'est-à-dire lorsque le TEL augmente, ils forment ce qui est appelé la « pénombre » dont le dépôt d'énergie, en l'occurrence la valeur du TEL, est celui des électrons.

indispensables. En effet, les rendements primaires ne sont pas connus avec précision pour tous les types de rayonnement et il n'existe aucune loi permettant de les déterminer. La seule valeur du TEL n'y donne pas accès. Ces rendements dépendent des concentrations des solutés lorsqu'elles sont supérieures à 0,01 mole/dm³, car les captures chimiques interviennent avant que la répartition des radicaux libres soit homogène. Ils dépendent également de la température. De plus, la loi d'Arrhenius n'est plus applicable au-delà de 250 °C pour calculer les constantes de vitesse car l'eau devient aussi un réactif et n'est plus seulement un solvant spectateur. Des expériences à température plus élevée sont nécessaires. En outre, les rendements primaires ne sont valables qu'en milieu homogène, donc sans interface. En effet, des études récentes montrent que le rendement de production d'hydrogène moléculaire est multiplié par au moins un facteur 10 dans des porosités nanométriques et mésoscopiques. Une fine couche d'eau en surface d'oxyde de plutonium peut aussi présenter un taux inhabituel de radiolyse.

Ces connaissances sont accessibles mais relèvent de recherches « fines » faisant appel à des résolutions temporelles allant de la femtoseconde à la nanoseconde. Puisque le modèle de radiolyse est un modèle de diffusion, si l'échelle de temps observée est petite, les dimensions spatiales deviennent elles aussi plus petites. Le zoom est à la fois temporel et spatial. Ces études doivent enfin révéler l'histoire secrète de la valeur des rendements primaires des espèces issues des ionisations, soit dans une chimie accélérée par la température ou par la proximité des ionisations à TEL élevé, soit dans une chimie voulue hétérogène dans des pores ou à l'interface entre molécule radiolysée et matériau. En outre, ces études en conditions extrêmes s'accompagnent de modélisation pour permettre un croisement simulation-expérience.

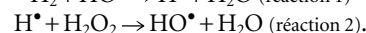
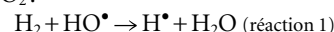
Quels effets sur le cycle du combustible ?

Les effets de la radiolyse sont présents partout dans le cycle du combustible étant donné qu'ils résultent de l'interaction du rayonnement nucléaire avec les

molécules d'eau du refroidissement des réacteurs à eau sous pression (REP), les molécules extractantes de la séparation des actinides ou les matériaux de confinement des déchets.

La radiolyse de l'eau des REP

La radiolyse de l'eau se manifeste de façon la plus flagrante dans les REP. Très tôt, le dégagement de H₂ et la corrosion par H₂O₂ se sont révélés être des problèmes dans la conception de ce type de réacteur. La chimie de la radiolyse a pu être contrôlée grâce à une bonne connaissance du mécanisme réactionnel, et notamment la réaction en chaîne dite de Allen entre H₂ et H₂O₂ :



Ces dernières se produisent tant qu'il y a H₂ et H₂O₂ en solution, c'est-à-dire tant que la radiolyse se poursuit. Comme les rendements primaires des radicaux hydroxyles HO[•] et de H₂ sont très différents, il est nécessaire d'injecter de l'hydrogène (de l'ordre de 0,001 mole/dm³) pour que la réaction en chaîne ait lieu. Aussi, l'injection d'hydrogène dans l'eau du circuit primaire des REP est une opération intégrée et maîtrisée par l'exploitant. Ainsi, tout se passe comme si l'eau ne se décomposait pas. Cependant, la chimie de l'eau des REP est complexe en raison des effets de la température, de la mixité des rayonnements à proximité des gaines de combustible, des additifs destinés au maintien du pH... Les réacteurs du futur ne rencontreront pas forcément de problème de radiolyse puisque les réacteurs à neutrons rapides de quatrième génération, par exemple, ne contiendront pas d'eau. Ce n'est pas le cas d'ITER qui sera refroidi par eau et soumis à une irradiation neutronique de 14 MeV.

La radiolyse des molécules extractantes

Le recyclage du combustible nucléaire, avant de produire des déchets ultimes, passe par des étapes d'extraction liquide-liquide pour extraire et séparer les actinides mineurs de l'uranium réutilisable. Après mise en solution dans l'acide nitrique concentré, des molécules comme le phosphate de tri-*n*-butyle (TBP) dans le procédé PUREX subissent la radiolyse en présence de rayonnement du combustible dissous. Bien que relativement stable, le TBP se décompose et doit être recyclé pour maintenir son pouvoir d'extractant du plutonium. Les procédés « plus fins » (SANEX) permettant l'extraction du curium et de l'américium mettent en œuvre des molécules telles que les malonamides. Les mécanismes chimiques de radiolyse de ces molécules sont étudiés et évalués, tant en termes de produits formés sous radiolyse que de radicaux transitoires. Comme elles sont dotées d'une architecture complexe (forme de pince complexante), la spectroscopie infrarouge résolue en temps et la spectrométrie de masse donnent accès aux liaisons chimiques impliquées dans la radiolyse et à leur mécanisme réactionnel.

La radiolyse des matrices de confinement

Les déchets ultimes sont confinés dans plusieurs types de matrices en fonction de leur activité. Les verres R7T7 de confinement des hautes activités ne semblent pas être sensibles à la radiolyse. Ce n'est pas le cas des matrices telles que le béton qui contient de

l'eau à des pH extrêmement alcalins (13-14) et subit une radiolyse importante conduisant à un dégagement d'hydrogène susceptible d'altérer le confinement et de s'échapper dans l'installation. Les études de la radiolyse de cette eau soumise à des rayonnements mixtes alpha et gamma sont complexes et les raffinements des modèles n'apportent pas toujours satisfaction. Les concentrations élevées d'hydroxyde (ions HO⁻) perturbent jusqu'à la définition même des rendements pris en compte dans les simulations. De plus, l'influence de la porosité du béton augmente fortement les rendements de production moléculaire connus pour l'eau libre, comme le ferait le TEL. Le défi réside dans l'établissement d'un lien entre les simulations des temps courts (Monte-Carlo) et des temps longs (résolution de systèmes d'équations différentielles).

Les défis futurs de la chimie sous rayonnement

Pour répondre à des besoins appliqués liés à la sûreté des installations ou à la performance d'un procédé, mais aussi pour aider à comprendre les processus impliqués en radiobiologie et en radiothérapie, les chercheurs du Laboratoire de radiolyse (UMR 3299 CEA-CNRS) de l'Institut rayonnement matière de Saclay (CEA/Iramis) doivent relever de nombreux défis pour appréhender les mécanismes intimes de la radiolyse dans les conditions extrêmes : rayonnements de TEL élevé, hautes températures et pressions, interface. L'objectif est de décrire dans le détail un dépôt d'énergie dans tout type de trace d'ionisation avec des simulations de Monte-Carlo en appui des expériences faisant un zoom sur les processus initiaux dans le domaine s'étendant de la picoseconde à la nanoseconde. Ceci pourra être réalisé en associant les nouvelles sources d'ions, notamment

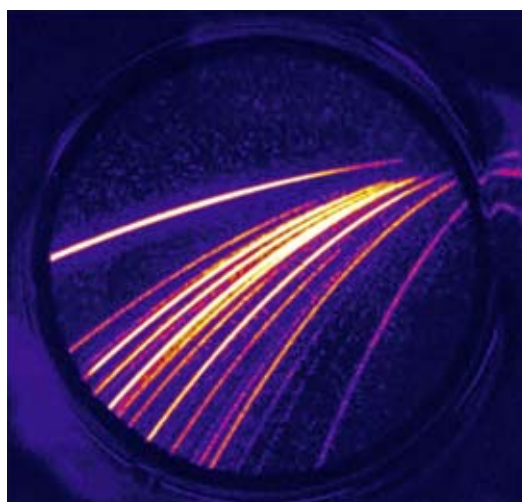


Figure 2. Paraboles de Thomson : analyse du faisceau de particules (principalement des protons et des ions carbone de quelques MeV d'énergie) issues de l'interaction entre une impulsion laser ultrabrève (picoseconde) de très forte puissance (térawatt) et une cible de diamant. Des projets de recherche actuels tentent d'utiliser ces particules, dont le TEL est élevé, pour étudier les processus ultrabrefs dans les traces d'ionisation dans de l'eau ou des polymères. L'emploi de ces particules en hadronthérapie est aussi un objectif lié au dépôt d'énergie en fin de trace (pic de Bragg) pour tuer les tumeurs malignes de certains cancers. La connaissance des mécanismes radiolytiques dans cette région est donc primordiale.

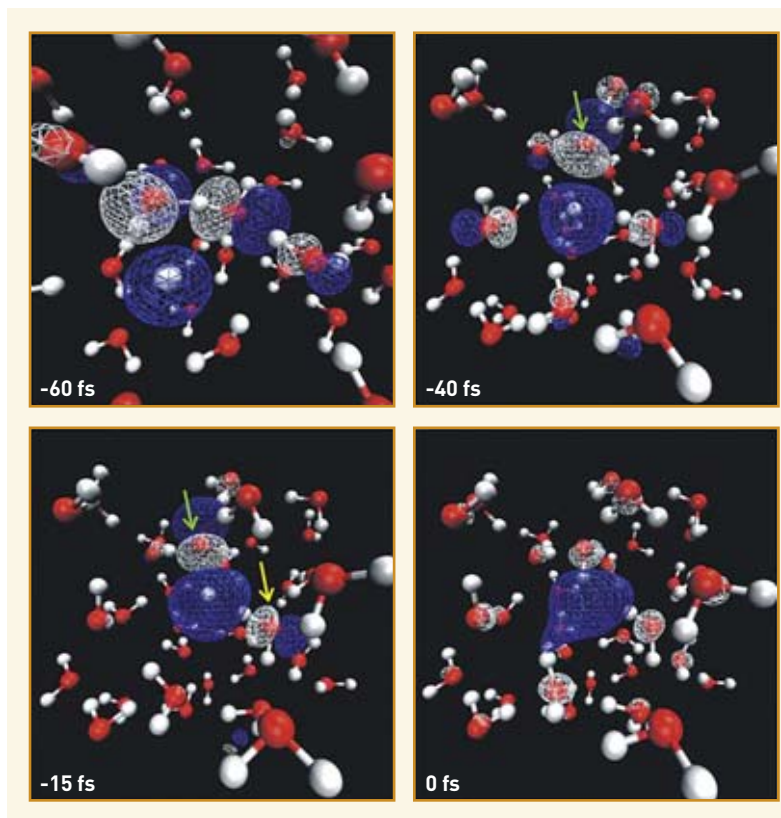


Figure 3. Représentation des étapes du processus de formation dans l'eau d'un électron hydraté e_{aq}⁻ à partir d'un proton H⁺ et d'un ion hydroxyde HO⁻. À t=0s, il est montré dans sa cage de solvation en bleu avec les molécules d'eau pointant vers lui leurs atomes d'hydrogène. La dynamique moléculaire reconstitue la finesse des interactions dans une réaction d'équilibre longtemps restée hypothétique.

déclenchées par laser (figure 2), à des expériences couplant la microscopie et la résolution temporelle pour observer les hétérogénéités dans les traces et évaluer les modèles. Les molécules plus complexes subissant les effets de la radiolyse seront analysées par des spectroscopies résolues en temps capables de révéler les liaisons chimiques touchées. C'est aussi vrai pour les nouveaux systèmes chimiques comme les liquides ioniques susceptibles d'accueillir des déchets nucléaires et pour lesquels de nombreuses études doivent être menées. En outre, les simulations en dynamique moléculaire peuvent dévoiler les processus intimes de certaines réactions bien ciblées (figure 3).

Un travail en réseau

Les verrous technologiques et scientifiques posés par les processus de radiolyse ne seront levés qu'en diffusant en réseau les compétences du CEA, de façon à ne plus subir la chimie de la radiolyse mais à l'intégrer au départ des réflexions et des études préliminaires dans les nouveaux concepts. C'est le rôle du Réseau CEA Radiolyse créé en 2007, et dont le Laboratoire de radiolyse est membre coordonnateur, qui capitalise les connaissances et communique avec tous les pôles du CEA pour faciliter les échanges dans tous les domaines concernés par la radiolyse.

> **Gérard Baldacchino**

Institut rayonnement matière de Saclay (Iramis)
Direction des sciences de la matière
CEA Centre de Saclay