

Ecole doctorale : SMRE
Laboratoire : UCCS
Discipline : Chimie (Molécules
et matière condensée)

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : LEMESLE Thomas

N° d'ordre : 41178

JURY :

Directeur de Thèse : Pr. Lionel Montagne

Rapporteurs : Pr. Abdesselam Abdelouas (Subatech Nantes), Pr. Jean Rocherullé (Université Rennes 1)

Membres : Dr. François O. Méar (UCCS Lille 1), Dr. Lionel Campayo (CEA Marcoule), Dr. Olivier Pinet (CEA Marcoule), Directeur de recherche Annie Pradel (Institut Gerhardt Montpellier)

TITRE DE LA THESE :

Etudes de matrices vitreuses aluminophosphates pour le conditionnement de l'iode radioactif

RESUME :

L'iode 129 est un déchet radioactif de moyenne activité à vie longue actuellement géré par dilution isotopique. Dans l'optique d'une gestion alternative par stockage en couche géologique, nos travaux portent sur le développement d'une matrice de conditionnement basée sur des verres de phosphates du système AgI-Ag₂O-P₂O₅-Al₂O₃ élaborés à basse température et sans volatilisation d'iode. L'alumine est introduite pour induire la réticulation du réseau phosphate et ainsi améliorer les propriétés thermiques et chimiques. Afin de définir une composition vitreuse répondant au cahier des charges, nous avons fait varier le taux d'iode, le rapport Ag₂O/P₂O₅ et la teneur en alumine. Pour 1 g.cm⁻³ d'iode, les observations MEB-EDS indiquent que l'alumine présente une solubilité limitée à 0,5 % mol., indépendante du rapport Ag₂O/P₂O₅. L'étude structurale par RMN-MAS de ³¹P, ²⁷Al et ¹⁰⁹Ag montre que l'aluminium adopte majoritairement une conformation octaédrique qui contribue de manière effective à la réticulation du réseau vitreux et que l'iode est incorporé sans agrégat. La mesure des corrélations RMN 31P-27Al confirment la présence d'un réseau aluminophosphate, et les corrélations 31P-31P indiquent que l'iode ne modifie pas la connectivité du réseau vitreux. Le verre de composition 28,8AgI-44,2Ag₂O-26,5P₂O₅-0,5Al₂O₃ présente le meilleur compromis entre le taux d'incorporation en iode et la durabilité chimique, possède une température de transition vitreuse de 123°C et une vitesse initiale d'altération en eau pure à 50°C de 6 g.m⁻².j⁻¹. Le comportement à long terme de ce verre est piloté par une structure post-altération à base de pyrophosphate qui retient près de 80% de l'iode initial.

Soutenance le 01/10/2013 à 9h30 Heures
Lieu Amphithéâtre IEMN