



Feuille de route « Chimie pour l'énergie nucléaire »

1 – DOMAINES D'APPLICATION DE LA CHIMIE POUR L'ENERGIE NUCLEAIRE ET THEMATIQUES SCIENTIFIQUES ASSOCIEES

La chimie est omniprésente dans l'industrie nucléaire civile. Le cycle du combustible, de la mine au déchet, fait appel à de nombreux procédés chimiques. Les conditions d'exploitation et la durée de vie des réacteurs sont limitées par des processus de corrosion qui relèvent également de la chimie. Enfin, la maîtrise de l'impact des installations nucléaires passe par une bonne compréhension des phénomènes de spéciation et de migration dans les différents compartiments de la géosphère et de la biosphère. Les différents domaines d'application de la chimie à l'industrie nucléaire sont résumés ci-après :

- **Amont du cycle**
 - Extraction minière
 - Conversion
 - Enrichissement (*pas évoqué dans cette feuille de route*)
 - Fabrication du combustible
- **Exploitation et sûreté des réacteurs**
 - Chimie du caloporteur et transferts de contamination en réacteur et hors réacteur en cas d'accident
 - Corrosion
- **Aval du cycle**
 - Dissolution du combustible usé
 - Séparation (*poussée, groupée*)
- **Gestion des déchets**
 - Conditionnement
 - Stockages et entreposages
- **Impact environnement et santé**
 - Radiobiologie, Toxicologie
 - Radioécologie, migration de radionucléides dans la biosphère
 - Evaluation d'impact, chimie des accidents graves.

Ces différentes applications font appel aux thématiques scientifiques suivantes :

- Chimie de coordination des éléments f
- Radiolyse
- Dynamique aux interfaces gaz-solide et liquide-solide (*dissolution-précipitation, germination-croissance, cinétique hétérogène, électrochimie*)
- Spéciation
- Chimie analytique
- Dynamique aux interfaces liquide-liquide
- Pyrométallurgie
- Métallurgie des poudres
- Thermodynamique et thermocinétique
- Chimie-transport
- Production d'isotopes

- Corrosion
- (Bio)-géochimie des radionucléides

La chimie fait de plus en plus souvent appel à la modélisation et à la simulation. Il faut donc associer aux thématiques précédentes une thématique transverse de modélisation.

2 – CONTEXTE ET ENJEUX

On passe ici en revue les différentes thématiques de la chimie et leurs enjeux pour l'énergie nucléaire. Ces enjeux sont ensuite transcrits en problèmes scientifiques.

L'hydrométallurgie restera encore longtemps le procédé de référence, pour le traitement de l'uranium dans l'amont du cycle et pour le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé. Ce traitement demande le développement de procédés de séparation poussée pour rendre le cycle plus propre, et de séparation groupée pour le rendre potentiellement moins proliférant. Ces procédés seront valorisés surtout avec l'avènement des réacteurs à neutrons rapides. L'enjeu scientifique est de maîtriser la **chimie de coordination des éléments f**, et plus particulièrement de comprendre la **sélectivité de la complexation**, d'en déduire des critères pour le choix des molécules complexantes, puis de développer des procédés d'extraction très sélectifs pour minimiser le nombre d'opérations, diminuer les rejets et les effluents, et réduire les coûts du procédé ainsi que les doses reçues par les opérateurs.

Malgré la prépondérance de l'hydrométallurgie en chimie nucléaire, les procédés de traitement **pyrométallurgiques** sont aussi utilisés pour certaines opérations de l'amont du cycle. Pour l'aval du cycle, ils représentent une alternative intéressante qu'il convient de ne pas négliger. Les procédés pyrochimiques sont particulièrement bien adaptés à un cycle du combustible métal, ou au traitement du combustible des réacteurs à sels fondus. Au plan scientifique, il s'agit de maîtriser les phénomènes de dissolution-précipitation, l'extraction liquide-liquide et les procédés électrochimiques en milieu sels fondus.

Un autre enjeu important, spécifique à la chimie nucléaire, est de comprendre les mécanismes de la **radiolyse** en milieu organique et aqueux et aux interfaces de ces milieux avec des solides. Plus spécifiquement, il s'agit de comprendre et de modéliser les mécanismes de la création et de la recombinaison des radicaux libres en milieu liquide, phénomènes caractérisés par la dynamique rapide des réactions en jeu. Il y va de la maîtrise des procédés de traitement évoqués plus haut : les molécules extractantes utilisées dans les procédés de traitement du combustible usé sont soumises à des doses importantes de rayonnements ionisants, susceptibles de les décomposer et de provoquer des réactions parasites dans le milieu séparatif. La radiorésistance est l'un des critères de choix des molécules extractantes. La compréhension et la modélisation des facteurs structuraux et conformationnels qui influent sur cette radiorésistance est donc un enjeu fort pour le traitement. Maîtriser la radiolyse est aussi indispensable pour la sûreté des installations nucléaires car la radiolyse modifie la réactivité des matériaux nucléaires et accélère leur corrosion, et donc leur dégradation. La radiolyse de l'eau, en phase aqueuse et gazeuse, joue également un rôle essentiel sur la réactivité des produits de fission en cas d'accident, notamment pour l'iode. L'étude de l'action des radicaux sur des molécules contenant de l'iode, du césium ou du ruthénium par exemple est un enjeu fort en terme d'évaluation des rejets et donc de risque sanitaire vis-à-vis des populations.

Enfin, il y va aussi de la compréhension des effets des rayonnements sur le vivant car les dégâts dus aux rayonnements ionisants dans les cellules vivantes sont dus principalement à des phénomènes de radiolyse.

Les procédés chimiques de l'industrie nucléaire mettent souvent en jeu des phénomènes de **dissolution-précipitation** : dissolution de l'uranium du minerai concassé, dissolution du combustible usé en milieu nitrique, procédés de précipitation et co-précipitation oxalique de

composés d'actinides, procédés de vitrification des déchets... Il s'agit aussi de comprendre la formation de colloïdes et d'agrégats dans les procédés du cycle, afin de les maîtriser. Il s'agit encore de comprendre et de modéliser les phénomènes de dépôt dans les circuits de caloporteur des réacteurs. La compréhension et la maîtrise de la corrosion métallique et du comportement à long terme des verres et des bétons passent également par une bonne compréhension des phénomènes de dissolution-précipitation en jeu.

Un autre enjeu important de la chimie pour l'énergie nucléaire est celui de la **mesure et de la spéciation**. Maîtriser les procédés du cycle implique en particulier de savoir sous quelle forme chimique se trouvent les radionucléides dans lesdits procédés (dissolution du combustible usé, extraction). Il importe également de savoir mesurer localement et en temps réel les paramètres chimiques d'un milieu. D'autre part, maîtriser l'impact environnemental des activités nucléaires implique de savoir mesurer des traces de radionucléides dans l'environnement. Les activités nucléaires mettent souvent en jeu des matières radioactives dont la manipulation impose des précautions de radioprotection, d'où l'intérêt de disposer de méthodes de mesure chimique à distance, sans contact, mettant en jeu de petites quantités de matière. Enfin, il s'agit aussi de mieux contrôler les réacteurs nucléaires, et en particulier, d'élargir la panoplie de l'instrumentation en ligne dans ce milieu chimique extrême qu'est le caloporteur (eau aujourd'hui et peut-être aussi métaux liquides demain).

Dans le contexte de l'évaluation des conséquences d'un accident dans un réacteur nucléaire électrogène ou pour des réacteurs expérimentaux tel qu'ITER¹ qui présente une spécificité avec les risques liés à l'exploitation du tritium, la maîtrise des réactivités entre gaz et substrat est importante du fait de la complexité de la structure des installations. Si ces interactions représentent à court terme des puits pour les termes sources des espèces gazeuses, le déplacement des équilibres thermohydrauliques et chimiques en cours d'accident peut conduire à des re-volatilisations et donc à des termes sources différés. Ces phénomènes qui ont été observés expérimentalement doivent être correctement modélisés.

Les procédés du cycle du combustible mettent en jeu des liquides non-miscibles, dans l'amont du cycle pour l'extraction minière, et dans l'aval du cycle pour le traitement. La **dynamique des transferts aux interfaces liquide-liquide** et le transport dans les liquides déterminent dans une large mesure la cinétique d'extraction des actinides et des impuretés. Avant de décrire les transferts d'espèces chimiques à travers ces interfaces, il faut comprendre et modéliser leur structure, celle-ci pouvant être déterminée par l'existence d'ions ou de molécules qui s'y concentrent et s'y auto-organisent, modifiant ainsi ses propriétés électriques, et lui faisant jouer un rôle de barrière, éventuellement douée de sélectivité.

Le circuit primaire des réacteurs à eau est le siège de phénomènes chimiques très particuliers, liés à la fois à la haute température du milieu aqueux et aux phénomènes de radiolyse : la contamination du circuit primaire par des produits de corrosion activés ou des radionucléides libérés par la rupture de la gaine de crayons combustibles pose des problèmes de radioprotection des opérateurs lors de la maintenance du réacteur. Pour prédire l'importance et la localisation de la contamination primaire, il convient de décrire correctement le terme source que constitue la corrosion généralisée des composants en acier inoxydable et en alliage de nickel. Si les mécanismes sont aujourd'hui connus, il reste à les mettre en équation pour une modélisation fiable et robuste.

Un enjeu d'un autre ordre, mais qui touche lui aussi au domaine de la corrosion, est d'assurer une longue vie aux composants du réacteur en mettant ces derniers dans des conditions chimiques aussi peu agressives que possible.

¹ International Thermonuclear Experimental Reactor

Les données **thermodynamiques** sont indispensables dans à peu près tous les domaines de la chimie nucléaire, pour savoir quelles espèces vont se former dans les réactions chimiques en jeu, sous quelle phase et avec quelle stabilité. Cependant, la thermodynamique propose, et la thermocinétique et le transport disposent, c'est pourquoi il faut considérer les données thermodynamiques au sens large, et compléter les connaissances purement thermodynamiques (statiques) par la connaissance de données **thermocinétiques** comme les énergies d'activation des réactions chimiques pour remonter aux paramètres cinétiques des réactions, par exemple *via* la théorie de l'état de transition. Les domaines de chimie nucléaire qui nécessitent encore d'améliorer nos connaissances en matière de données thermodynamiques sont les suivants :

- Phases siliceuses et magnésiennes néoformées lors de l'altération des verres nucléaires en milieu géologique, pour l'étude des stockages profonds de déchets vitrifiés.
- Spéciation des actinides, des produits de fission et d'activation en phase aqueuse (diagrammes de Pourbaix) pour l'étude des stockages de déchets et les études d'impact en scénario accidentel.
- Formation de phases cristallisées ou de gouttes liquides de platinoïdes dans le procédé de vitrification.
- Spéciation et formation de phases dans le corium (seul ou en interaction avec l'acier de la cuve ou le béton du récupérateur), pour l'étude des accidents graves.
- Stabilité des phases d'oxydes ou de carbures d'actinides en présence de métal, de carbone et d'oxygène, pour l'étude de la fabrication du combustible et de son comportement en réacteur en fonctionnement normal et en cas d'accident.
- Binaires Métal1-Métal2 pour l'étude de la fragilisation par les métaux liquides.
- Ternaires U ou Th, O, F, Cl pour l'étude de la pyrochimie et de la conversion.
- Thermodynamique et thermocinétique des molécules extractantes et des composés d'actinides, pour l'étude du procédé de traitement (dissolution et extraction).
- Thermocinétique en phase gazeuse entre les molécules contenant des produits de fission, l'hydrogène, la vapeur d'eau et des radicaux, pour l'étude des situations accidentelles.

L'élaboration et le comportement du combustible mettent en jeu des phénomènes de chimie du solide. Il s'agit d'abord de savoir élaborer un **combustible** UOX et MOX aux propriétés contrôlées. Le combustible oxyde étant une céramique, son élaboration relève de la chimie du solide pour la préparation des poudres et pour leur frittage. Toutefois, l'utilisation de nouvelles voies de synthèse de type sol-gel permettrait de travailler en conditions « douces » (en termes de température et de chimie) et d'élaborer des oxydes, ou des mélanges d'oxydes, en restant en milieu confiné (en phase aqueuse) pendant la synthèse. Pour bénéficier pleinement de cet avantage, très favorable dans le domaine du nucléaire, l'étape de mise en forme doit également pouvoir se faire directement depuis la solution (lors de la formation du gel).

Pour obtenir un combustible susceptible de bien se comporter sous irradiation, il faut savoir faire une céramique homogène (afin d'éviter les problèmes de taux de combustion local élevé et de points chauds) et à gros grains (pour minimiser le relâchement des produits de fission gazeux).

L'irradiation du combustible en réacteur produit des dommages dans le réseau cristallin de la céramique, provoque l'accumulation de bulles d'hélium et crée de nombreux produits de fission aux propriétés chimiques très variées, souvent peu solubles dans la matrice cristalline du combustible. C'est leur migration dans le réseau, l'accumulation aux joints des grains et leur relâchement hors de la céramique ainsi que la néoformation de nouvelles phases solides qu'il s'agit de maîtriser pour donner au combustible la capacité de résister à des irradiations longues (enjeu des forts taux de combustion) et à des variations de puissance (enjeu de flexibilité). Cette connaissance est également indispensable pour prédire le comportement du combustible en situation accidentelle. En conséquence, il faut savoir

modéliser, prévoir et contrôler l'accumulation et la migration des défauts et des espèces chimiques dans la céramique. La connaissance des défauts et des impuretés (produits de fission) dans la matrice du combustible représente un enjeu important pour maîtriser son comportement thermomécanique ainsi que pour caractériser l'état initial d'une séquence accidentelle qui est fondamental pour sa gestion et pour l'évaluation de ses conséquences. Pour les combustibles des réacteurs à neutrons rapides, il faut maîtriser en outre les phénomènes de sublimation-condensation et de migration sous gradients thermiques.

A plus long terme, pour réaliser un cycle du combustible « propre » (i.e. qui minimise les quantités de matières radioactives à vie longue (plutonium et actinides mineurs) à stocker en site géologique), il faudra savoir élaborer des combustibles « sales » (i.e. chargés en éléments radioactifs recyclés pour être transmutés). La compréhension du comportement des produits de fission dans ces combustibles est essentielle pour gérer au mieux des situations accidentelles.

Plusieurs problèmes de chimie nucléaire demandent la maîtrise de **phénomènes couplés chimie-transport**. Citons en deux qui sous-tendent des enjeux particulièrement importants :

- La maîtrise des procédés de génie chimique dans l'industrie chimique nucléaire (amont et aval du cycle) tels que la dissolution de l'uranium des minerais, la dissolution du combustible usé, les procédés de traitement du combustible usé et le conditionnement des déchets par vitrification ou torche à plasma.
- La maîtrise des contaminations radioactives en réacteur et dans l'environnement. Il s'agit ici de bien connaître et modéliser les phénomènes de transport de radionucléides dans le circuit primaire des réacteurs, en prenant en compte le couplage entre transport et dissolution-précipitation. La démonstration de sûreté des stockages de déchets radioactifs et des mines d'uranium passe également par la maîtrise des phénomènes de migration de radionucléides dans la géosphère et la biosphère. Les problèmes scientifiques associés concernent le comportement à long-terme des argiles, des métaux, des bétons et des verres en milieu géologique ainsi que la migration des radionucléides dans les sols et les roches du sous-sol, en considérant toutes les interactions du cycle bio-géochimique.

Le transport des espèces chimiques peut se faire à travers une barrière diffusive solide (corrosion, comportement à long-terme des verres) ou une couche-limite hydrodynamique (dissolution-précipitation), une barrière poreuse en régime convecto-diffusif (migration en stockage profond) ou un appareil de génie chimique (transport advectif à travers un « tuyau »). La modélisation de ces couplages peut poser des problèmes numériques si l'on a affaire à des fronts, avec de forts gradients de pression, de densité, de concentration ou de température.

A une époque où les usines de l'amont du cycle sont à rénover en Europe, la **chimie de la conversion** reprend une importance particulière. Il s'agit en particulier de savoir contrôler les caractéristiques physiques des produits de la conversion (en particulier la poudre d' UO_2 utilisée pour le frittage des pastilles de combustible : granulométrie, coulabilité).

Cet objectif implique de savoir maîtriser et modéliser la cinétique hétérogène gaz-solide et la corrosion par les composés fluorés de l'uranium dans les différentes étapes de la conversion $\text{UO}_2 \leftrightarrow \text{UF}_6$.

La **production d'isotopes** est l'une des spécificités de la chimie nucléaire. La médecine a besoin d'isotopes radioactifs pour le diagnostic (molécules marquées pour l'imagerie, le traçage) et pour la thérapie (irradiation de tumeurs). L'industrie et la recherche utilisent des isotopes radioactifs produits par irradiation (générateurs thermoélectriques pour le spatial, sources de neutrons, traceurs, etc.). Enfin et surtout, l'industrie nucléaire utilise de l'uranium enrichi pour ses réacteurs à eau.

Pour toutes ces applications, il s'agit surtout d'optimiser les procédés industriels de production d'isotopes (irradiation, séparation), et en particulier, de réduire leur coût.

La maîtrise des phénomènes de **corrosion** et, plus généralement, de **comportement à long-terme des matériaux** représente un autre enjeu crucial pour le nucléaire. En effet,

- La tenue des gaines du combustible dans le milieu corrosif des réacteurs nucléaires limite la durée de séjour des combustibles en réacteur, ainsi que l'énergie que l'on peut extraire du combustible. Les problèmes scientifiques posés sont ceux des mécanismes d'oxydation des alliages de zirconium, du rôle des éléments d'addition dans ces alliages, de la corrosion par l'iode pour la maîtrise de l'interaction pastille-gaine, et de la tribo-corrosion (fretting).
- La tenue à la corrosion des générateurs de vapeur et des couvercles de cuve contribue à la rentabilité de l'exploitation des réacteurs nucléaires. Le problème scientifique est ici celui de la corrosion sous contrainte.
- La tenue sous rayonnement des polymères présents dans une enceinte de confinement (câbles, peintures) doit être modélisée sur le long terme dans un contexte d'extension de la durée d'exploitation du parc.
- La tenue des appareils chimiques mis en œuvre dans le traitement pose le problème de la maîtrise de la corrosion en milieu nitrique concentré.
- Les usines de l'amont du cycle mettent en œuvre de l'UF₆, agent très corrosif.
- Le terme-source d'un stockage géologique de déchets conditionnés dans des bétons ou des verres relève de la problématique du comportement à long-terme de ces matrices de confinement en milieu souterrain.
- Enfin, le développement des réacteurs de quatrième génération passe par la maîtrise de phénomènes de corrosion nouveaux : corrosion par les impuretés de l'hélium (réacteur à caloporteur gaz), corrosion par l'eau supercritique (réacteur à eau supercritique), corrosion par le plomb liquide (réacteur rapide refroidi au plomb) ou corrosion par les sels fondus (réacteur à sels fondus).

La diversité des domaines de l'industrie nucléaire où intervient la chimie pourrait conduire à considérer cette industrie comme une industrie chimique ! L'un des grands enjeux transverses pour mettre en œuvre et maîtriser ces processus chimiques réside dans sa **modélisation et la simulation numérique**.

Les calculateurs actuels rendent envisageables des calculs *ab initio* ou de Dynamique Moléculaire à grand nombre d'atomes ou de molécules. Grâce aux progrès de la puissance de calcul, on peut désormais simuler des systèmes ou des phénomènes chimiques complexes. La simulation doit permettre d'abord de structurer les connaissances. Elle doit permettre aussi de fonder des paramètres déterminés jusqu'ici empiriquement sur des bases théoriques solides. Elle doit enfin servir de guide pour prédire le comportement de systèmes chimiques et permettre l'optimisation de procédés.

3 – VEROUS SCIENTIFIQUES

On liste ici les principaux obstacles à lever pour faire progresser la discipline.

- En matière de **Chimie de coordination des éléments f**, il y a trois verrous principaux : 1) la modélisation *ab initio* des éléments 5f est difficile à cause de la nécessité de prendre en compte corrélations et effets relativistes dans la détermination de la fonction d'onde électronique ; 2) la combinatoire ion à complexer/molécule complexante/solvant est énorme ; 3) l'influence de l'environnement de la molécule complexante sur la complexation est très importante ; le fait de **prendre en compte le solvant et le diluant autour de la molécule complexante** représente un grand défi pour la modélisation.

- Le principal obstacle au développement du **traitement par voie pyrochimique** vient de la sélectivité encore faible, et des rendements d'extraction souvent insuffisants. Il y a peu d'espoir de récupérer séparément chaque actinide. La corrosion par les sels fondus représente aussi un problème majeur, qui conditionne la viabilité industrielle de ces procédés.
- Pour la **radiolyse**, la difficulté vient de la **modélisation** qui devra être multi-échelle (de la femto-seconde à la centaine d'années) et de la **caractérisation de réactions chimiques radicalaires rapides** notamment en conditions extrêmes : effets du type de rayonnement, effets de température, de pression, de concentration, d'interface et effets combinés.
- Il est nécessaire de connaître les **données thermodynamiques** sur les phases en présence et les **constantes de réaction** aux interfaces, en particulier pour l'approche des phénomènes de dissolution-précipitation. Un facteur encore insuffisamment connu est la formation de solutions solides.
- En matière de **chimie analytique**, il s'agit surtout de faire un choix judicieux des méthodes analytiques les plus prometteuses, puis de les développer sur trois fronts : 1) la **miniaturisation** ; 2) la **sensibilité** (détection de traces dans le vivant et dans l'environnement) ; 3) **de nouvelles méthodes pour caractériser la spéciation**. La maîtrise des techniques de micro-fluidique et des techniques optiques représente un défi important. En matière de spéciation, le verrou vient de l'incomplétude des connaissances des propriétés thermodynamiques et thermocinétiques des espèces chimiques en jeu.
- Pour la **dynamique aux interfaces liquide-liquide**, le défi sera de comprendre la structure de l'interface et de maîtriser le rôle des composés dotés de propriétés tensioactives, et pour cela, de **modéliser de façon couplée cinétique chimique, transport et électrostatique**.
- La maîtrise de la **chimie du circuit primaire des réacteurs à eau** se heurte au manque de **moyens de mesurer le pH et le potentiel redox** dans les conditions de pression et de température du circuit primaire. Des tampons pH normalisés dans ce domaine de température manquent également.
- En matière de **Thermodynamique et Thermocinétique**, l'énorme variété des espèces chimiques à considérer et le nombre plus grand encore de réactions possibles entre elles interdisent de prédéterminer toutes les enthalpies de formation et toutes les énergies d'activation. Il faut cibler les domaines les plus importants, et développer des **outils de modélisation rapides permettant de déterminer ces quantités thermodynamiques et thermocinétiques** au fur et à mesure des besoins.
- En lien avec le point précédent, un enjeu pour l'**évaluation des termes sources en cas d'accident** concerne la **modélisation des substrats métalliques et polymériques** et de leurs interactions avec les molécules en phase gazeuse.
- L'élaboration et le **comportement sous irradiation du combustible** se heurtent à deux obstacles principaux : le **mécanisme de l'action des additifs de frittage** est mal compris et le retour d'expérience des irradiations du combustible aux neutrons est très lent. De plus l'alternative d'**élaboration du combustible par des procédés dit de chimie douce** est un défi expérimental qui mériterait d'être comparé aux procédés classiques de chimie du solide.

- S'il est facile de décrire les **couplages chimie-transport** avec partage linéaire des espèces (modèles Kd), valables au voisinage de l'équilibre chimique, il est beaucoup plus difficile de coupler chimie et transport dans les cas hors équilibre avec prise en compte de cinétiques rapides car la description de ces couplages nécessite le recours à des **formalismes non-linéaires** (les phénomènes de dissolution-précipitation sont souvent dans ce cas). La modélisation de la propagation de fronts (redox, pH, densité, température) demande la **prise en compte de gradients forts** (concentration, température), ce qui pose un autre défi à la modélisation, lui aussi d'ordre numérique.
- En matière de **chimie de la conversion**, on manque de **données thermo-cinétiques sur les réactions de (dé)fluoruration de l'uranium**.
- La description du **colmatage dans les bétons ou les argiles** se heurte à des problèmes de modélisation. Une approche multi-échelle sera nécessaire pour pouvoir prendre en compte de manière pertinente au niveau du milieu poreux les **processus de précipitation/dissolution agissant à l'échelle de pores**.
- L'analyse de l'**impact environnemental des contaminations radioactives** se heurte à un manque de connaissance de la **mobilité des radionucléides** et de leur **spéciation** dans les différents compartiments du système multi-échelle bio-géochimique qui est souvent mal caractérisé, eu égard aux interfaces minéraux/solutions, aux contrôles redox et à la présence de matière organique et de colloïdes.
- La **corrosion met en jeu des phénomènes couplés**, portant en eux toute la complexité de la chimie : la cinétique chimique hétérogène, la dissolution-précipitation, le transport (diffusif, sous champ électrique) à travers des couches passives et des couches-limites, etc... Les conditions chimiques locales peuvent être très différentes des conditions chimiques globales, et les impuretés ainsi que les défauts peuvent jouer un rôle majeur même s'ils sont en quantité minime. La corrosion sous radiolyse est mal connue. **Trouver un fil directeur pour traiter les problèmes de corrosion** autrement que comme une suite de cas particuliers relève du défi.

La modélisation en chimie peut se faire à différentes échelles, du microscopique (atomes, ions) jusqu'au macroscopique (génie des procédés). L'un des grands défis de la simulation en chimie (pas seulement nucléaire) est de **relier ces échelles** en un tissu cognitif continu et cohérent. Le but n'est pas simplement de choisir la bonne échelle de description mais de faire le lien entre elles. L'un des verrous importants dans ce domaine concerne la justification mathématique des hypothèses de passage entre les modèles. Cette approche multi-échelle peut s'appuyer sur la notion de « volumes élémentaires représentatifs ». L'exercice de modélisation-simulation multi-échelle des matériaux montre la voie à suivre. Il existe actuellement une nébuleuse composée de nombreux codes de calcul et de bases de données dédiés à des problèmes chimiques très spécifiques. Un autre défi est de **doter la communauté d'une plate-forme de codes généraux et de bases de données**, dûment validés, et structurés pour pouvoir être interfacés.

La tâche est immense. Il s'agira d'abord de **fédérer la communauté des modélisateurs en chimie** pour développer des outils génériques.

4 – OUTILS DE RECHERCHE THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX

On passe ici en revue les outils de recherche théoriques et expérimentaux pour l'étude des différents thèmes de la chimie nucléaire, en insistant plus particulièrement sur ceux qui mériteraient à notre avis une attention ou des développements spéciaux.

4.1 Chimie de coordination des éléments f

Pour comprendre la **sélectivité de la complexation**, un outil théorique de choix est la **Dynamique Moléculaire**. Un outil expérimental envisageable est le **screening** de molécules organiques en microréacteur.

4.2 Radiolyse

Pour l'étude théorique de la radiolyse : le **calcul *ab initio*** de la structure des radicaux libres et la **Dynamique Moléculaire** pour simuler la spéciation et la réactivité des radicaux sont des éléments essentiels pour la compréhension des phénomènes microscopiques. Ils viennent compléter les **simulations Monte Carlo** à l'échelle mésoscopique et les algorithmes de résolution d'équations différentielles (logiciel Chemsimul par exemple) au niveau macroscopique, considérant aussi les processus de transport.

Pour l'étude expérimentale de la radiolyse : associées à des **faisceaux pulsés de particules ionisantes**, les techniques spectroscopiques basées sur les **sources laser femtosecondes** permettent de suivre les étapes des réactions radicalaires en jeu dans la radiolyse (approche pompe-sonde, un laser servant à la fois pour l'irradiation en produisant des particules ionisantes, et pour l'analyse).

L'**implantation d'ions radioactifs** pour étudier l'effet de la radiolyse sur des surfaces réactives est peut-être un outil à développer.

4.3 Dissolution-précipitation

La **Dynamique Moléculaire** doit permettre une approche microscopique des phénomènes de dissolution-précipitation. A une échelle plus macroscopique, les **modèles couplés Chimie-Hydrodynamique** sont à développer, en prenant en compte loi d'affinité, diffusion, solutions solides non-idéales, gradients de concentrations dans le solide, etc. .

4.4 Chimie analytique ; spéciation

Pour l'étude théorique de la spéciation, on dispose de **bases de données thermodynamiques**, en particulier de diagrammes de Pourbaix pour la spéciation des actinides en solution aqueuse. Un outil important pour la détermination de ces diagrammes de stabilité des espèces chimiques est la **Dynamique Moléculaire**.

Pour l'étude expérimentale de la spéciation, on dispose déjà d'une vaste panoplie d'outils de chimie analytique, avec toutes les variantes de la spectrométrie de masse, ainsi que des **LIBS², SNOM³, CRDS⁴, Electro-spray, électrodes pour la mesure locale du pH ou du potentiel redox** dans les milieux liquides.

4.5 Dynamique aux interfaces liquide-liquide

La **Dynamique Moléculaire** est probablement un outil de choix pour modéliser la dynamique aux interfaces liquide-liquide. A une échelle plus macroscopique, les codes de type **Diffusion-Poisson**, analogues à ceux utilisés en corrosion pour modéliser le transport d'ions sous champ au travers de couches passives pourraient être d'un certain secours.

² Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

³ Scanning Near-Field Optical Microscopy

⁴ Cavity Ring Down Spectroscopy

Au plan expérimental, les membranes cellulaires peuvent être une source d'inspiration pour développer des interfaces liquide-liquide à propriétés contrôlées.

4.6 Chimie à haute température

Les **bases de données thermodynamiques** des composés d'actinides à haute température sont des outils essentiels pour la pyrochimie et pour l'étude des accidents. De même, les bases de données thermodynamiques et thermocinétiques (Zr, O, H) à haute température font partie de la boîte à outils pour l'étude de la chimie du circuit primaire des réacteurs à eau. Ils doivent être interfacés avec les codes chimie-transport incluant la dissolution-précipitation.

Pour les études de pyrochimie ou pyrometallurgie les outils expérimentaux sont les **laboratoires chauds** dédiés à ces milieux corrosifs et en température.

4.7 Thermodynamique et Thermocinétique

La méthode **Calphad** s'appuie sur des mesures de masse et de chaleur mettant en œuvre calorimètres et thermobalances. Pour le futur, la chimie théorique devrait pouvoir fournir les outils prédictifs permettant de **générer les données thermodynamiques et thermocinétiques à partir des premiers principes**. L'approche thermodynamique est pertinente pour appréhender le comportement des matériaux à très haute température car les aspects cinétiques sont moins prégnants (spéciation et la formation de phases dans le corium pour l'étude des accidents de fusion de cœur). Le développement de la base NUCLEA, déjà relativement complète, devra être poursuivi.

4.8 Combustible : élaboration et comportement sous irradiation

Pour étudier l'élaboration et le comportement sous irradiation du combustible, les outils expérimentaux sont les **Laboratoires chauds et Chaînes blindées**, qui permettent à la fois la fabrication et la caractérisation du combustible avant et après l'irradiation. Les réacteurs d'irradiation (**OSIRIS, RJH**) complètent la panoplie, sans oublier **Jannus** ou la **ligne MARS du synchrotron SOLEIL** pour des expériences d'irradiation à effets séparés. Les outils théoriques permettant la description microscopique du combustible (**DFT**⁵, **Dynamique Moléculaire**) sont en cours de développement ; il faut compléter ces connaissances par de bonnes bases de données thermodynamiques (**Fuelbase, Méphista**).

4.9 Systèmes couplés chimie-transport

La **plate forme Alliances** représente déjà une bonne base de **modélisation des systèmes couplés chimie-transport**. Elle est actuellement appliquée aux stockages des déchets, mais on peut espérer étendre son domaine d'application à d'autres systèmes couplés chimie-transport, ce qui valoriserait l'effort fait pour la développer.

Côté expérience, on dispose de pilotes de procédés et de colonnes instrumentées.

4.10 Chimie de la conversion

Les **données thermodynamiques** des systèmes U, O, F à haute température sont des outils théoriques indispensables.

Thermo-balances, réacteurs à flamme et fours tournants sous atmosphère contrôlée font partie de la panoplie expérimentale. Ces outils doivent pouvoir être utilisés en milieu uranium.

4.11 Production d'isotopes

On dispose de sources de neutrons (réacteurs expérimentaux) et de dispositifs d'irradiation pour la production d'isotopes par irradiation.

⁵ Density Functional Theory

4.12 Corrosion et comportement à long-terme des matériaux

Outils théoriques : les **approches *ab initio* et de Dynamique Moléculaire** permettent désormais de modéliser les trois grands phénomènes à l'œuvre dans tout processus de corrosion : les phénomènes redox aux interfaces, les phénomènes de transport d'espèces chimiques, et les phénomènes de dissolution-précipitation (Figure 1).

D'autre part, les outils expérimentaux dont nous disposons pour l'étude de la corrosion progressent. Nous disposons aujourd'hui d'une panoplie de boucles et de moyens de caractérisation (techniques d'imagerie chimique nanométrique, applicables à l'étude des verres altérés et les couches néoformées) qui permettent d'espérer mieux tirer parti des expériences.

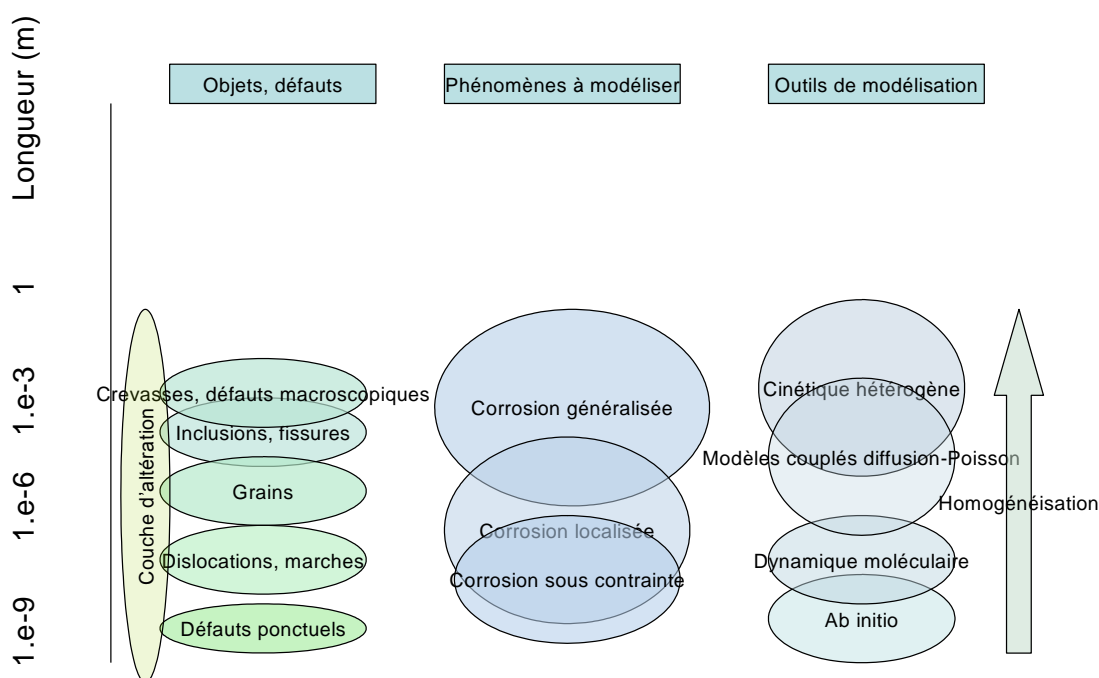


Figure 1 – La corrosion métallique : un ensemble multi-échelle de phénomènes, et les outils pour les aborder.

4.13 Modélisation-simulation en chimie

Des modèles, transcrits en codes de calcul, existent à toutes les échelles de description des phénomènes chimiques : DFT, Dynamique Moléculaire, modèles mésoscopiques, Cinétique Chimique, Chimie-Transport, Génie Chimique. Le défi est de **relier ces échelles** entre elles. Le défi porte d'abord sur la méthode, car le changement d'échelles fait passer de descriptions particulières (atomes, molécules) à des descriptions continues. Les simulations aux petites échelles doivent permettre, par des étapes successives de **coarse-graining**, de justifier l'emploi des modèles phénoménologiques utilisés à grande échelle, ou le cas échéant de les améliorer. L'analyse mathématique du changement d'échelles permettra de justifier les hypothèses de passage entre les modèles. Les **progrès sur les méthodes numériques** permettront d'avancer sur la résolution des problèmes modélisés par des systèmes d'équations aux dérivées ordinaires ou équations algèbro-différentielles raides correspondant à la description des réactions chimiques (précipitation/dissolution des minéraux, croissance des cristaux) et à la prise en compte du couplage chimie-transport.

Il y a actuellement un foisonnement de codes spécialisés : cette situation gagnerait à être clarifiée et décantée par la **création d'une plate-forme de modélisation-simulation** en chimie nucléaire.

Au moins aussi importantes que les codes de calcul, les **bases de données** (potentiels, spectroscopie, thermodynamique, thermocinétiques, propriétés physicochimiques, ...) sont des éléments essentiels de la panoplie des modélisateurs. Ces bases sont actuellement éparses et disparates. Un effort d'harmonisation et d'unification serait probablement fructueux.

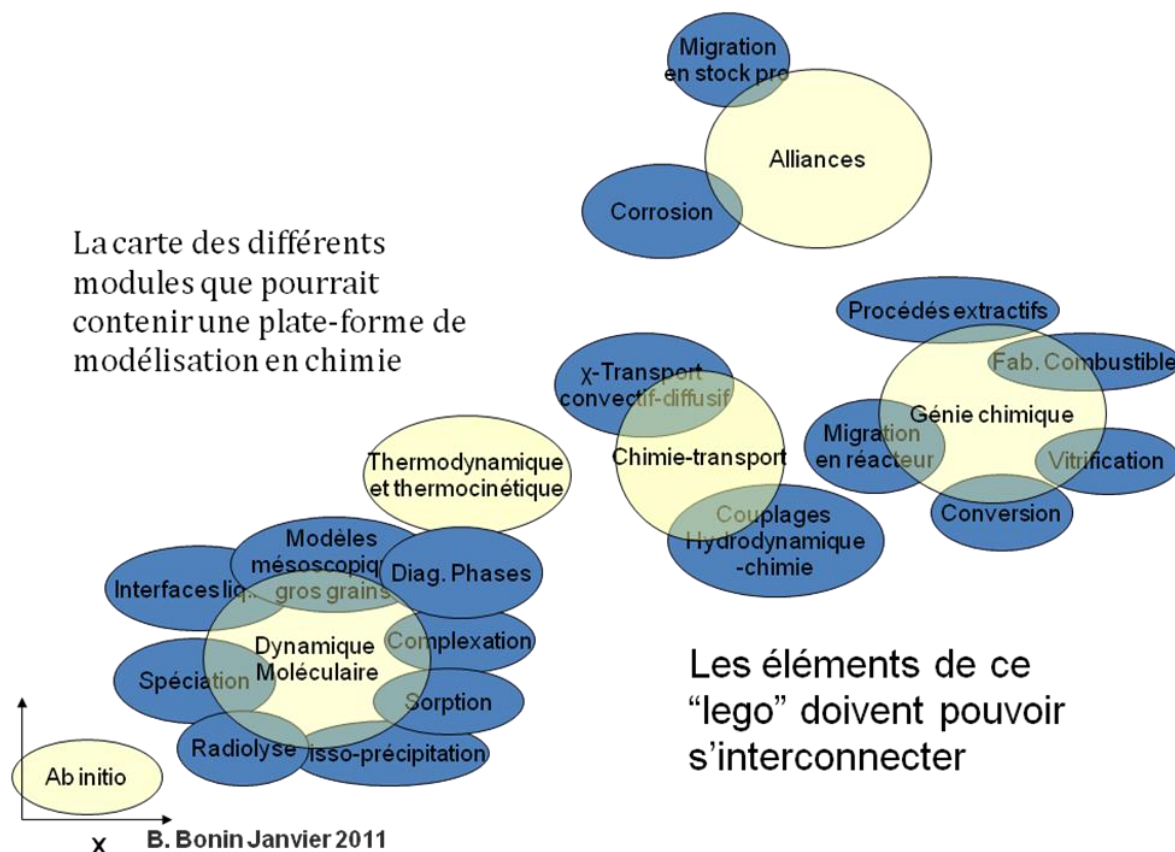


Figure 2 – Carte des différents modules de calcul que pourrait contenir une plate-forme de modélisation en chimie. Chaque pétale représente un code de calcul utilisant des bases de données standardisées, avec des entrées-sorties compatibles. Les éléments de la plate-forme doivent pouvoir être combinés entre eux pour modéliser des procédés ou processus aussi divers que le procédé de traitement du combustible usé, le procédé de vitrification ou les processus de corrosion.

5 – OBJECTIFS, PROPOSITIONS D’ACTIONS ET JALONS

On cite ici quelques objectifs concrets que la communauté pourrait se donner sur les différents thèmes de recherche de la chimie pour l'énergie nucléaire, en essayant autant que possible de les situer sur un horizon temporel. Outre ces objectifs scientifiques et techniques, on liste aussi quelques propositions d'actions visant à coordonner l'effort de la communauté scientifique travaillant en chimie nucléaire.

5.1 Chimie de coordination des éléments f

- Calcul en Dynamique Moléculaire de la complexation des actinides (U, Pu) par le TBP⁶ dans le dodécane, capable de reproduire les résultats expérimentaux de cinétique (2013).
- Calcul en Dynamique Moléculaire de la complexation d'éléments lourds par d'autres molécules extractantes dans d'autres diluants (2013-2020).
- Calcul d'une enthalpie de complexation tenant compte des effets conformationnels et des effets électrostatiques (2015).
- Participation au réseau européen ACTINET-I3 et au projet intégré ACSEPT. **Montage d'un projet ANR sur la dynamique moléculaire appliquée à la complexation.** Pour le futur lointain : exploration de nouvelles voies d'extraction comme les procédés d'extraction sur support solide dans des milieux faiblement concentrés (2015).

5.2 Radiolyse

- Détermination par le calcul et par l'expérience des temps de vie des principaux radicaux créés par la radiolyse de l'eau, et des constantes de réaction des principales réactions radicalaires en jeu (2015). Utilisation de ces données pour obtenir des lois de comportement de matériaux sous radiolyse de différents types de particules ionisantes et dans différentes conditions de température et de pression, de confinement et à l'interface : (2020).
- Calcul et détermination expérimentale des coefficients $G(H_2)$ de dégagement d'hydrogène par radiolyse de l'eau, en fonction de la nature du rayonnement et du débit de dose en système homogène (2013) et aux interfaces (2016). Simulation multi-échelle de la production d'hydrogène dans les traces d'ionisation jusqu'à la diffusion et à la création des bulles de gaz dans l'eau, dans d'autres fluides, dans les matériaux et finalement dans les installations (2018).
- Développement de critères permettant de prévoir le degré de radiorésistance d'un système extractant (molécule extractante + solvant) (2017).

Le réseau Radiolyse du CEA doit être élargi à la communauté de la recherche hors CEA et pourrait **proposer à l'ANR un projet de recherche sur les dynamiques rapides des radicaux en milieu aqueux et aux interfaces solide-solution.**

5.3 Dissolution-précipitation

- Etablissement d'une base de données thermodynamiques « dissolution-précipitation » pour les principaux composés d'intérêt (actinides et leurs oxydes en milieu nitrique ; zirconium et ses oxydes en milieu aqueux ; platinoïdes et actinides dans les verres ; fer, oxydes et hydroxydes de fer en milieu aqueux ; silicium, calcium et leurs oxydes et hydroxydes en milieu aqueux) (2015).
- Détermination des constantes de réaction à l'interface liquide-solide par dynamique moléculaire (2018).
- Etablissement d'un code générique dissolution-précipitation considérant aussi nucléation, croissance et utilisant cette base de données et ces constantes de réaction, et comportant un module couplant chimie et hydrodynamique (2020).
- Application de ces avancées génériques à la détermination : 1) des principales phases néoformées dans l'interaction verre-fer-argile, avec leurs cinétiques de formation en milieu aqueux (2018) ; 2) à la modélisation de la formation de précipités Mo-Zr dans les installations de traitement du combustible usé ; 3) à la modélisation de la formation des précipités de platinoïdes dans les fontes verrières (2015).

⁶ TriButyl Phosphate

Les phénomènes de dissolution-précipitation sont souvent vus et traités comme des cas particuliers par ceux qui les rencontrent. Pourtant, il y aurait beaucoup à gagner à les traiter à l'aide d'outils généraux. Ceci conduit à **favoriser l'émergence de bases de données et d'un code générique dissolution-précipitation.**

5.4 Chimie analytique ; spéciation

- Développement d'une mesure fiable de la concentration en oxygène et en produits de fission dans le sodium liquide (2013) ; amélioration de la précision de la mesure de l'iode et du chlore dans les verres nucléaires (2013) ; mesure du pH et de la concentration en actinides dans les procédés du cycle ; amélioration de la sensibilité de détection des éléments-traces dans l'environnement.
- Développement de techniques d'analyse in situ ou déportées en ligne ainsi que des systèmes experts associés à ces mesures (en lien avec les codes de calculs « procédés ») (2015).
- Développement de techniques d'analyse d'ultra-traces d'actinides dans l'environnement et dans le vivant (2015).

La création d'un réseau de chimie analytique mettant en cohérence les activités des principales unités françaises (ISAB, Lyon, Pau) doit être encouragée. Par ailleurs, le développement de techniques analytiques chimiques présente un intérêt qui dépasse largement les applications pour le nucléaire, et peut donner lieu à des **projets ANR (par exemple autour de la micro-fluidique et du « lab on chip »).**

5.5 Dynamique aux interfaces liquide-liquide

- Reproduction par modélisation (Dynamique Moléculaire ou Diffusion-Poisson) de la cinétique d'extraction du plutonium par le TBP (2013).

L'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) fournit un cadre qui attire déjà les compétences du CEA, du CNRS et de l'Université pour les études les plus amont sur la dynamique aux interfaces solide-liquide et liquide-liquide.

5.6 Chimie à haute température

Pyrochimie

- Modélisation multi-physique de la complexation dans les sels fondus (2020).
- Exploration de nouvelles voies de séparation des actinides comme la précipitation par polymérisation en sels fondus (2015).

Chimie du circuit primaire des réacteurs à eau

- Développement d'électrodes spécifiques permettant de mesurer l'activité des protons (pH) et des électrons (Eh) dans l'eau du circuit primaire (2015).
- Validation des codes décrivant la chimie du circuit primaire en situation de fonctionnement normal et en situation de perte d'étanchéité d'un crayon, par exemple via des expériences de traçage dans des boucles à eau existantes pour suivre le cheminement des contaminants (2013).
- Consolidation des données thermodynamiques relatives aux éléments chimiques utilisés pour les matériaux de structure (base nickel, acier, acier inoxydables, gaines combustibles, etc.) : Ni, Cr, Co, Mn, Mo, Ag, mais aussi les produits de fission et actinides mineurs.

L'accès au retour d'expérience d'EDF sur la localisation de la contamination en réacteur serait un apport précieux. Par ailleurs, il serait intéressant de constituer une **base de données thermodynamiques commune** aux différents acteurs académiques et industriels.

5.7 Thermodynamique et Thermocinétique

- Meilleure détermination *ab initio* des potentiels effectifs pour la dynamique moléculaire (→ 2020 →).
- Détermination des diagrammes de phase à partir des premiers principes (2020). Pour la résolution des problèmes méthodologiques du traitement des orbitales 5f pour la thermodynamique des actinides, la méthode de champ moyen dynamique dite DMFT⁷ semble prometteuse.
- Détermination des énergies d'activation à partir de la dynamique moléculaire (2015).
- Détermination des paramètres thermocinétiques des réactions en phase gazeuse, par chimie quantique (méthode TST) ; développement des modèles prédictifs pour les codes de simulation des accidents majeurs.
- Détermination de la réactivité aux interfaces gaz-substrat soit par dynamique moléculaire soit par chimie quantique afin de caractériser la nature des dépôts (inertes ou potentiellement remobilisables) pour des substrats métalliques ou polymériques.

Les bases de données existantes (ex : Fuelbase, Mephista) sont à compléter et à internationaliser. Par ailleurs, **la création d'un GNR « chimie théorique » et l'inscription de la thermodynamique (au sens large) comme axe important de ce GNR doivent être encouragées.**

5.8 Combustible : élaboration et comportement sous irradiation

- Modélisation du frittage (2015).
- Détermination de constantes de diffusion (*ab initio* et expérimentalement) de défauts et d'impuretés dans la céramique massive et aux joints de grain (2015).
- Compréhension de la corrosion par l'iode en fond de fissure (problématique IPG) (2015).
- Développement d'un modèle validé de comportement du combustible sous irradiation (2013) étendant ceux existant à des échelles spécifiques pour le dioxyde d'uranium (MFPR⁸, METEOR⁹, ...).
- Etablissement de limites raisonnables de taux de combustion pour des cibles de transmutation (2020).
- Etude de l'option du combustible carbure (élaboration, stabilité sous irradiation, retraitabilité) (2025).
- Exploration des voies de synthèse sol-gel développées dans le domaine de la microélectronique, des transports ou des sciences du vivant pour l'obtention de précurseurs de céramique porteuses de composés mixtes d'actinides en (2020).
- Exploration de la possibilité de mise en forme d'un combustible directement à partir de ce gel précurseur de matériaux (2020).

5.9 Systèmes couplés chimie-transport

- Ecriture d'un modèle de propagation d'un front de précipitation de phases néoformées en milieu poreux. La première application pourrait être la description du champ proche d'un stockage géologique de déchets vitrifiés (2013).
- Modèles de couplage chimie-transport pour les milieux poreux en di-phasique, en lien avec les problématiques de dé-saturation et de production d'hydrogène par corrosion des aciers (2015).
- Justification des modèles phénoménologiques (colmatage/diphasique) par des approches à l'échelle du Volume Élémentaire Représentatif, alimentées par l'imagerie d'échantillons réels (2017).

⁷ Dynamical Mean Field Theory

⁸ Module for Fission Product Release (développé par l'IRSN en coopération avec l'Institut de Sécurité Nucléaire de l'Académie des Sciences de Russie (IBRAE))

⁹ Mécanique et Thermique des Oxydes en Réacteur (développé par le CEA en coopération avec AREVA et EDF)

5.10 Chimie de la conversion

- Partenariat avec AREVA, le seul industriel européen présent sur ce secteur.

5.11 Systèmes environnementaux : migration des radionucléides

- Quantification des mécanismes qui contrôlent la mobilité et la spéciation des contaminants radioactifs (actinides, produits de fission et d'activation) ainsi que leur distribution dans les différents compartiments de l'environnement du sol et du sous-sol : phases mobiles : eaux libres, eau des pores, colloïdes ; phases immobiles : systèmes multi-minéraux, surfaces modifiées, solutions solides, matière organique dégradée (substances humiques...), microorganismes, transfert vers la biosphère : plantes, (peut-être même vers la chaîne alimentaire) (2016).
- Développement d'une approche de modélisation de la migration des radionucléides dans l'environnement qui part de l'échelle moléculaire jusqu'aux échelles macroscopiques couplées géochimie/radiochimie/transport et qui permettra de prédire l'évolution de la contamination radioactive, la biodisponibilité de ces radionucléides et le développement de moyens de remédiation (2017).

5.12 Corrosion et comportement à long-terme des matériaux

- Modélisation de la corrosion en priorité. On peut espérer que les approches *ab initio* ou de Dynamique Moléculaire fourniront les paramètres nécessaires aux modèles cinétiques. De même, les modèles de type Diffusion-Poisson devraient permettre d'identifier les étapes limitantes du processus de corrosion, fondant ainsi sur des bases solides les modèles de cinétique hétérogène. Ce chaînage des modèles laisse entrevoir une unification des modèles par emboîtement des échelles d'espace en jeu (2025).
- Développement d'un code Diffusion-Poisson validé (2020).
- Compréhension des rôles respectifs de l'oxygène et de l'hydrogène dans l'effet Coriou (2015).
- Développement des techniques isotopiques pour le suivi des échanges solide/solution au voisinage de l'équilibre thermodynamique.
- Connaissance des phases néoformées et de leur cinétique de précipitation dans l'interaction verre-argile, afin de déterminer le dernier paramètre libre du modèle GRAAL d'altération du verre (2015).
- Développement des traitements de surface anticorrosion (laser,...) (2015).

La corrosion dans le domaine du nucléaire n'étant pas très spécifique, il est intéressant de participer aux réseaux d'étude de la corrosion dans d'autres secteurs d'activité.

5.13 Modélisation-simulation en chimie

Pour l'ensemble des processus décrits précédemment, il est devenu essentiel de **construire une plate-forme ouverte de modélisation en chimie pour l'énergie nucléaire**, sur une base de départ constituée des codes existants (2020). La construction de cette plate-forme appelle la mise en place d'un **réseau pluridisciplinaire alliant les compétences expérimentales, et celles de modélisation et de mathématiques appliquées pour la modélisation et la simulation en chimie**. Les membres du réseau commenceront par définir en commun un découpage de la plate-forme en modules et une répartition des tâches entre les membres du réseau pour la construction de ces modules. Ce travail comporte peu de spécificités « nucléaires » ; on pourra donc faire appel à une large communauté académique pour participer à la construction de l'édifice.

La Figure 3 indique schématiquement comment les avancées scientifiques sur la compréhension et la modélisation des processus chimiques élémentaires contribuent aux développements de procédés et de technologies-clés pour l'industrie nucléaire.

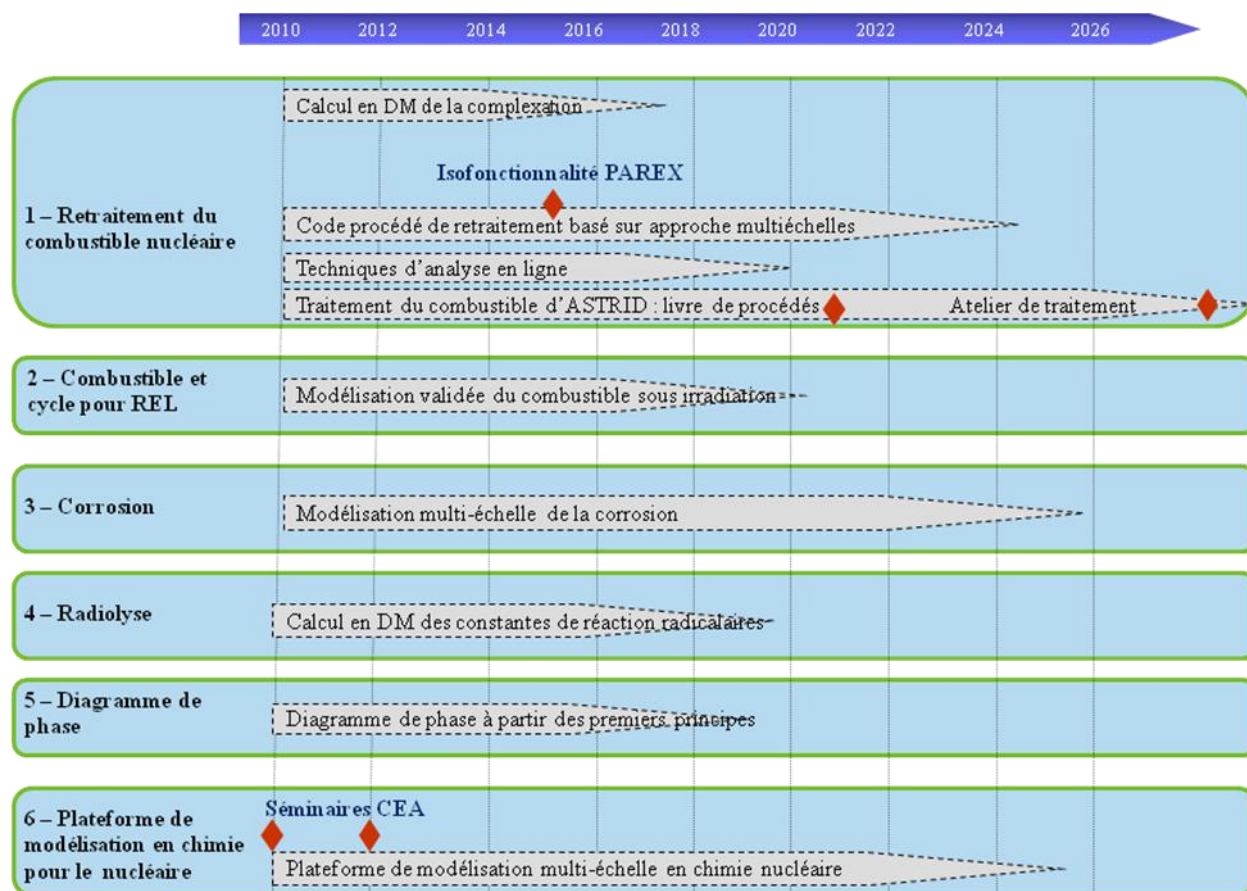


Figure 3 – Synthétique de quelques jalons importants issus de la présente feuille de route.

6 – LIEN ENTRE RECHERCHE ET ENSEIGNEMENT

Plusieurs formations s'appuyant sur des laboratoires de recherche reconnus contribuent de façon active à cette thématique :

- Le **Master International "Nuclear Energy" (MNE)** en région parisienne (ParisTech, Centrale Paris, Supélec, Université Paris Sud 11, INSTN¹⁰), qui bénéficie d'un large soutien industriel et du CEA, comprend des enseignements sur la chimie nucléaire dans différentes options.
- L'Institut National Polytechnique de Grenoble a créé un **Master International "Materials for Nuclear Energy (MaNuEn)"** qui traite à la fois des matériaux de structure et du combustible nucléaire en partenariat avec EDF et le CEA.
- L'Ecole des Mines de Nantes a créé le **Master "Sustainable Nuclear Energy and Waste Management" (SNEWM)**. A travers le parcours "Advanced nuclear waste management", ce Master traite la gestion des déchets.

¹⁰ Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires (CEA)

- Le **Master "Ingénierie pour le Nucléaire"** proposé conjointement par l'UPMC¹¹ et ESPCI¹² comprend 4 spécialités dont la filière « ressources cycle et déchets » (aval et amont du cycle, modélisation du stockage, matériaux).
- Un **Master "Matériaux de structure pour l'énergie"** est porté par l'INSTN, l'Université Paris-11, l'ECP¹³, l'ENSCP¹⁴ et l'Ecole Polytechnique.
- L'Université Montpellier-2 et l'ENSCM¹⁵ Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (ENSCM) ont créé le **Master "Chimie Séparative, Matériaux, Procédés" (CSMP)** dont le programme est centré sur la chimie, mais traite aussi de l'évolution des besoins énergétiques et de la place de l'énergie nucléaire.
- Des **enseignements plus spécifiques en chimie nucléaire** sont dispensés à l'Université de Nice-Sophia Antipolis, l'ENSCP, l'ENSCM, etc.
- Le **programme européen CINCH**¹⁶ vise à développer l'e-learning en Chimie.

7 – LES FORCES EN PRESENCE ET LES MOYENS NECESSAIRES

Les activités de recherche sur la thématique « chimie pour l'énergie nucléaire » sont portées par le CEA, le CNRS, l'Université, EDF, AREVA et l'ANDRA. Le programme du **CNRS PACEN**¹⁷ a rassemblé l'ensemble de ces acteurs de 1997 à 2012, et s'est appuyé sur six partenariats de type GNR :

- **GEDEPEON** : Gestion des Déchets et Production d'Energie par des Options Nouvelles. Les partenaires sont le CEA, EDF et AREVA-NP.
- **MOMAS** : Modélisation et Simulation Mathématiques pour le stockage. Les partenaires sont le CEA, l'Andra, EDF, l'IRSN et le BRGM.
- **MATINEX** : Matériaux Innovants en Conditions Extrêmes. Les partenaires sont le CEA, EDF AREVA-NC et AREVA-NP.
- **FORPRO** : Formations géologiques profondes. Le partenaire est l'Andra.
- **PARIS** : Physico-chimie des actinides et radio-éléments aux interfaces et en solution. Les partenaires sont le CEA, EDF et l'Andra.
- **TRASSE** : Transferts des radionucléides dans le sol, le sous-sol et vers les écosystèmes. Le partenaire est l'IRSN.

Le programme **NEEDS**¹⁸ qui doit succéder à PACEN en 2012 pourra servir de cadre à plusieurs actions coordonnées proposées dans cette feuille de route, en particulier pour la construction de la plate-forme ouverte de modélisation évoquée plus haut. Les moyens nécessaires à la construction de cette plate-forme sont évalués à 5M€/an pendant 10 ans.

Contributeurs à ce document

CEA : Bernard Bonin (DEN, co-animateur), Gérard Baldachino (DSM), Pascal Baron (DEN), Bernard Boullis (DEN), Marc Delpech (DEN), Damien Féron (DEN), Stéphane Grandjean (DEN), Michael

¹¹ Université Paris-6 Pierre et Marie Curie

¹² Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles

¹³ Ecole Centrale Paris

¹⁴ Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris

¹⁵ Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

¹⁶ Coopération in Education in Nuclear Chemistry

¹⁷ Programme sur l'Aval du Cycle et la production d'Energie Nucléaire

¹⁸ Nucléaire : Energie, Environnement, Déchets, Société

Lecomte (DEN), Patrick Mauchien (DEN), Philippe Montarnal (DEN), Christophe Poinssot (DEN),
Françoise Touboul (DEN), Etienne Vernaz (DEN), Xavier Vitart (DEN), Pierre Vitorge (DEN)

CNRS : Laurent Charlet (U-Grenoble), Sylvie Delpech (IN2P3/ENSC-Paris), Bernd Grambow
(Subatech/EMN/U-Nantes), Grégory Lefèvre (ENSC-Paris)

ICSM (CNRS/CEA/UM2/ENSCM) : Thomas Zemb, Jean-François Dufrêche, Agnès Grandjean

CPU / CDEFI : Gérard Cote (ENSC-Paris, co-animateur), Benjamin Rotenberg (U-Paris-6), Pierre
Turq (U-Paris-6)

IRSN : Jean-Claude Micaelli

Sigles et acronymes

CRDS : Cavity Ring Down Spectroscopy
DFT : Density Functional Theory
DMFT : Dynamical Mean Field Theory
ITER : International Thermonuclear Experimental Reactor
LIBS : Laser-Induced Breakdown Spectroscopy
MOX : Mélange d'Oxydes contenant du dioxyde d'uranium (UO₂) et du dioxyde de
plutonium (PuO₂)
SNOM : Scanning Near-field Optical Microscopy
TBP : TriButyl Phosphate
UOX : Dioxyde d'uranium (UO₂)

ANNEXE-1

Laboratoires impliqués dans les recherches sur la chimie pour l'énergie nucléaire (Liste non exhaustive)

CEA - Saclay

- **DSM/IRAMIS/SIS2M**, Unité mixte CEA-CNRS (UMR 3299), Service Interdisciplinaire sur les Systèmes Moléculaires et les Matériaux, Gif-sur-Yvette
- **DEN/DPC/SECR/LSRM** (Laboratoire de Spéciation des Radionucléides et des Molécules)
- **DEN/DANS/DPC/SECR/LANIE** (Laboratoire d'Analyses Nucléaires Isotopiques et Élémentaires)
- **DEN/DPC/SECR/L3MR** (Laboratoires de Mesures et Modélisation de la Migration des Radionucléides)
- **DEN/DPC/SCP/LRSI** (Laboratoire de Réactivité des Surfaces et des Interfaces)

Synchrotron SOLEIL

- **Ligne de lumière MARS**

CEA - Marcoule

- **DEN/DRCP/LCA** (Laboratoire de chimie des actinides)
- **DEN/DRCP/SCPS/LCAM** (Laboratoire de Conception des Architectures Moléculaires)
- **DEN/DRCP/SCPS/LCCA** (Laboratoire de Chimie et Conversion des Actinides)
- **DEN/DRCP/SCPS/LEPS** (Laboratoire d'Elaboration des Procédés de Séparation)
- **DEN/DRCP/SCPS/LILA** (Laboratoire d'Interaction Ligands-Actinides)
- **DEN/DRCP/SE2A/LED** (Laboratoire d'Etudes de Dissolution)
- **DEN/DTCD/SPDE/L2ED** (Laboratoire d'Etudes sur l'Enrobage des Déchets)

CEA - Cadarache

- **CEA/DEN/DTN/SMTM/LMTE** (Laboratoire de Modélisation des Transferts dans l'Environnement)

CEA Bruyères-le-Châtel

- **DAM/DIF - DASE/SRCE** (Service Radio-analyse, Chimie, Environnement)

CEA Centre de Valduc, DAM

Laboratoires académiques (CNRS, Universités)

- **CEMHTI CNRS UPR 3079** (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation, Orléans)
- **CENBG CNRS UMR 5797** (Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan, Bordeaux-Gradignan)
- **G2R UMR 7566** (Géologie et Gestion des Ressources minérales et énergétiques, Nancy)
- **Institut Charles Gerhardt, UMR5253 UM1-UM2-CNRS-ENSCM**, Montpellier
- **Institut de Chimie, CNRS UMR 7177** (Laboratoire d'Infochimie, Modélisation et Simulations Moléculaires, Strasbourg)
- **ICMUB, UMR 5260** (Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne, Dijon)

- **ICSM UMR 5257** (Institut de Chimie Séparative de Marcoule CEA / CNRS / Université de Montpellier 2 / ENSCM)
- **IM2NP UMR 6242** (Institut des Matériaux, de Microélectronique, et des Nanosciences de Provence, Marseille)
- **IMN UMR 6502** (Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes)
- **IPHC, UMR 7178** (Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien, Strasbourg)
- **IPNO** (Institut de Physique Nucléaire UMR 8608 / Groupe de Radiochimie, Orsay)
- **ISM2, CNRS UMR 6263** (Institut des Sciences moléculaires de Marseille, Equipe AD2EM, Université Paul Cézanne)
- **ISTerre UMR5275** (Institut des Sciences de la Terre, Grenoble)
- **Institut UTINAM CNRS UMR 6213** (Univers, Transport, Interfaces Nanostructures, Atmosphère et Environnement, Molécules chimie des matériaux et interfaces) Besançon Université de Franche-Comté, Equipe Sonochimie et Réactivité des Surfaces)
- **LAMBE CNRS UMR 8587** (Laboratoire Analyse et Modélisation pour la biologie et l'Environnement Université d'Évry-val-d'Essonne)
- **LECIME, CNRS UMR 7575** (Laboratoire d'Electrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Energie, ENSCP, Paris)
- **LEM, CNRS UMR 7569** (Laboratoire Environnement et Minéralurgie, Vandoeuvre-lès-Nancy)
- **LGC CNRS UMR 5503 UPS – INP** (Laboratoire de Génie Chimique, Toulouse)
- **LGIT, CNRS UMR 5559** (Université de Savoie, Grenoble)
- **LHyGeS UMR7517** (Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg)
- **LIMOS UMR 7137 - CNRS – UHP** (Faculté des Sciences et Techniques. Vandœuvre-lès-Nancy)
- **LRSAE EA 1175** (Laboratoire de Radiochimie, Sciences Analytiques et Environnement, Université de Nice Sophia Antipolis)
- **PECSA** (Physicochimie des Electrolytes, Colloïdes et Sciences Analytiques - CNRS UMR 7195 – UPMC – ESPCI, Paris)
- **SCR/CSM UMR CNRS 6226** (Sciences Chimiques de Rennes, équipe Chimie du Solide et Matériaux, Université de Rennes1)
- **SIS2M UMR3299** (Service Interdisciplinaire sur les Systèmes Moléculaires et les Matériaux, Gif-sur-Yvette)
- **SUBATECH UMR 6457** (École des mines de Nantes, CNRS/IN2P3, Université de Nantes)
- **UCCS, CNRS UMR 8181** (Unité de Catalyse et Chimie du Solide, Villeneuve d'Ascq)
- **UMR 5822 IPN Lyon** (Groupe ACE)
- **UMR 6023** (Laboratoire Microorganismes : Génome et Environnement, CNRS Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand II))
- **UMR 7574** (Laboratoire de chimie de la matière condensée de Paris. ENSCP, Paris)