

Thèse

Soutenue publiquement le 9 juillet 2019 à

L'Université de Lille

Par

Paul-Henri IMBERT

En vue d'obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Lille

Filière : Molécules et Matière Condensée

Ecole doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Fabrication du combustible nucléaire par voie peroxyde : du précurseur au matériau fritté

Rapporteurs	Mme Marie Guignard M. Nicolas Dacheux	Chargé de recherche CNRS, ICMCB, Bordeaux Professeur Université de Montpellier, ICSM, Bagnols sur Cèze.
Présidente	Mme Catherine Bessada	Directeur de recherche CNRS, CEMHTI, Orléans
Examineurs	Mme Anne-Charlotte Robisson Mme Isabelle Hablot M. Francis Abraham	Ingénieur de recherche CEA, LCU, Saint-Paul lez Durance Manager R&D ORANO, Paris la Défense Professeur Université de Lille, UCCS, Villeneuve d'Ascq
Co-encadrant de thèse	M. Jérémy Nos	Chargé d'affaires ORANO, Paris la Défense
Directeur de thèse	M. Olivier Tougait	Professeur Université de Lille, UCCS, Villeneuve d'Ascq

Thèse réalisée à l'unité de catalyse et chimie du solide UMR8181 au sein du Laboratoire de
Recherche Commun « Cycle du Combustible et Chimie de l'Uranium »

Remerciements

Il me sera très difficile de remercier tout le monde car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme.

Je voudrais tout d'abord remercier grandement mon directeur de thèse, Olivier Tougait, pour toute son aide, ses connaissances, sa disponibilité et sa bonne humeur. Je suis ravi d'avoir travaillé en sa compagnie. Malgré son emploi du temps très chargé, il a toujours été présent pour moi.

De plus je souhaite remercier Jérémy Nos qui a participé à l'encadrement de ces travaux. Malgré l'éloignement géographique, il a toujours été disponible pour répondre à mes interrogations et ainsi contribuer au bon déroulement de la thèse.

J'adresse également mes remerciements à Madame Marie Guignard et Monsieur Nicolas Dacheux pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs, ainsi qu'à Madame Anne-Charlotte Robisson, Madame Catherine Bessada, Madame Isabelle Hablot et Monsieur Francis Abraham pour avoir pris part à ce jury de thèse.

Je remercie l'ensemble des membres de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide, qui de près ou de loin, ont contribué à la finalité de ces travaux.

J'exprime également ma gratitude aux personnes qui m'ont aidé au travers de diverses analyses : Nora Djelal, Laurence Burylo, Philippe Devaux, Olivier Gardoll, Véronique Alaimo.

Je souhaite également remercier les personnes extérieures au laboratoire et avec qui j'ai eu la chance de collaborer. Je pense à Myrtille Hunault, Ahmed Addad, David Troadec, et Matthieu Touzin.

Je tiens à remercier l'ensemble des thésards, post doc et stagiaires que j'ai pu côtoyer durant ces trois années : Marine, Margot, Sarah, Raynald, Nicolas, Maeva, Florian, Maxou, Bastien, Batoul, Eleonora, Clément, Anastasiia, Elodie.

Merci à mes collègues de bureau avec qui j'ai passé de très bons moments : Artem, Florian, Victor, Matthieu, François, William, Etienne, Clive et Aurélien.

Petite mention spéciale au docteur Martin Pajot et sa compagne Daphnée qui sont devenus au cours de ces trois ans de véritables amis.

Merci à mes amis de longue date qui contribuent à mon bien-être quotidien : Eliott, Kévin, Mario, Melo, Nico, Mati, Jordan, Bew. Encore merci à Melody et Nicolas de m'avoir choisi depuis maintenant deux ans, parrain de leur magnifique fille Elena.

Enfin, je ne pourrais conclure cette page sans remercier du fond du cœur mes proches qui n'ont cessé de m'encourager. Un grand merci à mes grands-parents, mon oncle, ma tante et mon beau-frère. Je remercie avec émotion mes parents et ma sœur, pour m'avoir soutenu et encouragé depuis le début.

A mon pote Nicolas

TABLE DES MATIERES

Introduction	1
Chapitre I : Etat de l'art	7
I- Contexte de l'étude	7
I.1. Cycle du combustible des réacteurs à eau pressurisée	7
I.2. Traitement et recyclage du combustible des réacteurs à eau pressurisée	8
I.3. Procédés du futur	10
II- Les peroxydes et peroxy-hydroxydes- d'uranium	10
II.1. Peroxyde d'uranyle naturel	10
II.2. Les nanoclusters peroxydes ou peroxy-hydroxydes d'uranyles (UX)	12
II.3. La couronne U32R.....	17
II.4. Echange cationique dans la couronne U32R_NH4	19
III- Oxydes simples d'uranium / oxydes mixtes à base d'uranium	21
III.1. Relations de phase au sein du système binaire U-O.....	21
III.2. Structures cristallines des phases du système binaire U-O	24
III.2.1. Le dioxyde d'uranium UO_2	24
III.2.2. U_4O_9	24
III.2.3. Le octaoxyde de triuranium U_3O_8	25
III.2.4. Le trioxyde d'uranium UO_3	26
III.3. Systèmes ternaires X-U-O, avec (X = Nd, Ce, Th et Pu)	27
IV- Frittage de poudres en phase solide	31
IV.1. Mécanisme de frittage sans fusion	31
IV.2. Paramètres influençant le frittage.....	35
IV.2.1. Influence de la stœchiométrie en oxygène de la poudre d'oxyde au stade initial de frittage	36
IV.2.2. Influence de la stœchiométrie en oxygène lors de la seconde étape du frittage	37
IV.2.3. Atmosphère de frittage.....	37
IV.2.4. Effet de la méthode de préparation de la poudre/distribution granulaire	39
V- Objectif de la thèse	40
Chapitre II : Synthèse, caractérisation et décomposition thermique sous air des sels de peroxy-hydroxydes d'uranyle : démarche <i>ex-situ</i>	43
I- Synthèse et caractérisation des sels peroxy-hydroxydes mixte d'uranyle et d'ions ammonium ou d'ions terres-rares	43
I.1. Synthèse des sels de peroxy-hydroxydes d'uranyle avec des ions compensateurs (NH_4^+ ; TR^{3+} avec $TR^{3+} = Nd^{3+}, Ce^{3+}$)	43
I.2. Caractérisations de l'incorporation d'ions Nd^{3+} dans le sel de peroxy-hydroxyde d'uranyle double.....	44
I.2.1. Caractérisation optique	44

1.2.2. Spectroscopie UV-visible	45
1.2.3. Spectroscopie infrarouge	46
1.2.4. Diffraction des rayons X sur poudre (DRX).....	46
1.3. Taux d'incorporation en néodyme lors de l'échange cationique	48
1.4.1. Influence du rapport Nd^{3+}/UO_2^{2+} sur le taux d'incorporation	49
1.4.2. Influence du temps d'échange.	50
II- Etude de la décomposition thermique ex-situ sous air de U32R_NH4 et U32R_Nd	51
II.1. Principe expérimental de l'approche <i>ex-situ</i>	51
II.2. Détermination des températures de recuits	52
II.3. Caractérisations des phases intermédiaires formées	53
II.3.1. Caractérisation optique	53
II.3.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	53
II.3.3. Spectroscopie infrarouge, spectroscopie d'absorption X et UV-visible.....	55
II.3.4. Diffraction des rayons X sur poudre	62
II.3.5 Masse volumique.....	69
III- Caractérisation des recuits à basse température	70
III.1. Dosages chimiques	70
III.2. Détermination des formules chimiques des phases issues de la décomposition des sels.....	72
III.3. Récapitulatifs des phases formées lors des décompositions thermiques	72
IV- Limites de cette approche de caractérisations <i>ex-situ</i>.....	75
Conclusion chapitre II.....	79
Chapitre III : Suivi <i>in-situ</i> de la décomposition thermique des précurseurs mixtes peroxy-hydroxyde d'uranyle sous différentes atmosphères.....	83
I- Décomposition thermique des sels de peroxy-hydroxydes sous air	84
I.1. Analyses thermiques	84
I.1.1. Analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse (ATG-MS).....	84
I.1.2. Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles (ATG/ATD)	86
I.2. Diffraction des rayons X en température (DRX-HT).....	90
I.2.1. Décomposition thermique sous air d'U32R_NH4.....	90
I.2.2. Décomposition thermique sous air de U32R_Nd.....	92
I.2.3. Décomposition thermique sous air de U32R_Ce.....	95
I.2.4. Phases obtenues après refroidissement à la température ambiante	98
I.2.5. Récapitulatif des phases obtenues lors des décompositions thermique sous air.....	99
II- Décomposition thermique sous atmosphère inerte : influence de la pression partielle en oxygène	100
II.1. Analyses thermiques	100
II.1.1. Analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse	101
II.1.2. Analyses thermogravimétriques et différentielles.....	102

II.2. Diffraction des rayons X haute température.....	104
II.2.1. Décomposition thermique d'U32R_NH4.....	104
II.1.2. Décomposition thermique de U32R_Nd.....	106
II.1.3. Décomposition thermique de U32R_Ce.....	108
II.1.4. Phases obtenues après refroidissement à la température ambiante.....	110
II.1.5. Récapitulatif des phases obtenues lors de la décomposition thermique sous atmosphère inerte	111
III- Décomposition thermique sous atmosphère réductrice.....	112
III.1. Décomposition thermique d'U32R_NH4.....	112
III.1.1. Diffraction des rayons X haute température.....	112
III.1.2. ATG-ATD.....	114
III.2. Décomposition thermique d'U32R_Nd.....	115
III.2.1. Diffraction des rayons X haute température.....	115
III.2.2. ATG-ATD.....	116
III.3. Décomposition thermique d'U32R_Ce.....	117
III.3.1. Diffraction des rayons X haute température.....	117
III.3.2. ATG-ATD.....	118
III.4. Caractérisation des poudres après refroidissement à la température ambiante.....	119
III.5. Récapitulatif des phases obtenues lors de la décomposition thermique sous atmosphère réductrice.....	120
III.6. Détermination de la surstœchiométrie en oxygène.....	121
Conclusion chapitre III.....	122
Chapitre IV : Calcination et propriétés granulaires des poudres d'oxyde d'uranium et d'oxydes mixtes d'uranium et de terre-rare.....	127
I- Conversion thermique des précurseurs mixtes peroxy-hydroxyde d'uranyle et d'ions ammonium ou d'ions terres rares (néodyme ou cérium) sous atmosphère réductrice.....	127
II- Caractérisations physiques des poudres brutes de calcination.....	129
II.1. Caractérisations MEB.....	130
II.2. Distribution morphologique des poudres brutes de calcination.....	133
II.2.1. Détermination des facteurs de forme.....	133
II.2.2. Détermination des classes.....	135
II.2.3. Quantification par morphogranulométrie optique.....	137
II.3. Détermination de la surface spécifique par la méthode BET.....	139
II.4. Mesure de la masse volumique.....	141
III- Broyage mécanique des poudres calcinées sous atmosphère réductrice.....	141
III.1. Protocole expérimental.....	141
III.2. Effet du broyage mécanique.....	142
III.2.1. Caractérisations MEB.....	142
III.2.3. Distribution granulométrique après broyage.....	143

III.2.4. Effet du broyage sur la surface spécifique.....	145
IV- Poudres calcinées sous air : effet de la température et de l'atmosphère.....	146
Conclusion chapitre IV.....	148
Chapitre V : Frittage de poudre d'oxydes ex peroxy-hydroxyde	153
I- Mise en forme et pressage des crus.....	153
I.1. Mise en forme par pressage uniaxial.....	153
I.2. Taux de compaction des corps crus	154
II- Détermination des conditions de frittage	155
II.1. Etude dilatométrique des crus issus de poudres non broyées	156
II.2. Etude dilatométrique des crus issus de poudres broyées.....	158
III- Frittage sous atmosphère inerte ou réductrice des compacts issus de poudres broyées et non broyées : effet du temps de palier, de la rampe de montée en température, de la température de traitement et de l'atmosphère de conversion des peroxy-hydroxyde en oxyde	162
III.1. Frittage naturel sous atmosphère.....	162
III.2. Effet du traitement thermique sur la morphologie des grains	163
III.2.1. Observation de la surface des pastilles par MEB obtenues à partir de poudres avec et sans broyage	163
III.2.2. Taille des grains.....	169
III.2.3. Durée du palier de frittage	174
III.3. Effet d'une rampe de montée en température de 2°C/minute	175
III.4. Effet de la température de frittage	177
III.5. Effet de l'atmosphère de conversion des peroxy-hydroxydes en oxyde sur l'aptitude au frittage	179
IV- Frittage sous atmosphère réductrice	180
IV.1. Effet de l'atmosphère	180
IV.2. Dilution en terre rare	181
IV.2.1. Protocole expérimental.....	182
IV.2.2. Caractérisation de la surface des pastilles après frittage sous atmosphère réductrice	182
V- Caractérisations par DRX, X-EDS et par mesure de micro-dureté de la surface de pastilles frittées	184
V.1. Caractérisation par DRX de la surface des pastilles après traitement thermique sous argon...	184
V.2. Homogénéité cationique à la surface des pastilles frittées sous argon	185
V.2.1. Homogénéité cationique des pastilles issues de poudres non broyées frittées à 1650°C pendant 8 heures	185
V.2.2. Homogénéité cationique d'une pastille $(U_{1-x}Nd_x)O_2$ issue d'une poudre broyée frittée sous argon à 1650°C pendant 8 heures.....	186
V.3. Mesure de la micro-dureté des pastilles frittées	189
Conclusion chapitre V	191

Chapitre VI : Sels de peroxy-hydroxyde d'uranyle contenant des ions thorium	195
I- Synthèses et caractérisations du peroxy-hydroxyde double U32R_Th et du peroxy-hydroxyde triple U32R_Th_Nd	195
I.1. Protocole de synthèse de U32R_Th.....	195
I.1.1. Echange cationique à partir d'U32R_NH4 : composé 1.....	195
I.1.2. Par précipitation directe : composé 2.....	196
I.2. Protocole de synthèse d'U32R_Th_Nd.....	196
I.2.1. Synthèse d'U32R_Th_Nd à partir d'U32R_NH4 : composé 3.....	197
I.2.3. Synthèse de U32R_Th_Nd à partir de U32R_Nd : composé 4.....	197
I.3. Caractérisations des solides précipités : composés 1, 2, 3 et 4.....	197
I.3.1. Diffraction des rayons X sur poudre.....	197
I.3.2. Dosage chimique par ICP-AES.....	199
I.3.3. Microscopie électronique à balayage et dosages X-EDS.....	201
II- Conversion en oxyde sous atmosphère réductrice	203
II.1. Diffraction des rayons X en température sous N ₂ /H ₂ (2 %).....	203
II.2. ATG-ATD.....	205
II.3. Caractérisations des oxydes mixtes obtenus par calcination sous atmosphère réductrice.....	206
II.3.1. Diffraction des rayons X sur poudre des oxydes après calcination.....	207
II.3.2. Caractérisations granulaires des poudres.....	207
III- Densification par frittage des poudres issues de la calcination sous atmosphère réductrice	208
III.1. Mise en forme des crus.....	208
III.2. Etude dilatométrique sous argon.....	209
III.3. Frittage sous atmosphère réductrice.....	211
III.4. Homogénéité cationique à la surface.....	211
Conclusion chapitre VI	213
Conclusion générale	217
Annexe 1 : Techniques de caractérisation	225
I. Diffraction des rayons X sur poudre.....	225
I.1. Acquisition du diagramme de diffraction sur poudre.....	225
I.2. Diffraction des rayons X en température.....	225
II. Microscope électronique à balayage (MEB).....	226
III. Microscope électronique à transmission (TEM).....	227
IV. Analyses spectroscopiques.....	228
IV.1. Spectroscopie infrarouge.....	228
IV.2. Spectroscopie UV-Visible.....	228
IV.3. Spectroscopie d'absorption X.....	228
V. Analyse thermogravimétrique- Analyse thermique différentielle (ATG-ATD), couplée à la spectrométrie de masse (ATG-MS).....	229

VI. Analyse dilatométrique	230
VII. Pycnométrie hélium	230
VIII. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET (Brunauer-Emet-Teller)	230
IX. Spectrométrie d'émission optique (ICP-AES)	231
Annexe 2 : Méthodes de dosages chimiques	232
I. Dosage des ions ammonium par la méthode Kjeldahl.....	232
II. Dosage des ions peroxydes	232
Annexe 3 : Méthode utilisée pour la détermination des formules des peroxy-hydroxydes d'uranyle avant et après échange.....	234
Annexe 4 : Fours de calcination et de frittage	235
Bibliographie	237

Introduction

Introduction

La France possède un parc électronucléaire de 58 réacteurs produisant près de 80 % de son électricité. En dépit d'un rééquilibrage de son mix énergétique, la part du nucléaire demeurera importante pour les années à venir, les attentes en matière de compétitivité économique, de sûreté et de respect de l'environnement resteront au cœur des préoccupations des acteurs du nucléaire.

Une fois sorti de réacteur, le combustible "usé" contient encore une quantité importante de matières fissiles, principalement du plutonium (Pu), qui est valorisé dans un nouveau combustible, appelé MOX, correspondant à une céramique oxyde associant uranium appauvri et plutonium.

Industriellement, la fabrication des pastilles du combustible MOX, qui correspond à une solution solide $(U,Pu)O_2$ s'appuie sur une gestion séparée des flux d'uranium et de plutonium. L'extraction de ce dernier, réalisée dans les usines ORANO de La Hague selon un procédé adapté du concept PUREX (Plutonium and Uranium Refining by EXtraction), conduit, après précipitation du plutonium sous forme d'oxalate et calcination, au dioxyde de plutonium (PuO_2). La recombinaison avec l'uranium est réalisée par un procédé de métallurgie des poudres à partir des deux dioxydes d'actinides. Les pastilles de MOX sont ensuite densifiées par traitement thermique sous un mélange argon-hydrogène humide ($20 < p_{H_2}/p_{H_2O} < 50$) pendant 4 heures à $1700^\circ C$. A la suite de ce traitement, les pastilles d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium sont des matériaux polycristallins relativement denses (de l'ordre de 95 %) constitués de petits grains de dioxyde de quelques micromètres¹.

Le MOX est utilisé au sein de la filière REP900 et peut être utilisé comme combustible dans l'EPR. C'est le combustible de référence des réacteurs à neutrons rapides tels que le SFR² (Sodium cooled Fast Reactor) ou le GFR³ (Gas cooled Fast Reactor) avec un taux en plutonium plus élevé. Par ailleurs, dans l'éventualité du recyclage d'actinides mineurs en périphérie du cœur des réacteurs à neutrons rapides, une matrice UO_2 incorporant des éléments à transmuter (Am, Cm...) est une option envisageable.

Une évolution de l'ensemble des étapes du cycle combustible est considérée. Elle consisterait en une gestion commune de l'uranium et du plutonium, voire des actinides mineurs par co-conversion des actinides. En France, la voie de référence de ce processus est la voie oxalique.

Cependant, des solutions alternatives peuvent être envisagées telles que la co-dénitration thermique ou la voie de synthèse par sol-gel⁴ ou encore la voie peroxyde (par précipitation directe ou par échange cationique sur un peroxy-hydroxyde d'uranyle⁵) dont des études récentes ont relancé l'intérêt. En effet, cette dernière permet une décomposition du précurseur avec dégagement uniquement d'O₂ et H₂O, effluents faciles à traiter. Pour cela, une étude sur les peroxydes d'uranyle pouvant incorporer des cations tri ou tétravalent est un axe de recherche en cours de développement. Il constitue le fil conducteur de ce travail de thèse.

Cette étude consiste à obtenir un peroxy-hydroxyde mixte d'uranyle contenant un taux d'incorporation élevé en élément trivalent (néodyme ou cérium) ou tétravalent (thorium) utilisé pour simuler le comportement du plutonium et des actinides mineurs. Ces peroxydes mixtes conduisent, *in fine*, par traitement thermique, à la formation de solutions solides de type fluorine, qui seront employées pour la fabrication de pastilles d'oxydes à base d'uranium et d'élément modèle.

Le présent manuscrit se décompose en six volets, centrés individuellement sur une étape clé de notre démarche de compréhension et d'analyse.

Le premier chapitre positionne le contexte de l'étude vis-à-vis du cycle du combustible actuel et de celui du futur. Il comprend (i) un recensement des peroxydes et peroxy-hydroxydes d'uranyle décrits dans la littérature, (ii) un rappel des principales structures cristallographiques des oxydes binaires et ternaires d'uranium, (iii) des notions élémentaires sur la densification des poudres par frittage naturel.

Le deuxième chapitre présente le protocole de synthèse du peroxy-hydroxyde d'uranyle et d'ammonium retenu (U₃R₂NH₄) ainsi que le protocole d'échange cationique des ions ammonium par des ions terres-rares trivalents permettant l'obtention du précurseur mixte. Il expose également les premiers résultats des caractérisations physico-chimiques des phases intermédiaires issues de décompositions thermiques sous air par une démarche *ex-situ* (recuits successifs dont les produits sont analysés après retour à température ambiante).

Le troisième chapitre est consacré à l'étude par une méthode *in-situ* de la décomposition thermique sous différentes atmosphères (oxydante, inerte et réductrice) mettant en œuvre la diffraction des rayons X haute température et les analyses thermogravimétriques et différentielles.

Le quatrième chapitre présente la caractérisation morphologique et granulaire des poudres des oxydes d'uranium et des oxydes bimétalliques (U-Nd-O et U-Ce-O) obtenus après traitement thermique.

Le cinquième chapitre expose la mise en forme des poudres d'oxyde UO_2 et d'oxyde mixte (dopé au néodyme ou cérium) et donne les résultats d'une étude phénoménologique du frittage réalisée par dilatométrie et par analyse de la structure des grains des pastilles densifiées.

Le sixième chapitre décrit les essais concernant l'obtention du peroxy-hydroxyde d'uranyle dopé au thorium.

Ce manuscrit se terminera par les conclusions et perspectives.

Chapitre I

Etat de l'art

Chapitre I : Etat de l'art

Ce premier chapitre présente le contexte ainsi que les objectifs de cette étude, dont le but principal est d'évaluer la potentialité d'une voie peroxyde permettant d'obtenir des pastilles de type MOX. Ce chapitre comprend un court rappel sur le cycle du combustible actuel ainsi que sur les orientations futures sur la gestion des matières fissiles. Il présente ensuite les principales caractéristiques structurales des peroxydes d'uranyle et des oxydes d'uranium. Il s'achève par la présentation succincte du frittage naturel des céramiques nucléaires.

I- Contexte de l'étude

I.1. Cycle du combustible des réacteurs à eau pressurisée

Le combustible des réacteurs nucléaires français actuels REP (réacteur à eau pressurisé) est constitué d'oxyde d'uranium dénommé UOX, ou obtenu par mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium appelé MOX. Dans le premier cas, l'uranium utilisé est enrichi en ^{235}U à des taux compris entre 3 et 5 %. Dans le second cas, le combustible est composé de plutonium issu du retraitement du combustible usé et d'uranium appauvri.

A la suite de son séjour en réacteur, le combustible UOX qualifié de "usé" contient une variété importante d'éléments chimiques. En effet, en fonctionnement, ce combustible initialement constitué d'uranium et d'oxygène voit sa composition évoluer par réactions nucléaires, fission, capture de neutrons et multiples désintégrations, produisant une grande variété de nucléides regroupés en près de cinquante éléments chimiques. Lors de son déchargement, le combustible est constitué d'environ 95% d'uranium, 1% de plutonium, environ 0,1% d'autres transuraniens, appelés actinides mineurs (américium, neptunium et curium) et de 4% de produits de fission.

Deux cas de figure sont envisageables pour le combustible usé, c'est-à-dire après séjour du combustible en réacteur. Soit ce combustible est conditionné puis stocké sans aucune opération pour réduire sa toxicité. Dans ce cas, le cycle est dit "ouvert". Ce mode de gestion est actuellement réalisé par un certain nombre de pays tels que les États-Unis, le Canada, la Suède ou l'Espagne. Ou bien, le cycle est dit "fermé", après séjour en réacteur, le combustible irradié

est traité afin de recycler les matières valorisables tels que l'uranium et le plutonium. Le recyclage de ces deux éléments permet la réduction de la toxicité d'un facteur 10 et le volume de déchet d'un facteur 5⁶. Des pays comme la France, le Japon, la Russie, retraitent le combustible nucléaire après passage en réacteur.

Le recyclage des actinides mineurs est également étudié, malgré leurs faibles proportions dans le combustible utilisé, car ils sont très radiotoxiques. Un recyclage des actinides mineurs (dans des réacteurs à neutrons rapides) permettrait de réduire le dégagement de chaleur et la radiotoxicité des colis de déchets (verre R7T7) en France.

I.2. Traitement et recyclage du combustible des réacteurs à eau pressurisée

Industriellement, la fabrication des pastilles du combustible MOX s'appuie sur une gestion séparée des flux d'uranium et de plutonium. L'extraction de ces éléments est réalisée via un procédé adapté du concept PUREX (Plutonium and Uranium Refining by EXtraction). Ce procédé est utilisé par ORANO dans les ateliers de la Hague.

Après cisailage des assemblages et dissolution du combustible irradié dans de l'acide nitrique, une solution renfermant l'uranium, le plutonium, les actinides mineurs, les produits de fission et les produits d'activation (principalement liés au gainage constitué d'un alliage de zirconium) est obtenue. Les coques et les embouts sont collectés et compactés. L'uranium et le plutonium sont ensuite récupérés via une extraction liquide-liquide avec un ligand organique, le tributyl phosphate. La très forte sélectivité de ce dernier avec l'U(VI) et le Pu(IV) permet de séparer ces deux éléments des autres. L'uranium et le plutonium après désextraction suivent des flux différenciés.

A la suite de ce procédé hydrométallurgique, les solutions de nitrate d'uranium et de plutonium sont employées comme flux de matière de précipitation sélective. La conversion en oxyde de plutonium est réalisée via un oxalate de plutonium calciné sous 80 % O₂⁷. Le procédé de conversion de l'uranium de retraitement est basé sur la précipitation d'un peroxyde d'uranium qui est ensuite calciné.

Le combustible MOX est produit suivant le procédé MIMAS à l'usine Orano MELOX. Il consiste à obtenir un mélange d'oxyde de plutonium et d'oxyde d'uranium appauvri par co-broyage. A l'issue de ce co-broyage, une dilution avec de l'UO₂ est réalisée pour obtenir un

mélange d'oxydes avec une teneur souhaitée en plutonium (entre 5 et 10 %)¹. La Figure 1 présente les morphologies des poudres d' UO_2 (obtenus par calcination d'un ammonium diuranate d'uranium) et PuO_2 avant broyage utilisées dans le procédé MIMAS. La poudre de dioxyde d'uranium est sous la forme d'agrégats et le dioxyde de plutonium en forme de plaquettes (surface spécifique supérieure à $6 \text{ m}^2/\text{g}$).

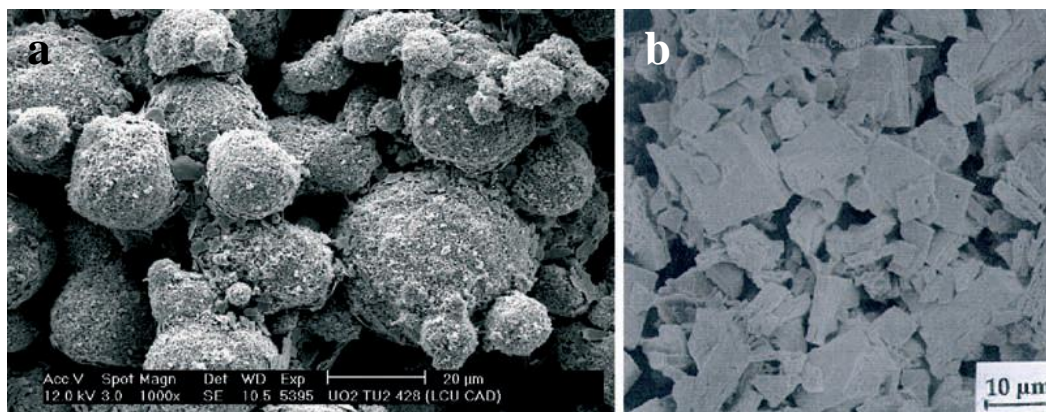


Figure 1. Photographies au MEB des poudres UO_2 (a) et PuO_2 (b) actuellement utilisées dans la fabrication du MOX à l'usine de Melox¹

Après mise en forme par pressage, les pastilles de MOX sont frittées pendant 4 heures à 1700 °C (rampe de montée en température entre 2 et $5 \text{ °C}/\text{min}$)⁸. À la différence de l' UO_2 , le frittage du MOX est réalisé dans un mélange argon-hydrogène légèrement humidifié afin d'obtenir une pastille d'oxyde mixte stœchiométrique. La taille des grains est de l'ordre de 7 µm^9 . Les pastilles de MOX se caractérisent par des zones plus riches en plutonium¹⁰ (Figure 2).

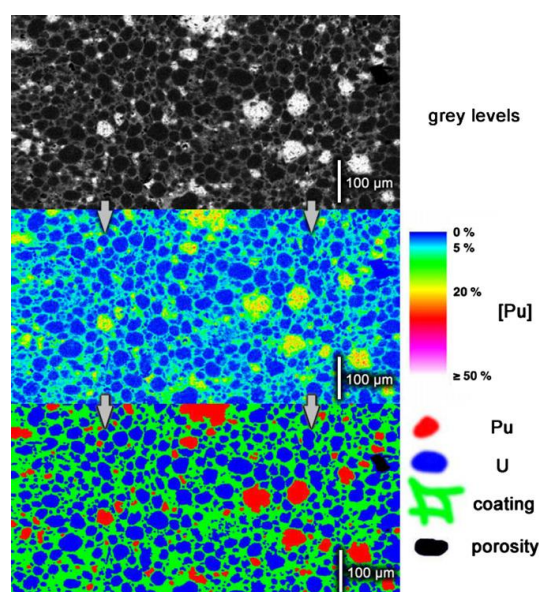


Figure 2. Microsonde de la surface d'une pastille MOX et cartographies X, du plutonium (rouge), de l'uranium (bleu) et la matrice constituée principalement d'uranium (vert)¹⁰

I.3. Procédés du futur

Une évolution de l'ensemble des étapes est envisagée, qui consisterait en une gestion commune de l'uranium et du plutonium, voire des actinides mineurs par co-précipitation ou précipitation simultanée des actinides. La décomposition thermique du précurseur permettrait l'obtention d'un oxyde mixte de structure fluorine d'une grande homogénéité chimique (dans le cas d'une co-précipitation), pouvant être employé comme combustible de type MOX ou comme cible d'irradiation pour la transmutation des actinides mineurs (dans des réacteurs nucléaire à neutrons rapides¹¹). La voie de référence de ce processus est la voie oxalique¹²⁻¹⁵.

Cependant, des solutions alternatives peuvent être envisagées telles que la co-dénitration thermique ou la voie de synthèse par sol-gel¹⁶⁻¹⁸ ou encore, la voie peroxyde dont des études récentes ont démontré l'étendue des potentialités^{5,19}. Les travaux de deux thèses^{20,21} soutenues en 2013 et 2016 à l'Université de Lille 1 ont porté sur la préparation de nanoclusters de peroxyde d'uranyle contenant un ion terre rare tri- ou tétravalent. Ces ions tri et tétravalents sont considérés comme des analogues des actinides (III) et (IV), permettant d'envisager la formation de précurseurs mixtes d'uranium et de plutonium et/ou d'actinides mineurs. Ces peroxydes mixtes conduisent, *in fine*, par traitement thermique, à la formation d'oxydes mixtes uranium-lanthanide pour la fabrication de pastilles d'oxydes mixtes de type fluorine.

II- Les peroxydes et peroxy-hydroxydes- d'uranium

II.1. Peroxyde d'uranyle naturel

Le peroxyde d'uranyle $(\text{UO}_2)(\text{O}_2) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ est un composé naturel qui peut se présenter sous deux formes : la studtite ($n = 4$) et la metastudtite ($n = 2$). Ce sont les seuls minéraux naturels d'uranium incluant le ligand peroxyde. Leur croissance résulte de la réaction entre le dioxyde d'uranium UO_2 et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 formé par radiolyse α de l'eau^{22,23}. Ce peroxyde d'uranyle est obtenu à pH acide.

La structure cristalline de la studtite $[\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été déterminée en 2003 par P.C. Burns et K.-A. Hughes²⁴. La studtite cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $C2/c$ avec $a = 14,068(6) \text{ \AA}$, $b = 6,721(3) \text{ \AA}$, $c = 123,356(6) \text{ \AA}$, $\beta = 123,356^\circ$.

La metastudtite est la forme partiellement déshydraté de la studtite de formule $(\text{UO}_2)\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2$. La structure de la metastudtite a été proposée en 2012 par P.F. Weck²⁵ à partir de calculs DFT. La metastudtite cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace *Pnma*. Dans ces deux composés la brique élémentaire est une bipyramide à base hexagonale déformé : l'ion uranyle est entouré dans son plan équatorial de deux molécules d'eau et de deux ligands peroxydes O_2^{2-} ; ceux-ci sont bi-bidentate et conduisent, par condensation, à la formation de la chaîne $[\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Figure 3.a). Les molécules d'eau supplémentaires dans la studtite sont situées entre les chaînes (Figure 3.b). La cohésion entre les chaînes est assurée par des liaisons hydrogène.

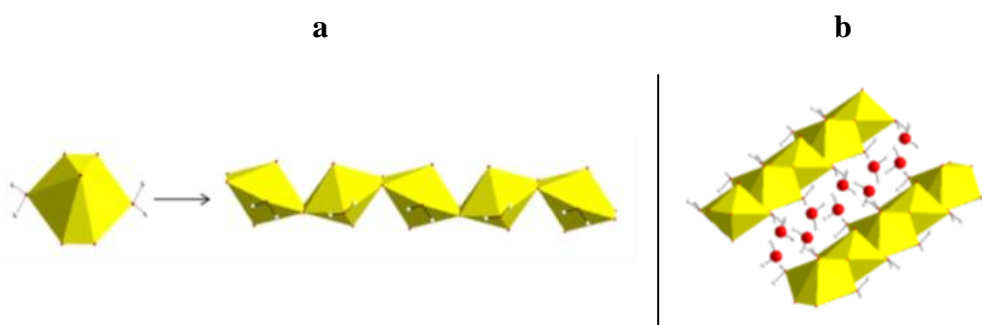


Figure 3. Brique élémentaire $[(\text{UO}_2)(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ et chaîne $[(\text{UO}_2)(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ (a) et cohésion entre les chaînes par liaison hydrogène avec les molécules d'eau dans la studtite $[(\text{UO}_2)(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_4](b)$

La studtite synthétique est obtenue expérimentalement par ajout de peroxyde d'hydrogène à une solution de nitrate d'uranyle. La déshydratation à 100°C sous air pendant 24 heures de la studtite conduit à la métastudtite dont la structure présente des chaînes identiques mais sans la présence des molécules d'eau non coordonnées entre les chaînes. Il a été montré par Sato en 1961²⁶ que la metastudtite peut être obtenue par précipitation directe à une température supérieure à 70°C . Dans la studtite comme dans la métastudtite, les ponts uranyle-peroxyde-uranyle permettant la liaison des briques entre elles, forment un angle dièdre assez flexible ($140\text{-}180^\circ$), permettant une modulation de ces chaînes. Cette courbure favorise la formation de clusters²⁷. Dans la studtite, l'angle dièdre est de $140,2^\circ$ ²⁴.

II.2. Les nanoclusters peroxydes ou peroxy-hydroxydes d'uranyles (UX)

Dans la suite, les clusters sont nommés UX, avec X, le nombre d'entité uranyle qui constitue le cluster.

L'ensemble des clusters peroxydes ou peroxy-hydroxydes d'uranyles ont été répertoriés dans une revue rédigée par J. Qiu et P.C. Burns²⁸ en 2013. D'après cette revue, 19 clusters peroxydes ou des peroxy-hydroxydes d'uranyles ont été identifiés. Ils sont tous composés d'une charpente anionique constituée de briques soit triperoxyde d'uranyle²⁹⁻³² (ion $[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3]^{4-}$) (Figure 4.a), ou diperoxyde dihydroxyde d'uranyle^{30,33} (ion $[\text{UO}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_2]^{4-}$) (Figure 4.b). Dans tous les cas, le cation U(VI) est lié à deux atomes O formant l'ion uranyle linéaire qui fait partie d'une bipyramide hexagonale. Les ligands équatoriaux étant constitués d'atome d'oxygène (peroxyde ou hydroxyde). Ces briques sont assemblées par mise en commun de ponts peroxyde ou dihydroxyde pour former des entités carrées, pentagonales ou hexagonales (Figure 4.c, d et e). L'association de ces entités conduit aux clusters sous forme de sphère, sphéroïde, demi-sphère ou couronne.

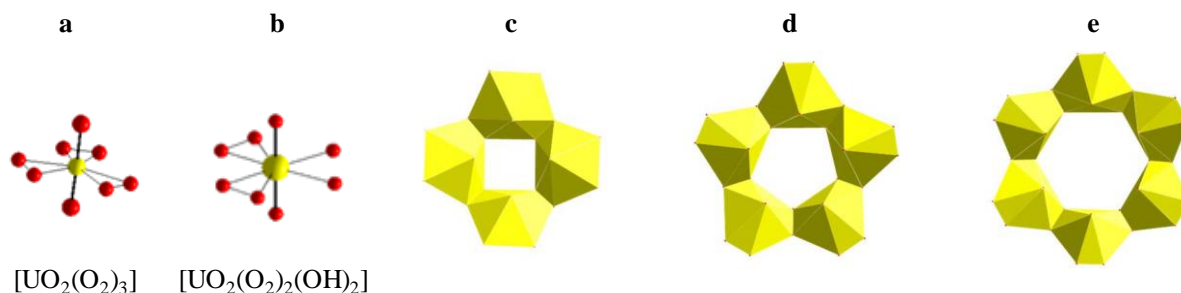




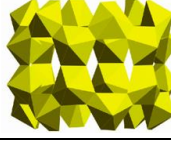

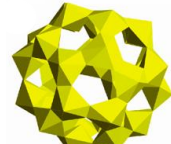
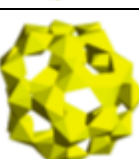
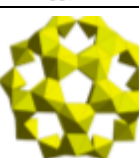
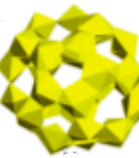



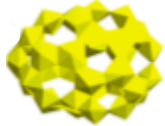
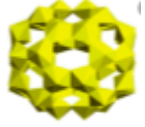

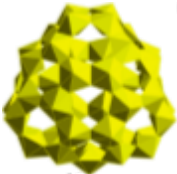
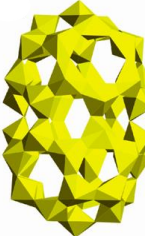

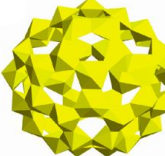
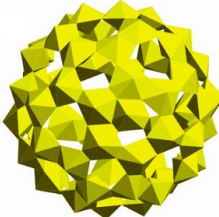
Figure 4. Représentation de la brique triperoxyde (a), diperoxyde dihydroxyde (b), arrangement de ces briques en carré (c), en pentagone (d) et en hexagone (e)

Ces clusters sont obtenus à pH basique ou très légèrement acide (de 6,7 à 13), ils précipitent tous à la température ambiante sauf deux (U40 et U50) qui sont obtenus à 80°C³⁴. Le protocole de synthèse est similaire pour chaque cluster : une solution de nitrate d'uranyle [0,2 à 3 M] est mise en contact avec du peroxyde d'hydrogène 30 % (9,7 M), puis suivant la solution basique utilisée (le plus souvent des solutions à base de métaux alcalins comme LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH), un cluster contenant 16 à 60 entités uranyle (bipyramides) est obtenu. Le cation compense la charge de la charpente anionique. La nature du contre ion influence la géométrie du cluster³⁵. Trois clusters sont constitués seulement de briques triperoxydes d'uranyle (U20, U28 et U44), les autres sont constitués de briques diperoxydes dihydroxyde d'uranyle.

L'ensemble des nanoclusters peroxy-hydroxydes d'uranyle connus à ce jour sont regroupés dans le Tableau 1.

Tableau 1. Ensemble des nanoclusters à base de bipyramides de peroxydes ou de peroxydes hydroxydes d'uranyles

Symbole	Charpente anionique	Contre ion	Forme	Représentation
U16 ³⁶	$[(\text{UO}_2)_{16}(\text{O}_2)_{24}(\text{OH})_8]^{24-}$	Na^+, Cs^+	Demi-sphère	
U20 ²⁷	$[(\text{UO}_2)_{20}(\text{O}_2)_{30}]^{20-}$	Na^+	Sphère	
U20R ³⁶	$[(\text{UO}_2)_{20}(\text{O}_2)_{28}(\text{OH})_{16}]^{32-}$	K^+	Couronne	
U24 ³⁷	$[(\text{UO}_2)_{24}(\text{O}_2)_{24}(\text{OH})_{24}]^{24-}$	Li^+	Sphère	
U24R ³⁶	$[(\text{UO}_2)_{24}(\text{O}_2)_{36}(\text{OH})_{12}]^{36-}$	Na^+, Cs^+	Couronne	
U28a ³⁸	$[(\text{UO}_2)_{28}(\text{O}_2)_{28}(\text{OH})_{28}]^{28-}$	Na^+	Sphéroïde	
U28 ^{37,39}	$[(\text{UO}_2)_{28}(\text{O}_2)_{42}]^{28-}$	K^+	Sphère	
U30 ³⁸	$[(\text{UO}_2)_{30}(\text{O}_2)_{36}(\text{OH})_{22}]^{34-}$	Li^+	Sphéroïde	
U30a ⁴⁰	$[(\text{UO}_2)_{30}(\text{O}_2)_{30}(\text{OH})_{30}]^{30-}$	Li^+, Rb^+	Sphéroïde	
U32 ³⁷	$[(\text{UO}_2)_{32}(\text{O}_2)_{32}(\text{OH})_{32}]^{32-}$	Li^+	Sphère	
U32R ⁴¹	$[(\text{UO}_2)_{32}(\text{O}_2)_{40}(\text{OH})_{24}]^{40-}$	$\text{NH}_4^+, \text{Li}^+$	Couronne	

U36a ³⁸	$[(\text{UO}_2)_{36}(\text{O}_2)_{36}(\text{OH})_{36}]^{36-}$	Li^+, K^+	Sphéroïde	
U36 ³⁸	$[(\text{UO}_2)_{36}(\text{O}_2)_{41}(\text{OH})_{26}]^{36-}$	Li^+	Sphéroïde	
U40 ³⁴	$[(\text{UO}_2)_{40}(\text{O}_2)_{40}(\text{OH})_{40}]^{40-}$	Li^+	Sphéroïde	
U42 ⁴⁰	$[(\text{UO}_2)_{42}(\text{O}_2)_{42}(\text{OH})_{42}]^{42-}$	Li^+, K^+	Sphéroïde	
U44 ^{38,42}	$[(\text{UO}_2)_{44}(\text{O}_2)_{66}]^{44-}$	Na^+, K^+	Sphéroïde	
U44a ³⁸	$[(\text{UO}_2)_{44}(\text{O}_2)_{44}(\text{OH})_{44}]^{44-}$	Li^+, Na^+	Sphéroïde	
U50 ³⁴	$[(\text{UO}_2)_{50}(\text{O}_2)_{50}(\text{OH})_{50}]^{50-}$	Li^+	Sphéroïde	
U60 ⁴²	$[\text{UO}_2(\text{O}_2)(\text{OH})]_{60}^{60-}$	Li^+, K^+	Sphère	

Les clusters ouverts et fermés sont regroupés sur la Figure 5 où ils sont disposés en fonction du pH de la solution dans laquelle ils ont cristallisé. Excepté pour U44 et U42 qui cristallisent à pH = 6,7 et 7,9 respectivement, pour tous les autres clusters, la cristallisation est à $\text{pH} \geq 9$.

Les clusters avec moins de 30 briques élémentaires sont obtenus à partir d'une solution de pH supérieur à 10,5. Par contre U60 est obtenu à pH = 9, et U32R entre pH =9 et 10.

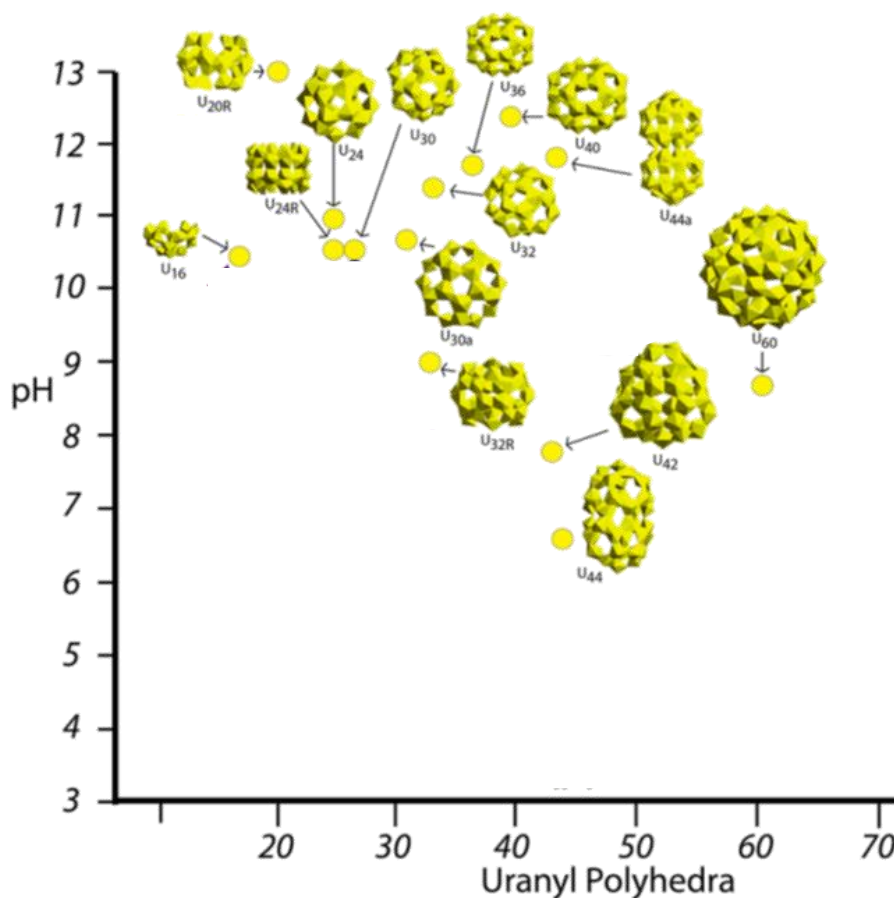


Figure 5. pH de cristallisation des nanoclusters peroxy-hydroxo d'uranyle²⁸

Récemment, Hickam *et al*⁴³ ont montré, lors d'une étude de dissolution de poudre UO_2 dans différentes solutions aqueuses de métaux alcalins XOH ($\text{X} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), la formation de nanocluster peroxy-hydroxydes d'uranyle. Ils ont montré, lors de la dissolution d' UO_2 dans une solution lixivante à $\text{pH} < 8,5$, la présence des nanoclusters U28_K , U20_Na et U28_Li et d'une phase secondaire : la studtite. Lorsque la concentration en solution alcaline est plus élevée, la formation des clusters est favorisée.

Selon une simulation DFT, l'angle dièdre du pont $\text{U-O}_2\text{-U}$ est proche de 140° ³⁵. Si tous les ions uranyle sont pontés par des ponts peroxydes pour former le cluster, l'angle limite alors la taille et donc la géométrie du cluster en raison de sa courbure.

La présence de ponts hydroxydes entre les ions uranyle favorise des clusters de taille plus grande (comme U50 et U60). En effet, les angles $\text{U-OH}_2\text{-U}$ sont flexibles et peuvent atteindre 180° ³⁵.

La nature et donc la taille du contre ion compensateur de charge a une influence dans la nature du cluster formé⁴⁴. Le lithium, cation des métaux alcalins avec le plus petit rayon ionique, favorise la formation d'entités carrées. Le sodium favorise la formation des entités pentagonales, et le césium les entités hexagonales.

II.3. La couronne U32R

Une attention particulière est portée sur la couronne U32R de formule $(\text{NH}_4)_{40}[(\text{UO}_2)_{32}(\text{O}_2)_{40}(\text{OH})_{24}].n\text{H}_2\text{O}$ car c'est le seul cluster peroxy-hydroxyde d'uranyle répertorié ayant un cation compensateur de charge labile thermiquement (l'ion ammonium). De plus ce cluster présente une charpente anionique de 40 charges négatives, autorisant l'insertion jusqu'à 40/3 cations trivalents et 40/4 cations tétravalents par unité formulaire. Cela conduirait à une incorporation théorique importante en cation trivalent ($\frac{13,3 \text{ Nd}}{13,3 \text{ Nd} + 32 \text{ U}} = 29,4 \%$ at) et tétravalent (23,8 % at). Sa configuration en couronne présente un intérêt pour la fixation de métaux (de taille plus ou moins gros) offrant des chemins de passages plus favorables.

Trois couronnes différentes sont rapportées par Sigmon *et al*⁴¹ en 2011 qui diffèrent par le rapport peroxydes/hydroxydes constituant la charpente anionique. Les conditions de synthèses sont rappelées ci-dessous :

- La première couronne (U32R-1) a été obtenue en mélangeant 0,250 mL de nitrate d'uranyle [0,5 M] avec 0,3 mL de peroxyde d'hydrogène 30 % et 0,150 mL d'ammoniaque [4 M].
- La deuxième (U32R-2) a été obtenue avec 0,1 mL de nitrate d'uranyle [0,5 M] avec 0,2 mL de H₂O₂ 30 % et ajout de 0,05 mL de NH₄OH [4 M] et 0,05 mL de LiOH [4 M].
- La troisième (U32R-3) a été obtenue avec 0,1 mL de nitrate d'uranyle [0,5 M] avec 0,2 mL de H₂O₂ 30 % et ajout de 0,05 mL de NH₄OH [4 M] et 0,1 mL de LiOH [4 M].

Ces conditions de synthèse suggèrent que le ratio entre ions peroxyde et hydroxyde est fonction du pH du milieu de cristallisation et que la couronne U32R serait stable sur un certain domaine de pH. Dans les trois cas, une cristallisation rapide (quelques minutes) est observée.

U32R-1 de formule $(\text{NH}_4)_{40}[(\text{UO}_2)_{32}(\text{O}_2)_{40}(\text{OH})_{24}].n\text{H}_2\text{O}$ présente 8 briques triperoxydes et 24 diperoxydes dihydroxyde d'uranyle. Les briques triperoxydes sont présentes

seulement en haut et en bas de la couronne. Dans le plan équatorial, les liaisons entre les ions uranyle sont réalisées par un pont hydroxyde (Figure 6.a). U32R-2 de formule $(\text{NH}_4)_{40}[(\text{UO}_2)_{32}(\text{O}_2)_{44}(\text{OH})_{16}].n\text{H}_2\text{O}$ est constituée de 16 triperoxydes et 16 diperoxydes dihydroxydes d'uranyle. Les liaisons dans le plan équatorial sont effectuées par des liaisons peroxydes (Figure 6.b). La couronne U32R-3 de formule $(\text{NH}_4)_{40}[(\text{UO}_2)_{32}(\text{O}_2)_{40}(\text{OH})_{24}].n\text{H}_2\text{O}$ est un mélange composé des couronnes U32R-1 et U32R-2 (le rapport ponts O_2^{2-} /ponts $(\text{OH})_2$ est intermédiaire entre celui U32R-1 et U32R-2).

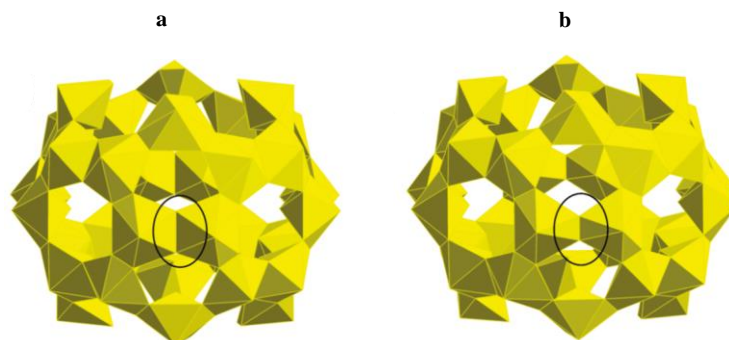


Figure 6. Représentation topologique des couronnes U32R-1 (a) et U32R-2 (b)

La couronne U32R a également été obtenue par Blanchard *et al*⁴⁵ (appelée U32R_NH₄). Le principe de la croissance des cristaux repose sur une méthode de cristallisation utilisant un solvant miscible avec le milieu (le méthanol) de manière à diminuer le produit de solubilité du sel. Une solution de nitrate d'uranyle (3,75 mL [0,05 M]) est mise en contact avec du peroxyde d'hydrogène (1,25 mL [1 M]) et de l'ammoniaque [1 M] pour ajuster le pH à 9. Ce mélange a ensuite été placé dans un cristallisateur hermétique contenant 5 mL de méthanol (diffusion du méthanol). Au bout de 24 heures, des cristaux sont formés.

La couronne U32R_NH₄ a également été obtenue par une méthode de synthèse par précipitation directe : une solution de nitrate d'uranyle (6 mL [0,17 M]) est ajoutée goutte à goutte à un mélange de peroxyde d'hydrogène 30 % (3 mL) et d'ammoniaque (4 mL [4 M]). La réaction a lieu sous agitation dans un bain de glace.

Quelle que soit la méthode de précipitation, les cristaux U32R sont des isotypes qui cristallisent dans une maille orthorhombique de groupe d'espace *Immm*. Cette couronne perd relativement rapidement sa cristallinité (environ 15 minutes après séparation des cristaux de la solution surnageante)⁴⁵.

Le Tableau 2 présente les valeurs des paramètres de maille obtenus par diffraction des rayons X sur monocristal.

Tableau 2. Paramètres de maille des couronnes U32R

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Référence
U32R-1	19,343(4)	20,800(5)	34,866(8)	14028(5)	
U32R-2	19,196(6)	20,634(6)	35,05(5)	13892(7)	Sigmon <i>et al</i> ⁴¹
U32R-3	19,078(5)	20,728(6)	35,20(9)	13923(7)	
U32R_NH₄	19,1276(8)	20,9557(9)	35,344(2)	14167(1)	Blanchard <i>et al</i> ⁴⁵

II.4. Echange cationique dans la couronne U32R_NH₄

Blanchard *et al.*¹⁹ ont réalisé un échange cationique au sein de la nano-couronne U32R des ions ammonium par des cations tri- et tétra-valents, (respectivement Nd³⁺ et Th⁴⁺) pour conduire à des peroxy-hydroxydes contenant deux cations métalliques. Ces nano-clusters seront désignés par la suite, U32R_Nd et U32R_Th. Le protocole est simple, il consiste à mettre en contact une quantité de poudre U32R_NH₄ avec une solution de nitrate du cation désiré (le protocole d'échange avec un cation trivalent est détaillé dans le chapitre II, et avec un cation tétravalent dans le chapitre VI).

Les couronnes obtenues contenant des cations tri ou tétravalent sont des isotopes des couronnes U32R_NH₄, avec une contraction du volume de maille de 4,5 % avec Nd³⁺ et 6,8 % avec un cation tétravalent (Th⁴⁺)¹⁹. La détermination structurale indique six sites cristallographiques pour les atomes de néodyme : 3 à l'intérieur de la couronne et 3 entre les couronnes. Les atomes de néodyme à l'extérieur des couronnes assurent leur cohésion entre elles. La résolution structurale du composé avec du thorium comme cation compensateur de charge U32R_Th indique également six sites cristallographiques.

Dans ses travaux de thèse F. Blanchard²⁰ a réussi à obtenir des cristaux d'U32R_Th de deux manières différentes. La première par échange cationique à partir d'une solution de nitrate de thorium comme expliqué précédemment, la seconde consiste en un échange cationique mais la source de thorium utilisée pour l'échange est préparée à partir d'une solution d'oxalate de thorium et d'ammonium de formule (NH₄)₄Th(C₂O₄)₄.4H₂O. Le pH de cette solution est de

l'ordre de 6, impliquant une moins forte destruction des couronnes U32_NH₄. Cette solution d'oxalate de thorium a été obtenue suivant le protocole décrit par Blanchard *et al*⁴⁶. Suite à l'échange cationique entre les ions NH₄⁺ et Th⁴⁺, une poudre cristallisée est obtenue (Figure 7). Le diffractogramme est relativement proche du diagramme calculé d'U32R_Th (Figure 7 positions en rouge), cependant les intensités ne concordent pas. F. Blanchard, explique les non concordances d'intensités par une orientation préférentielle des grains de poudre lors de la préparation du porte échantillon, ou bien par un taux de thorium différent du taux d'incorporation maximum dans la structure cristalline.

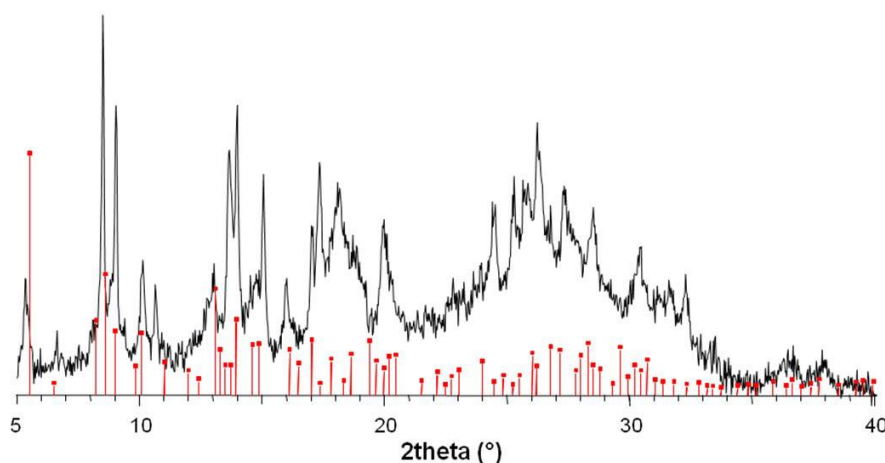


Figure 7. Diffractogramme du solide U32R_Th obtenu à partir d'une solution d'oxalate de thorium par F. Blanchard²⁰

Le Tableau 3 montre les paramètres de mailles des couronnes en fonction du cation compensateur de charge.

Tableau 3. Paramètres de mailles des différentes couronnes U32R_NH₄, U32R_Nd et U32R_Th

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Référence
U32R_NH₄	19,1276(8)	20,9557(9)	35,344(2)	14167(1)	Blanchard <i>et al</i> ⁴⁵
U32R_Nd	18,3228(8)	20,827(2)	35,402(2)	13510(1)	Blanchard <i>et al</i> ¹⁹
U32R_Th	18,067(2)	20,770(2)	35,180(4)	13201(2)	Blanchard <i>et al</i> ²⁰

III- Oxydes simples d'uranium / oxydes mixtes à base d'uranium

III.1. Relations de phase au sein du système binaire U-O

Le diagramme de phase du système binaire U-O le plus récent est proposée par C. Guéneau *et al*^{47,48}. Il est représenté sur la Figure 8 pour une gamme de température comprise entre 200°C et plus de 4000°C, et pour une pression en oxygène de 1 atm. Il a été construit en considérant que l'uranium peut être sous différents états d'oxydation, entre +III et +VI, mais dont la stabilité relative évolue en fonction de la température (la pression en oxygène est fixée à 1 atm). Ces différents états d'oxydation permettent une variation du rapport O/U compris entre 2,00 et 3,00. Il est à noter qu'il ne prend pas en compte l'existence potentielle de phases peroxydes déshydratées, telles "UO₄", "U₂O₇" dont la stabilité thermodynamique a fait l'objet d'une étude récente⁴⁹. Les optimisations thermodynamiques de C. Guéneau *et al*⁴⁷ tout comme celle de P.Y. Chevalier *et al*⁵⁰ considèrent uniquement quatre phases: U₃O₈ (+V, +VI), UO₃ (+VI), UO_{2±x} (+III, +IV, +V), U₄O₉ (+IV, +V), pour ces deux dernières, de larges domaines d'homogénéité intègrent les sur- et sous-stœchiométries.

Les résultats de l'ensemble de ces modélisations thermodynamiques s'entendent pour annoncer qu'UO₂ s'étend sur un grand domaine de stœchiométrie⁴⁷, entre les compositions O/U = 2,00 et 2,22 pour une température de l'ordre de 1100°C et entre O/U = 1,66 et 2,30 à 2500°C. C'est le matériau qui présente le plus grand domaine de surstœchiométrie en oxygène connu pour les oxydes. Pour des températures inférieures à 400°C, UO₂ est stable seulement pour un rapport O/U = 2,00 néanmoins, un mélange avec U₄O₉ est expérimentalement observé⁵¹ pour des rapports O/U jusqu'à 2,23. La phase U₄O₉ est la phase stable en condition surstœchiométrique pour un rapport O/U compris entre 2,235 et 2,245⁵².

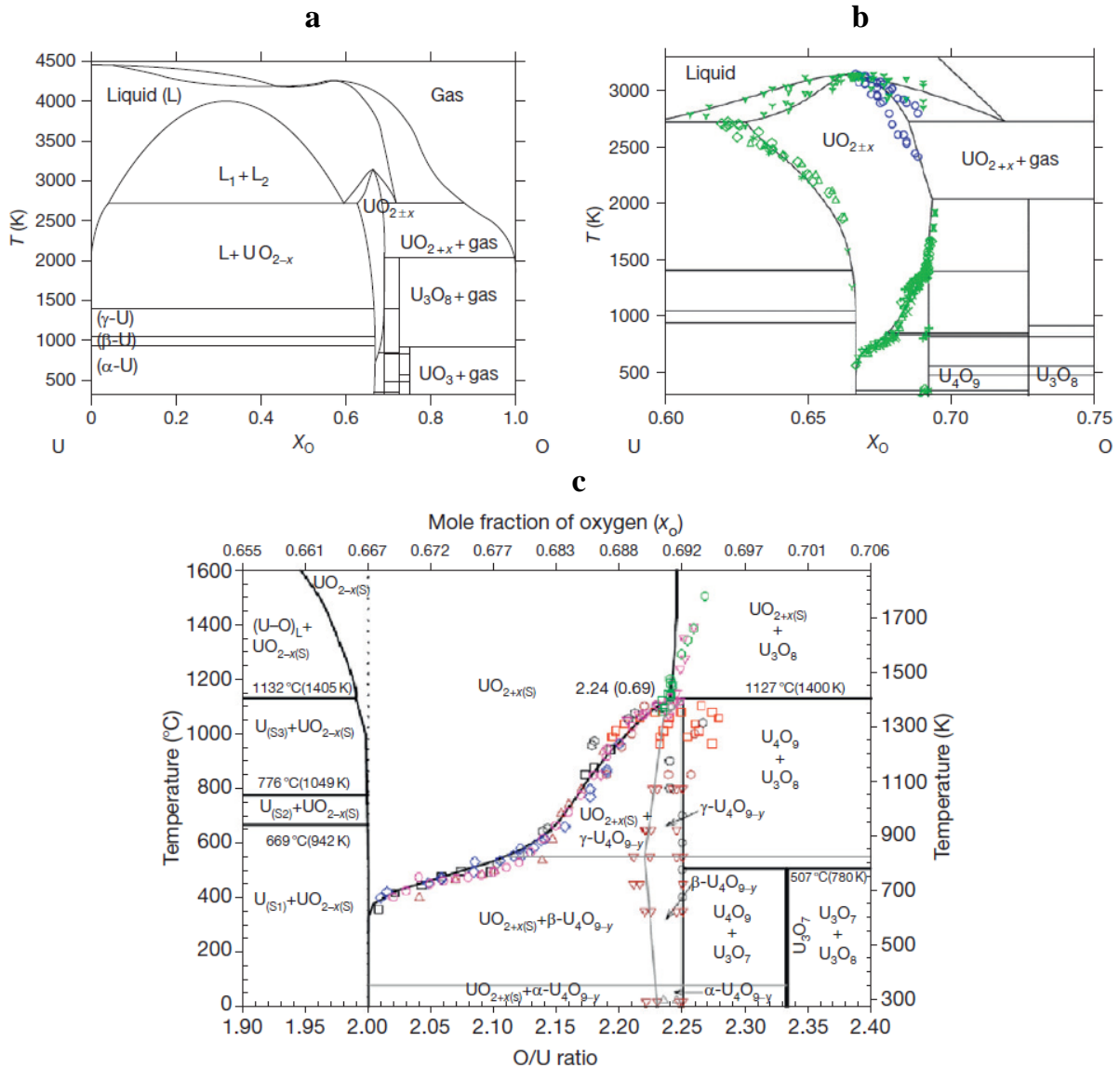


Figure 8. Diagrammes de phase U-O sur l'ensemble de la gamme de composition (a), et centré sur le domaine des oxydes (b et c) selon Guéneau et al^{47,48}. Les diagrammes de phase sont à $P = 1 \text{ atm}$

Pour des teneurs plus riches en oxygène, les phases U_3O_8 et UO_3 sont considérées. A la pression ambiante U_3O_8 se décompose en UO_{2+x} vers 2000 K. Trois phases allotropiques sont connues α , α' et β . Le degré d'oxydation d' U_3O_8 n'est pas clairement défini dans ces études, la phase U_3O_8 peut être constituée d'un mélange d' U(V) et U(VI) ou d' U(IV) et U(VI) . La Figure 9 présente les domaines de stabilités⁵³ entre U_3O_8 et UO_3 . La température de réduction d' UO_3 en U_3O_8 à $P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$ est de 600°C . Au plus la $P(\text{O}_2)$ augmente, au plus le domaine de stabilité d' U_3O_8 s'élargie.

Quatre formes allotropiques sont distinguables pour UO_3 , α , β , γ , et ϵ . La forme β est celle avec le domaine de stabilité le plus restreint.

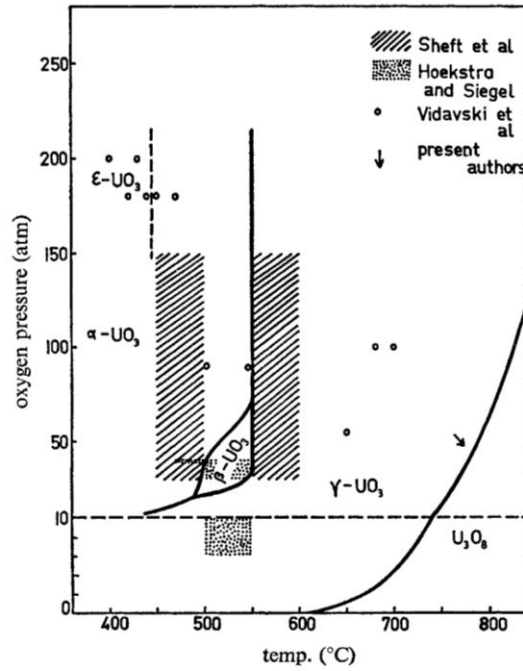


Figure 9. Diagramme de phase entre UO_3 et U_3O_8 ⁵³

La Figure 10 présente la stabilité des phases U-O en fonction de la pression partielle en oxygène et de la température⁴⁷. Le diagramme de phase U-O est fortement dépendant de la pression partielle en oxygène, en effet, pour une très faible pO_2 (10^{-20} bar), une phase $UO_{2\pm x}$ est annoncée comme stable dès 400°C.

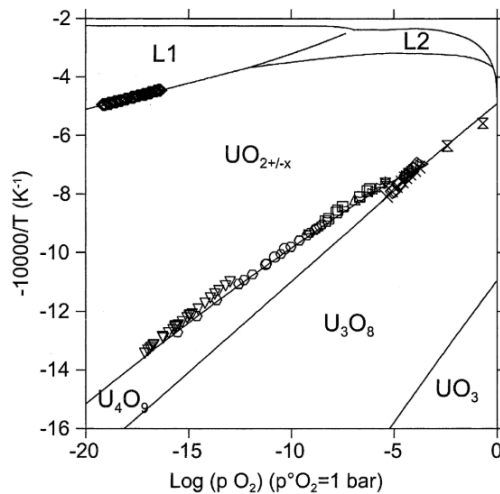


Figure 10. Diagramme de phase U-O en fonction de la température et de la pression partielle en oxygène⁴⁷

Ainsi, selon les conditions expérimentales définissant l'atmosphère réactionnelle, le domaine de stabilité en température de la phase $UO_{2\pm x}$ varie grandement. A titre d'illustration,

il peut être estimé que cette phase ($\text{UO}_{2\pm x}$) apparaît pour les températures suivantes selon les conditions expérimentales :

- $T \sim 1400^\circ\text{C}$, sous air ($\text{PO}_2 = 0,2$ bar)
- $T \sim 1000^\circ\text{C}$, sous vide primaire ($\text{PO}_2 \sim 10^{-4}$ bar)
- $T \sim 950^\circ\text{C}$, sous vide secondaire ou sous flux d'argon ($\text{PO}_2 \sim 10^{-7}$ bar)
- $T = 700^\circ\text{C}$, sous ultra vide ($\text{PO}_2 \sim 10^{-10}$ bar)
- $T = 600^\circ\text{C}$, sous flux d'Ar/ H_2 ($\text{PO}_2 \sim 10^{-12}$ bar)
- $T = 450^\circ\text{C}$, sous H_2 ($\text{PO}_2 \sim 10^{-17}$ bar)

Il est également intéressant de relever que, pour des pressions partielles en oxygène inférieures à 10^{-5} bar, la phase UO_3 serait déstabilisée au profit de U_3O_8 qui serait alors la phase stable la plus riche en oxygène.

III.2. Structures cristallines des phases du système binaire U-O

III.2.1. Le dioxyde d'uranium UO_2

La phase UO_2 est de type fluorine (CaF_2), elle cristallise dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, avec un paramètre de maille $a = 5,470(1)$ Å pour UO_2 stœchiométrique⁵⁴. Dans cette structure, les cations U(IV) forment un sous-réseau cubique à faces centrées dans lequel les anions O^{2-} occupent l'ensemble des sites tétraédriques. Pour une pression partielle en oxygène donnée, lorsque la température augmente, une sur- et une sous-stœchiométrie en oxygène sont observées. La structure UO_{2+x} dérive de celle d' UO_2 par insertion dans le réseau d'ions oxygène supplémentaires. La position des ions uranium est inchangée. Les atomes d'oxygène supplémentaires engendrent une oxydation partielle d'U(IV) en U(V). Ce phénomène se traduit par une diminution du paramètre de maille notamment due au plus faible rayon ionique d'U(V) comparé à celui de l'U(IV) (respectivement 0,90 et 1,00 Å en coordinence 8⁵⁵). A l'inverse, une sous-stœchiométrie va engendrer des lacunes dans le réseau anionique, et donc une augmentation du volume de maille.

III.2.2. U_4O_9

La phase U_4O_9 est présente avec 3 formes allotropiques (α , β et γ). La transition entre la phase α et β a lieu vers 75°C ⁵⁶ et celle entre β et γ à 580°C ⁵⁶. α - U_4O_9 est décrite dans une maille trigonale avec le groupe d'espace $R3c$.

β - U_4O_9 est la forme stable à la température ambiante, elle est décrite dans une maille cubique de groupe d'espace $I\bar{4}3d$. La forme γ - U_4O_9 cristallise également dans une maille cubique mais moins ordonnée.

III.2.3. Le octaoxyde de triuranium U_3O_8

L'oxyde U_3O_8 possède trois formes allotropiques, deux basses températures (α et β) et une haute température (α'). Les formes basses températures (α et β) cristallisent dans le système orthorhombique de groupes d'espace $Amm2$ et $Cmcm$ respectivement^{57,58}.

β - U_3O_8 est obtenu par chauffage de la phase α - U_3O_8 à 1350°C sous air ou par oxydation d' UO_2 sous air à 875°C. Ces deux structures sont très similaires, seul l'environnement des atomes d'uranium dans la phase β - U_3O_8 est plus symétrique. Dans β - U_3O_8 , l'uranium va posséder deux environnements différents : bipyramide à base pentagonale et octaédrique avec des liaisons plus courtes, alors que dans α - U_3O_8 seul l'environnement bipyramide à base pentagonale est présent.

En effet, α - U_3O_8 n'est pas stable en température, une transformation polymorphique est annoncée^{59,60}. Elle se traduit par un changement de symétrie d'orthorhombique à hexagonale. La température de transition a été évaluée à environ 400°C par Siegel⁶¹, 250°C par Notz *et al*⁶², entre 150 et 200°C par Ermischer *et al*⁶³, 210°C par Loopstra *et al*⁶⁴ et 358°C par Ackerman *et al*⁶⁰, par des mesures de diffraction X en température sous air. Les transitions sont réversibles et indépendantes de l'historique thermique. Leur étude en température relève une dilatation thermique anisotrope, avec une diminution du paramètre c avec l'augmentation de la température et une évolution des paramètres a et b qui tendent vers la relation $b = \sqrt{3} a$, ce qui indique la transition de symétrie orthorhombique à hexagonale (Figure 11).

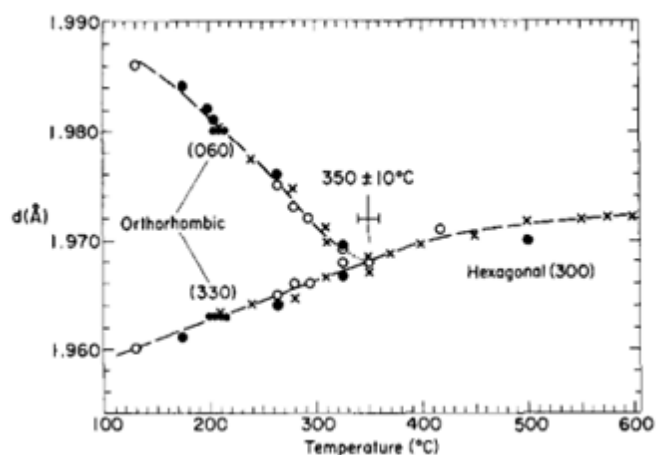


Figure 11. Température de transition de la phase α - U_3O_8 en α' - U_3O_8 selon Ackerman et al⁶⁰

III.2.4. Le trioxyde d'uranium UO_3

Le trioxyde d'uranium existe sous cinq formes allotropiques (α , β , γ , δ et ϵ)⁶⁵, ainsi que sous une forme haute pression⁶⁶ et une amorphe⁶⁷.

La forme α - UO_3 a été décrite par Zachariassen⁶⁸ dans une maille hexagonale de groupe d'espace $P\bar{3}m1$ (de paramètre de maille $a = 3,971 \text{ \AA}$ $c = 4,168 \text{ \AA}$). Il a été montré par la suite que la phase α - UO_3 était mieux décrite dans une maille orthorhombique^{69,70} de groupe d'espace $Amm2$ ($a = 4,166 \text{ \AA}$ $b = 6,860 \text{ \AA}$ et $c = 3,961 \text{ \AA}$). La structure peut être vue comme une succession de feuillets d'octaèdres déformés. α - UO_3 a été obtenue par calcination d' $UO_4 \cdot 2H_2O$ sous air entre 525 et 575°C⁷¹. Cette phase est de couleur marron.

La phase β - UO_3 cristallise dans le système monoclinique⁷² de groupe d'espace $P2_1$ (paramètres de maille $a = 10,34(1) \text{ \AA}$, $b = 14,33(1) \text{ \AA}$, $c = 3,910(4) \text{ \AA}$ avec $\beta = 99,03^\circ$). Cette phase cristalline a été obtenue par traitement thermique sous air de diuranate d'ammonium entre 450 et 500°C⁷³.

γ - UO_3 cristallise dans une maille quadratique de symétrie tétragonale⁷⁴ de groupe d'espace $I4_1/amd$ (paramètres de maille $a = 6,9013(5) \text{ \AA}$, $c = 19,9754(18) \text{ \AA}$). La phase δ - UO_3 a été obtenue par calcination sous air à 500°C de nitrate d'uranyle. Cette phase est de couleur jaune.

δ - UO_3 cristallise dans une maille cubique⁷⁵ de type ReO_3 , de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, de paramètre de maille $a = 4,165(8) \text{ \AA}$. Elle est obtenue par chauffage de $UO_3 \cdot H_2O$ à 415°C⁷⁶. Cette phase est de couleur rouge brique. La formule exacte de δ - UO_3 est $UO_{2,82}$.

ϵ - UO_3 cristallise dans une maille triclinique⁷⁷ de paramètres de maille $a = 4,002 \text{ \AA}$, $b = 3,841 \text{ \AA}$, $c = 4,165 \text{ \AA}$ $\alpha = 90,33^\circ$, $\beta = 90,33^\circ$ et $\gamma = 120,42^\circ$. Cette phase de couleur rouge est obtenue par oxydation d' U_3O_8 par le dioxyde d'azote entre 250 et 350°C. La structure de cette phase n'a pas été déterminée.

Une phase de type $\text{UO}_{2,9}$ est mentionnée⁶⁵ comme intermédiaire réactionnel lors de l'oxydation sous air vers 500°C d' α - U_3O_8 en UO_3 . Cette phase $\text{UO}_{2,9}$ est décrite dans une symétrie orthorhombique de groupe d'espace $a = 6,91 \text{ \AA}$, $b = 3,92 \text{ \AA}$, $c = 4,16 \text{ \AA}$.

III.3. Systèmes ternaires X-U-O, avec (X = Nd, Ce, Th et Pu)

Le néodyme est bien connu pour avoir une très bonne miscibilité dans UO_2 , de l'ordre de plus de 85 %^{78,79}. En règle général, l'observation de deux phases de type fluorine dans un système $(\text{U}_{1-y}\text{Nd}_y)\text{O}_{2-y}$ est attribuée à l'hétérogénéité de l'échantillon due à la préparation.

Toutefois, des études montrent une lacune de miscibilité dans le système ternaire U-Nd-O. Des analyses par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman⁸⁰⁻⁸² ont révélé la co-existence de deux phases de même structure cristalline de type fluorine (cubique faces centrées). Cette lacune de miscibilité en néodyme dans UO_2 a également été prouvée par analyse par diffraction des rayons X en température^{83,84}. Elle est présente dès 4 % at en néodyme soit pour un oxyde mixte de type $(\text{U}_{0,96}\text{Nd}_{0,4})\text{O}_{2-x}$. Des observations récentes réalisées sur des pastilles $(\text{U}_{1-y}\text{Nd}_y)\text{O}_{2-y}$ par diffraction X en température, ont révélé un système monophasique à haute température ($\geq 745 \text{ K}$) mais une transition de phase réversible se produit au cours du refroidissement (rampe de vitesse de $0,01 \text{ K}^{-1}$), avec l'apparition de deux phases de type fluorine. Les résultats obtenus⁸⁴ sont présentés sur la Figure 12.

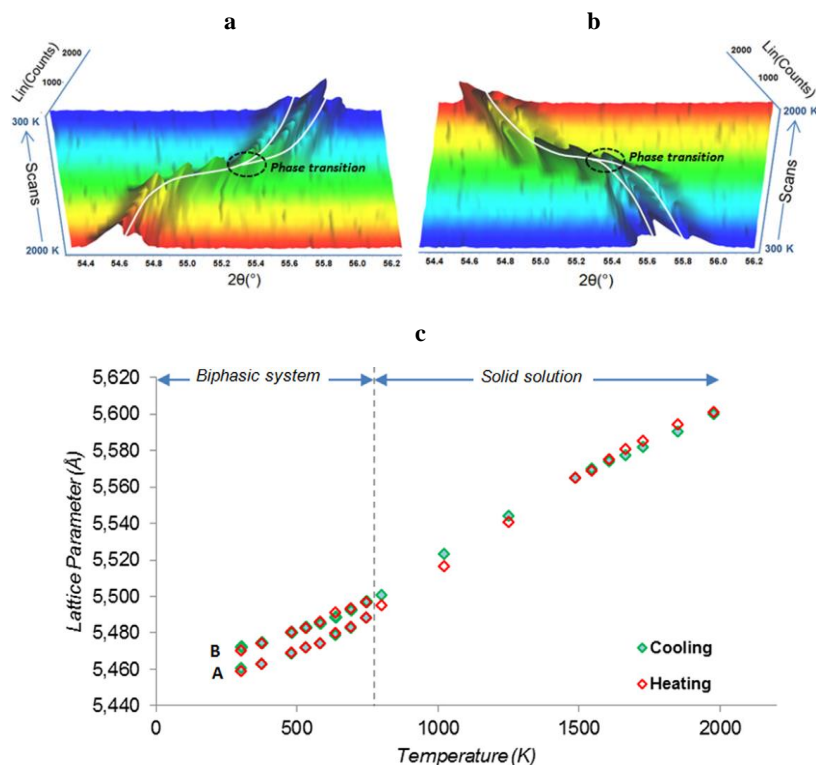


Figure 12. DRX-HT de $(U_{0,72}Nd_{0,28})O_2$ sous un flux de He, 5 % H_2 de 2000 K à 300 K (a), et de 300 K à 2000K (b). Paramètres de maille associés (c)⁸⁴

La Figure 13 met en évidence la lacune de miscibilité du néodyme pour une température de 479 K. Pour des températures inférieures à 745 K, la présence de deux phases cubiques est observée. Par détermination structurale, les auteurs ont montré que ce mélange est constitué d'une phase fluorine quasi stœchiométrique en oxygène (phase A) et d'une phase fluorine sous-stœchiométrique en oxygène (phase B), expliquant un décalage vers les petits angles. En effet, une réduction de UO_2 en UO_{2-x} implique une augmentation du paramètre de maille⁸¹.

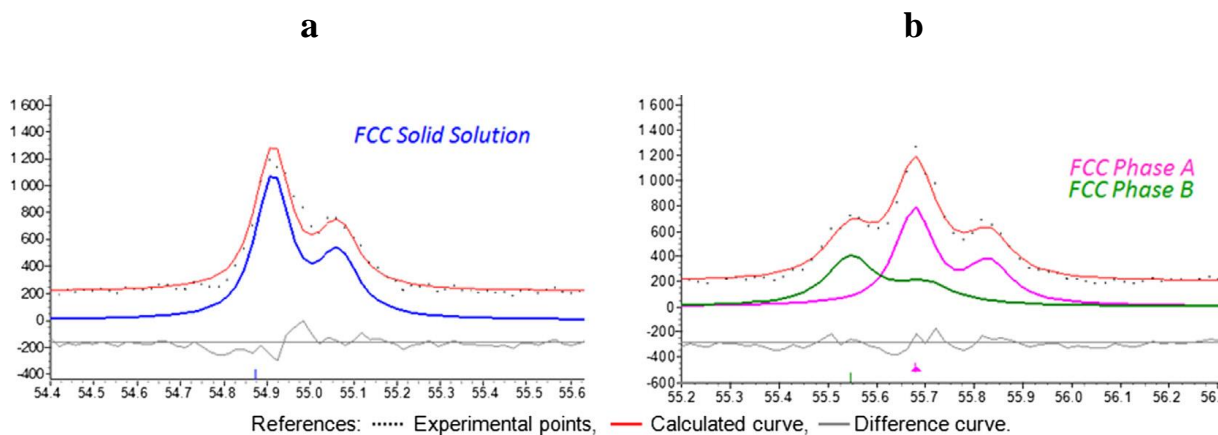


Figure 13. Zoom sur le pic de diffraction (100) indiquant la présence de la démixtion. $(U_{0,96}Nd_{0,4})O_{2-x}$ chauffé à 1251 K (a) et à 479 K (b)⁸⁴

Les auteurs ont donc interprété ce mélange de phases en considérant une phase pauvre en néodyme quasi-stœchiométrique en oxygène (phase A) de type $(U(IV)_{1-2y} + U(V)_y + Nd_y)O_{2-x}$ avec x proche de 0, impliquant que l'incorporation de l'élément trivalent est compensée par une oxydation d'U(IV) en U(V). L'autre phase (phase B) est une phase sous-stœchiométrique plus riche en néodyme de type $(U(IV)_{1-y} + Nd_y)O_{2-x}$ avec $x = y/2$, impliquant des lacunes en oxygène.

La Figure 14 présente le diagramme de phase avec la lacune de miscibilité dès 4 % en néodyme à la température ambiante⁸⁴.

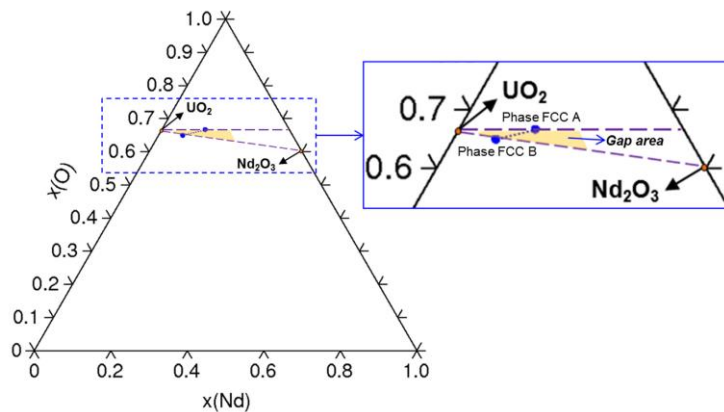


Figure 14. Représentation de la lacune de miscibilité dans le diagramme ternaire U-Nd-O à la température ambiante

Des lacunes de miscibilité similaires à celles du diagramme ternaire U-Nd-O, sont également observées pour le système ternaire U-Ce-O⁸⁵⁻⁸⁸ (Figure 15).

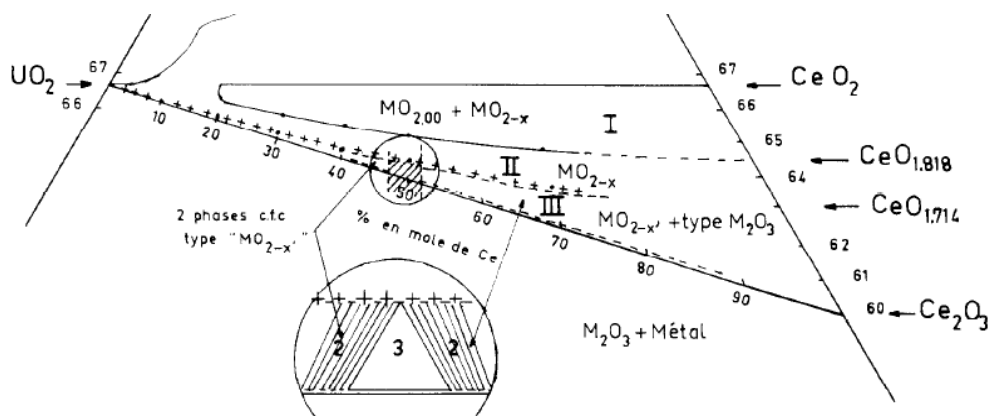


Figure 15. Diagramme de phase U-Ce-O à la température ambiante⁸⁷

Pour toute composition inférieure à 20 % at en Ce un système monophasique est observé avec une phase de type cubique faces centrées. Pour une teneur supérieure à 20 % atomique, un

système biphasique est présent. Les deux phases sont de type cubique à faces centrées, avec une phase quasi-stœchiométrique, et l'autre sous-stœchiométrique. Pour des teneurs élevées en Ce, un système biphasique CeO_{2-x} , Ce_2O_3 est présent.

Le diagramme de phase ternaire U-Th-O dans le domaine UO_2 - ThO_2 ne présenterait aucune lacune de miscibilité pour des rapports $O/M \leq 2,25$ (Figure 16)^{89,90}.

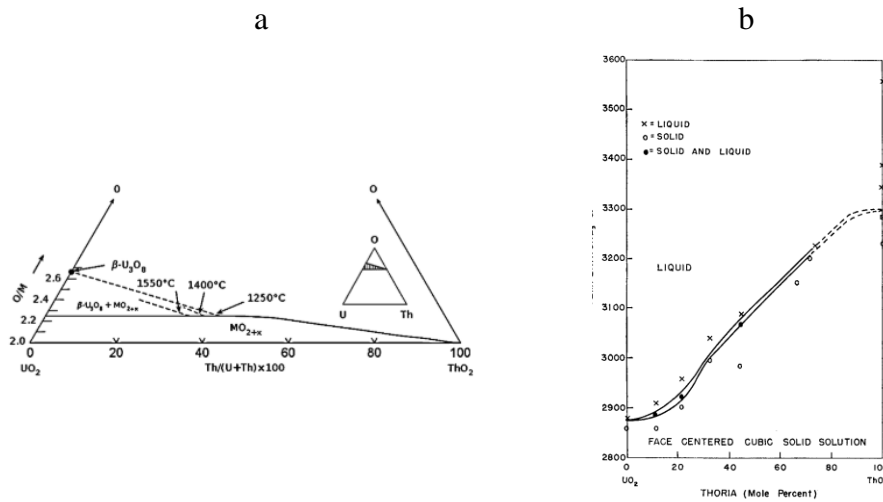


Figure 16. Diagramme ternaire U-Th-O (a)⁸⁹, et dans le domaine UO_2 - ThO_2 (b)⁹⁰

La Figure 17 présente le diagramme ternaire U-Pu-O à la température ambiante. Ce diagramme peut être séparé en deux parties, une surstœchiométrique (UO_2 - U_3O_8 - PuO_2) et une sous-stœchiométrique (UO_2 - PuO_2 - Pu_2O_3).

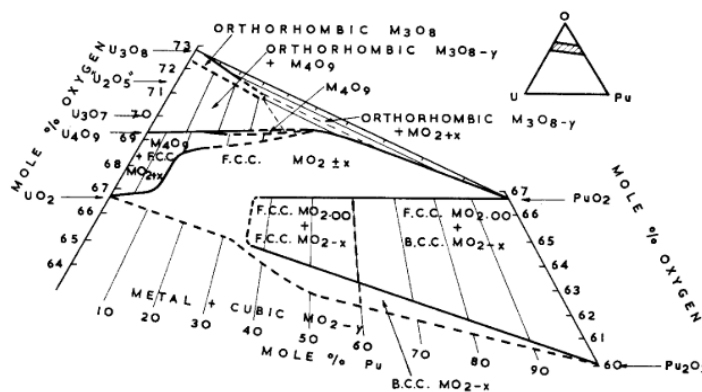


Figure 17. Diagramme ternaire U-Pu-O à 25°C⁹¹

Le domaine surstœchiométrique UO_2 - U_3O_8 - PuO_2 correspond à des rapports $O/M \geq 2$, les domaines de stabilité des phases sont induits par l'oxydation de l'uranium (+IV, +V ou

+VI). Dans ce domaine, le plutonium reste au degré d'oxydation +IV. Pour des teneurs en Pu supérieures à 10 %, un système monophasique est stable sous la forme d'une solution solide de type fluorine $(U_{1-x}Pu_x)O_{2+y}$. Un système biphasique est stabilisé pour des teneurs en Pu ≤ 10 %. Ce système biphasé comporte deux phases de type fluorine $(U_{1-x}Pu_x)O_{2+y}$ et $(U_{1-x}Pu_x)_4O_{9+z}$. Lorsque la température et le taux en Pu augmentent, ce domaine disparaît et le domaine monophasique $(U_{1-x}Pu_x)O_{2+y}$ est stabilisé. Quand le rapport O/M augmente, un système biphasique composé d'une phase cubique $(U_{1-x}Pu_x)_4O_{9+z}$ et d'une phase orthorhombique $(U_{1-x}Pu_x)_3O_{8+z}$ est stable.

Le domaine sous-stœchiométrique UO_2 - PuO_2 - Pu_2O_3 correspond à des rapports $O/M \leq 2$, les domaines de stabilité des phases sont induits par la réduction du plutonium +IV à +III. Dans ce domaine, l'uranium reste au degré d'oxydation +IV. Dans le domaine sous-stœchiométrique, pour des teneurs en Pu ≤ 40 %, un système monophasique sous la forme d'une solution solide de type fluorine $(U_{1-x}Pu_x)O_{2-y}$ est stable. Lorsque la teneur en Pu est supérieure à 40 %, un mélange des phases $(U_{1-x}Pu_x)O_{2-y}$, et $(U_{1-x}Pu_x)O_2$ de structure cubique est stabilisé.

IV- Frittage de poudres en phase solide

IV.1. Mécanisme de frittage sans fusion

Le frittage naturel^{92,93} consiste à consolider et à densifier un matériau sous l'effet de la température uniquement. Les phénomènes physiques pour aboutir à un matériau dense sont activés thermiquement, il s'agit de phénomènes de diffusion de la matière. Le processus de frittage est contrôlé par la diffusion de matière, et sa vitesse est limitée par les atomes ayant le coefficient de diffusion le plus faible (dans UO_2 , l'uranium est l'atome qui a le coefficient de diffusion le plus faible). Quatre types de diffusion de matière sont possibles, l'apport de matière peut provenir soit du grain lui-même (diffusion en surface ou superficielle, en volume ou par évaporation condensation), ou bien du joint de grain (diffusion aux joints de grains ou en volume). Les phénomènes de diffusion lorsque la matière provient du grain lui-même, sont consolidant mais pas densifiant, en revanche, lorsque la matière provient du joint de grain, une consolidation et une densification ont lieu.

La Figure 18 présente les trois grandes étapes qui caractérisent la densification d'une céramique par frittage en fonction de la densification relative. A l'instant initial, les pièces à

cru ont une densité relative comprise entre 0,4 et 0,6⁹⁴. Industriellement, les crus UOX et MOX sont obtenus par pressage uniaxial (150-500 MPa)⁹⁵. Cette étape a une influence sur le processus de frittage. La morphologie de la poudre influe sur le taux de compaction. Une distribution granulaire favorable à un bon empilement va favoriser la première étape du frittage, ainsi que la densification et le grossissement granulaire.

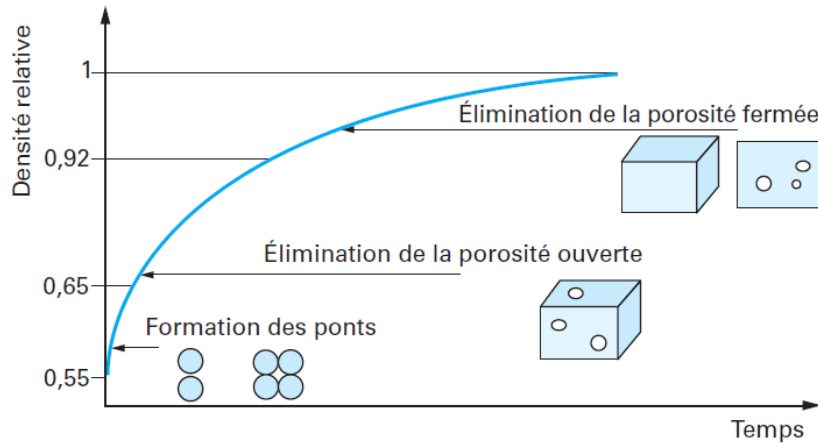


Figure 18. Modélisation de l'évolution de la densité relative au cours des étapes de frittage⁹²

La première étape du frittage est caractérisée par la formation et la consolidation de ponts solides entre les grains (futurs joints de grains). Cette étape non-densifiante s'effectue par des mécanismes de transport de matière tels que la diffusion en phase gazeuse (processus d'évaporation-condensation) ou par diffusion superficielle (Figure 19). Lors de cette étape, la résistance mécanique du compact va augmenter mais pas sa densification (absence de retrait). L'étape de formation des joints de grains est terminée pour une densité relative d'environ 0,65 à 0,70, qui peut même dans certains cas être obtenue dès la compaction initiale (comprimé). Dans le cas d'UO₂, lors de la formation des ponts, la matière provient de la surface des grains et le transport de matière des grains vers le pont se fait préférentiellement par diffusion superficielle (flèche 2). Les grains se soudent, la densité n'évolue pas mais la taille des pores augmente car la matière en provient.

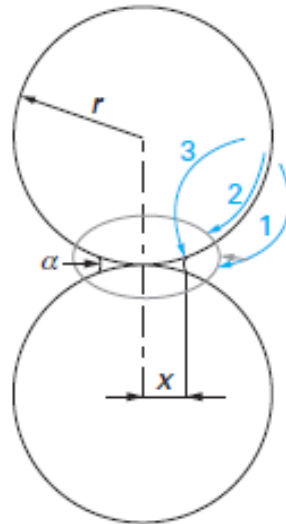


Figure 19. Différents types de diffusions lors de la formation des joints de grains avec apport de matière par la surface des grains. Diffusion gazeuse par évaporation condensation (1), par diffusion en surface (diffusion superficielle) (2) et diffusion en volume du grain vers le joint de grain (3)

La seconde étape consiste à la densification (l'élimination de la porosité ouverte). Dans cette étape, la densification est en compétition avec la consolidation, la prédominance de l'un ou l'autre des phénomènes est définie par des coefficients de diffusion aux joints de grains, (pour les phénomènes densifiants : diffusion en volume et éventuellement écoulement visqueux et pour les phénomènes non-densifiants : diffusion en surface et par évaporation condensation) et de la courbure de la surface libre des particules. Lors de la densification, la matière via la diffusion en volume principalement, est transférée au contact entre deux particules à partir du centre du grain en formation (Figure 20, flèche 5) donc les barycentres des particules initiales se rapprochent. A l'inverse la diffusion en surface transfère de la matière le long de la surface de particules sans rapprochement des particules (diffusion depuis le joint de grains via la surface Figure 20 flèche 4). Le grossissement des ponts engendre la réduction des pores et un rapprochement des particules conduisant ainsi à la densification du matériau. Cette étape est aussi celle de l'initiation de la croissance granulaire (fusion des joints de grains). A la suite de cette étape, le réseau tridimensionnel de pores n'existe plus, seuls des pores isolés demeurent (idéalement à l'intersection de grains, mais possiblement au cœur d'un grain lorsqu'il y a séparation entre le joint de grains et le pore). A ce stade, la densité relative est de l'ordre de 92 %. Cette étape de densification peut être vue comme l'étape déterminante du frittage, elle est fortement dépendante de la pureté de la poudre à densifier (ancrages et limitation de la diffusion dus à des impuretés) mais aussi de l'atmosphère du four qui peut induire un frittage réactif.

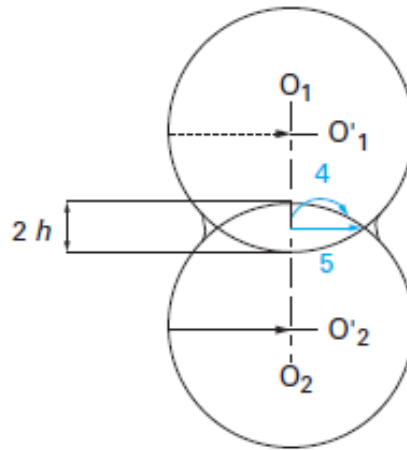


Figure 20. Diffusion aux joints de grains (4) et diffusion en volume (depuis les joints de grains) (5)

Le dernier stade du frittage consiste en l'élimination de la porosité résiduelle et de la fin de la croissance granulaire. Cette étape est contrôlée par la diffusion en volume ou aux joints de grains. Lors de l'élimination de la porosité, les pores sont localisés aux joints de grains, ils exercent une force sur les joints de grains. Cette force tend à déplacer les pores dans le sens de déplacement du joint de grain⁹⁶. Plus les pores sont petits, plus ils vont être mobiles. Lorsque les pores et les joints de grains ont des vitesses de déplacement différentes, des pores intragranulaires sont formés. La diffusion en volume est plus lente que la diffusion aux joints de grain, de ce fait, la porosité intragranulaire est difficilement résorbable. En cas de vitesse de déplacement identique, des pores vont rentrer en collision et s'assembler en même temps que la croissance des grains (Figure 21) impliquant la résorption de celle-ci et une croissance granulaire. L'existence d'un rayon de courbure entre un petit grain et un gros grain (dans le joint de grain), implique une mise en compression de la matière du côté du petit grain (déformation plastique souvent appelée écoulement visqueux). Ce gradient de contraintes induit un flux de matière du petit grain vers le gros, le petit grain disparaît au profit du plus gros grain.

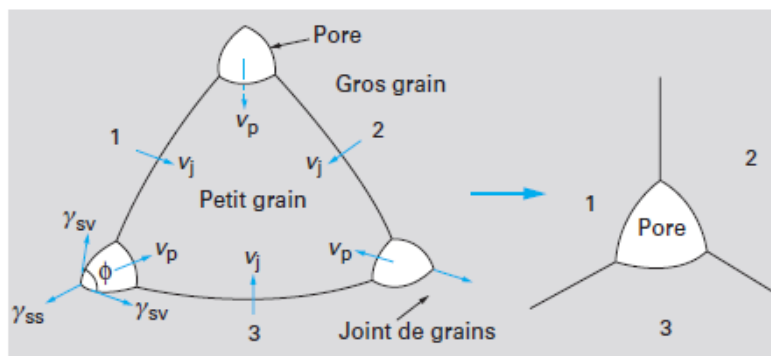


Figure 21. Déplacement des pores avec croissance granulaire lors d'une vitesse de déplacement du pore et du joint de grains identique

Hansen *et al*⁹⁷ ont développé un modèle permettant de décrire l'ensemble de la densification en prenant en compte les trois étapes décrites précédemment en une seule équation :

$$\frac{d\rho}{dt} \frac{1}{3\rho} = \frac{\gamma\Omega}{kT} \left(\frac{\Gamma_v D_v}{d^3} + \frac{\Gamma_b \delta D_b}{d^4} \right)$$

Où ρ est la densification relative, Ω le volume atomique, K la constante de Boltzmann, γ l'énergie de surface, d la taille moyenne des grains, et D_v et D_b , les coefficients de diffusion en volume et aux joints de grains respectivement. Γ sont des constantes qui relient les coefficients de diffusion au matériau.

Su *et al*⁹⁸ ont déterminé une équation reliant la vitesse de densification instantanée dans le cas d'un mécanisme de diffusion prédominant.

$$\frac{d\rho}{3\rho dt} = \frac{\gamma\Omega(\Gamma(\rho))D_0}{KT(d(\rho))^n} e^{-Q/RT}$$

Où Q est l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits, $D_0 = (D_v)_0$ et $n = 3$ pour la diffusion en volume et $D_0 = (\delta D_b)_0$ avec $n = 4$ lors de la diffusion aux joints de grain. Dans cette dernière équation, on suppose que d et Γ dépendent uniquement de la densité. Cette dernière équation permet de déterminer l'énergie d'activation pour une valeur de ρ par méthode graphique.

IV.2. Paramètres influençant le frittage

Plusieurs facteurs comme la stœchiométrie en oxygène de la poudre, l'atmosphère de frittage, les caractéristiques granulaires, la température et le temps de palier vont avoir une influence sur le frittage.

IV.2.1. Influence de la stœchiométrie en oxygène de la poudre d'oxyde au stade initial de frittage

La valeur du rapport O/M avec M = un ou plusieurs ions métalliques aura une influence sur le mécanisme de frittage, notamment lors de la première étape de consolidation. Il est avéré que l'énergie d'activation et donc la barrière énergétique à franchir pour activer les phénomènes de frittage dépend fortement de la stœchiométrie en oxygène de la poudre d'oxyde constituant le cru. En effet, la non stœchiométrie dans les oxydes affectera la vitesse et le mécanisme de transport de la matière. En fonction de la nature des défauts engendrés, l'atmosphère de frittage, ou encore le dopage (ou la présence d'impuretés) permettront d'assister le frittage.

Le modèle de défaut ponctuel attribue les variations observées du coefficient de diffusion des atomes métalliques uniquement à la variation de la concentration de défauts ponctuels provoquée par l'écart à la stœchiométrie en oxygène. Le modèle de défaut ponctuel a été développé par Lidiard⁹⁹ et Matzke¹⁰⁰ sur des poudres UO₂. Les écarts à la stœchiométrie produisent des défauts ponctuels, le plus souvent des lacunes en oxygène ou des interstitiels métalliques dans les composés sous-stœchiométriques et des interstitiels en oxygène ou des lacunes métalliques dans les composés sur-stœchiométriques.

Ali *et al*¹⁰¹ ont étudié la cinétique de frittage au stade initial d'UO₂, et d'un oxyde mixte (UO₂ dopé avec Nd₂O₃ 2,12 % mol) sous argon-hydrogène 10 %. En comparant leurs données avec celles de la littérature, ils ont déterminé que l'énergie d'activation (Ea) pour UO_{2,00} avait des valeurs comprises entre 376 et 460 kJ/mol^{101,102}, pour UO_{2+x} sur-stœchiométrique entre 209 et 271 kJ/mol^{103,104}, et pour UO₂ dopé avec Nd₂O₃ de 481 kJ/mol. Malgré quelques désaccords sur les mécanismes qui contrôlent le stade initial du frittage, entre la diffusion aux joints de grains pour les oxydes stœchiométriques et la diffusion en volume pour les oxydes sur-stœchiométriques, Ali *et al*¹⁰¹ concluent que pour les trois compositions, les valeurs d'énergie d'activation correspondent à la diffusion en surface et à la diffusion aux joints de grains simultanément qui contrôlent le frittage au stade initial, et non la diffusion en volume. D'après ces résultats, une sur-stœchiométrie en oxygène engendre une augmentation du coefficient de diffusion de l'uranium. L'augmentation du coefficient de diffusion pour un oxyde UO_{2+x} est proportionnelle à la sur-stœchiométrie en oxygène x^2 . La valeur de l'énergie d'activation (Ea) de 481 kJ/mol de l'oxyde dopé au néodyme, supérieure aux Ea des oxydes stœchiométrique et sur-stœchiométrique, se traduit par une température de frittage décalée de 200°C vers les hautes températures.

IV.2.2. Influence de la stœchiométrie en oxygène lors de la seconde étape du frittage

La diffusion en volume est plus lente que la diffusion aux joints de grains, impliquant une mobilité plus forte des joints de grains. Néanmoins, en fonction de la stœchiométrie x en oxygène, les valeurs des coefficients de diffusion¹⁰⁵ de ces deux mécanismes de transport varient (Tableau 4).

Tableau 4. Coefficients de diffusion (D_0) de l'uranium en volume et aux joints de grains pour UO_2 stœchiométrique et sur-stœchiométrique et énergie d'activation (Q)

	Diffusion en volume		Diffusion aux joints de grains	
	$x = 0$	$0,01 < x < 0,2$	$x = 0$	$0,05 < x < 0,2$
D_0 (cm²/S)	0,19	1,33	0,0138	7,5
Q (kJ/mol)	543	368	376	238

Comme le montre le Tableau 4, les coefficients de diffusion sont très dépendants du rapport O/M. La sur-stœchiométrie en oxygène, engendre une augmentation significative des coefficients de diffusion. Toutefois, cet effet est beaucoup plus marqué pour le coefficient de diffusion aux joints de grains qu'en volume. En effet, pour compenser la charge anionique créée par les oxygènes interstitiels, une oxydation partielle de l'U(IV) en U(V) voire U(VI) peut se produire. Ces atomes ayant une charge partiellement réduite ont moins d'électrons et sont légèrement plus petits facilitant ainsi la diffusion au travers du réseau¹⁰⁶. Plus l'écart à la stœchiométrie augmente, plus la diffusion en volume contribue aux processus de frittage.

IV.2.3. Atmosphère de frittage

Comme mentionné, les mécanismes de diffusion intervenant lors du frittage de céramiques oxydes sont influencés par le taux de lacunes en ions métalliques ou en ions oxygène interstitiels au sein du matériau. La stœchiométrie en oxygène du matériau peut être modifiée suivant la teneur en oxygène de l'atmosphère, qui impose la nature et la concentration des défauts de structure du matériau.

L'effet de l'atmosphère de frittage a été étudié par dilatométrie par Kutty *et al*¹⁰⁷. Pour cela, l'étude du retrait de UO_2 a été réalisé sous six atmosphères : oxydante (CO_2 , N_2 + 1000 ppm O_2 , N_2), sous vide, inerte (Ar), et réductrice (Ar- H_2 8 %). Un dioxyde légèrement sur-

stœchiométrique a été utilisé : $\text{UO}_{2,1}$. A la suite des traitements, les analyses des six solides ont révélé qu'un oxyde UO_2 stœchiométrique n'était obtenu qu'en atmosphère réductrice (en présence d'hydrogène), inerte (Ar) et sous vide. Sous CO_2 , N_2 et $\text{N}_2 + 1000 \text{ ppm O}_2$, les oxydes $\text{UO}_{2,10}$, $\text{UO}_{2,05}$ et $\text{UO}_{2,07}$ sur stœchiométriques ont été obtenus. Les courbes dilatométriques et l'évolution de la densité relative des pastilles lors du frittage sous ces six atmosphères sont présentées sur la Figure 22.

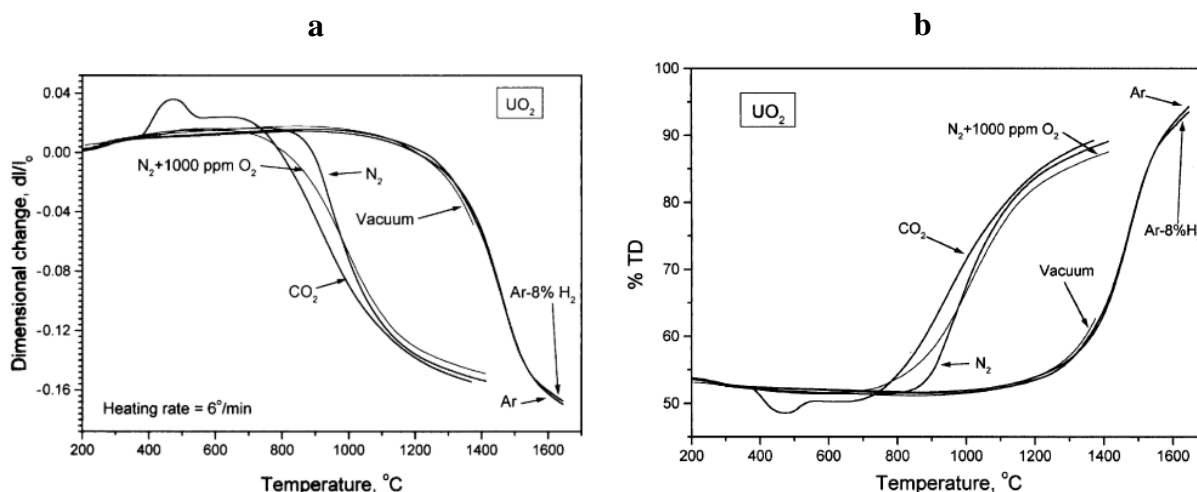


Figure 22. Courbes de retrait obtenues lors du frittage d' UO_2 (a) et évolution de la densité relative (b) sous CO_2 , $\text{N}_2 + 1000 \text{ ppm O}_2$, N_2 , sous vide, sous Ar et sous Ar- H_2 8 % d'après Kutty et al¹⁰⁷

Le comportement au frittage d' UO_2 est très impacté par l'atmosphère. Les comportements sous argon, sous vide et sous argon-hydrogène (8 %) sont identiques, la température de début de densification est de 1100°C . Sous CO_2 , la température de début de retrait est d'environ 300 à 400°C plus basse que dans une atmosphère réductrice et inerte. Le frittage commence à une température légèrement supérieure lors du traitement sous N_2 . Le comportement de frittage sous $\text{N}_2 + 1000 \text{ ppm d'O}_2$ est proche de celui sous N_2 à la seule différence que le frittage commence à une température plus basse d'environ 200°C .

C'est sous les atmosphères inerte et réductrice que les taux de densification maximum ont été obtenus, avec 95 % de densification. Toutefois, dans les atmosphères oxydantes, des taux de densification d'environ 90 % ont été obtenus à 1350°C . Lors du frittage d' UO_2 sous CO_2 , une expansion a été observée sur la courbe entre 350 et 500°C . Kutty et al¹⁰⁷ attribuent cette expansion à l'oxydation en surface d' UO_2 en U_3O_7 .

Cela montre que le frittage sous atmosphère inerte ou réductrice implique une température de frittage plus haute que sous atmosphère oxydante, car la diffusion en volume n'est pas favorisée (absence d'interstitiels en oxygène voire lacunes en cations).

Le frittage sous atmosphère oxydante permet une densification de l'ordre 90 % à plus basse température (environ 400°C de moins que sous atmosphère réductrice). Cette diminution de température est causée par l'augmentation du coefficient de diffusion de l'uranium et de l'oxygène. Le frittage sous atmosphère oxydante peut favoriser un grossissement granulaire⁸ causé par l'augmentation des coefficients de diffusion de l'uranium et de l'oxygène augmentant ainsi leurs mobilités.

IV.2.4. Effet de la méthode de préparation de la poudre/distribution granulaire

Lors de la fabrication de pastilles mixtes, le procédé d'obtention de la poudre d'oxyde a une influence forte sur les mécanismes de densification. En effet, la préparation d'oxydes mixtes peut être obtenue par une méthode de métallurgie des poudres, c'est-à-dire un mélange de deux poudres d'oxyde dans les proportions désirées, suivi par un broyage mécanique. Une autre méthode est de partir d'une poudre mixte où les métaux sont sous la forme d'une solution solide. Dans le premier cas, le frittage va être considéré comme réactif, car un phénomène de diffusion va être observé en température pour homogénéiser la répartition des deux cations, sous forme d'une solution solide. Le frittage réactif sous atmosphère réductrice a été étudié par Kutty *et al*¹⁰⁸ et Vaudez *et al*¹⁰⁹ pour un oxyde mixte (U,Pu)O₂, par Horlait *et al*.¹¹⁰ pour un oxyde (U,Ce)O₂. Deux vitesses de retrait sont observées lors du frittage comparé à une seule dans le cas d'UO₂. Les auteurs ont attribué la première vitesse de retrait à la formation de la solution solide entre les deux cations, la seconde augmentation de vitesse est attribuée à l'élimination de la porosité (troisième étape du frittage). L'autodiffusion des cations lors de la formation de la solution solide ainsi que la diminution des coefficients de diffusion des cations, engendré par la présence de lacunes en oxygène (impliqué par la présence de Ce(III) ou Pu(III)) lors d'un frittage sous atmosphère réductrice implique une température de retrait supérieure à celle d'UO₂.

Dans le cas d'une pastille mixte obtenue à partir d'une poudre issue de co-précipitation (c'est-à-dire sous la forme d'une solution solide), une seule vitesse de retrait est observée. En revanche, les températures de début de retrait sont également décalées légèrement vers les plus

hautes températures en raison du plus faible coefficient de diffusion des cations (présence de lacune en oxygène dans le réseau anionique).

La granulométrie de la poudre a une influence sur le comportement au frittage. Elle peut être influencée par le protocole d'obtention de la poudre (présence d'un broyage ou non). L'hétérogénéité en forme et en taille diminue les vitesses de densification, les poudres les moins agglomérées présentent des densités plus élevées¹¹¹. Une poudre fine avec une surface spécifique élevée favorise la vitesse de densification⁹³.

V- Objectif de la thèse

Les objectifs scientifiques de la thèse portent sur la compréhension des étapes de décomposition des peroxy-hydroxydes d'uranyle et d'ammonium $U_3O_8 \cdot NH_4$ et les peroxy-hydroxydes mixtes d'uranyle avec du néodyme ou du cérium $U_3O_8 \cdot Nd$ et $U_3O_8 \cdot Ce$ avec l'identification des phases intermédiaires et leur caractérisation structurale. Un accent particulier sera porté à l'évolution de la sphère de coordination autour de l'ion uranyle (U^{6+}) vers celle de l' U^{4+} dans UO_2 , en présence d'ions terres rares. Pour cela, une démarche *ex-situ* sous air et *in-situ* (sous atmosphère oxydante, inerte et réductrice) sera réalisée.

Après avoir obtenu et caractérisé la poudre d'oxyde d'uranium et d'oxyde d'uranium mixte (Nd et Ce) par conversion thermique, cette poudre sera mise en forme et traitée thermiquement afin d'étudier phénoménologiquement le comportement au frittage de ces poudres ex-peroxy-hydroxydes d'uranyle.

Chapitre II

**Synthèse, caractérisation et
décomposition thermique
sous air des sels de
peroxo-hydroxydes
d'uranyle : démarche *ex-situ***

Chapitre II : Synthèse, caractérisation et décomposition thermique sous air des sels de peroxy-hydroxydes d'uranyle : démarche *ex-situ*

I- Synthèse et caractérisation des sels peroxy-hydroxydes mixte d'uranyle et d'ions ammonium ou d'ions terres-rares

Dans ce chapitre, le protocole expérimental de synthèse du peroxy-hydroxyde d'uranyle et d'ions néodyme $\text{Nd}_{13,3}[(\text{UO}_2)_{32}(\text{O}_2)_{40}(\text{OH})_{24}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ est présenté. Il repose sur un mode opératoire en deux étapes, la synthèse d'une poudre de peroxy-hydroxyde d'uranyle et d'ammonium $(\text{NH}_4)_{40}[(\text{UO}_2)_{32}(\text{O}_2)_{40}(\text{OH})_{24}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ qui est suivie d'un échange cationique des ions ammonium par des ions terres-rares. Ce protocole a été appliqué pour les ions trivalents du néodyme et du cérium.

I.1. Synthèse des sels de peroxy-hydroxydes d'uranyle avec des ions compensateurs (NH_4^+ ; TR^{3+} avec $\text{TR}^{3+} = \text{Nd}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$)

Le mode opératoire pour obtenir le peroxy-hydroxyde d'uranyle et de néodyme, $\text{Nd}_{13,3}[(\text{UO}_2)_{32}(\text{O}_2)_{40}(\text{OH})_{24}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ désigné à la suite U32R_Nd reprend le protocole proposé par Blanchard *et al*⁵. L'étape initiale est l'obtention du sel $(\text{NH}_4)_{40}[(\text{UO}_2)_{32}(\text{O}_2)_{40}(\text{OH})_{24}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ désigné par U32R_NH₄. Celle-ci consiste à mélanger une solution de nitrate d'uranyle $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [0,34 M] avec un excès d'une solution de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 [9,7 M]. Le pH est ensuite ajusté à pH = 10 avec une solution d'hydroxyde d'ammonium, NH_4OH [4 M]. La cristallisation est maintenue pendant 24 heures à température ambiante, avant que le solide ne soit récupéré par filtration sous vide. Le rendement de cette précipitation est de l'ordre de 90 % (basé sur le taux de récupération d'uranium comparé à celui introduit au départ et d'après la formule théorique du sel U32R_NH₄).

Le peroxy-hydroxyde d'uranyle contenant des ions néodyme, U32R_Nd est obtenu par échange cationique^{19,112} des ions NH_4^+ par des ions Nd^{3+} dans le peroxy-hydroxyde U32R_NH₄. Pour cela, le solide récupéré après filtration est immergé dans une solution de nitrate de la terre rare désirée (Nd [0,05 M], dans le cas présent). Après une heure de temps d'imprégnation, le solide est récupéré par filtration sous vide. Le dosage par ICP-AES du surnageant après échange

ne révèle aucune dissolution d'uranium. Durant l'échange une très faible augmentation du pH est observée, celui-ci augmente de 5 à 5,3 environ. La Figure 23 présente de manière schématique le protocole expérimental de cet échange cationique dont le taux d'incorporation maximal exprimé comme $\frac{Nd}{Nd+U}$ est de 29,4 % at.

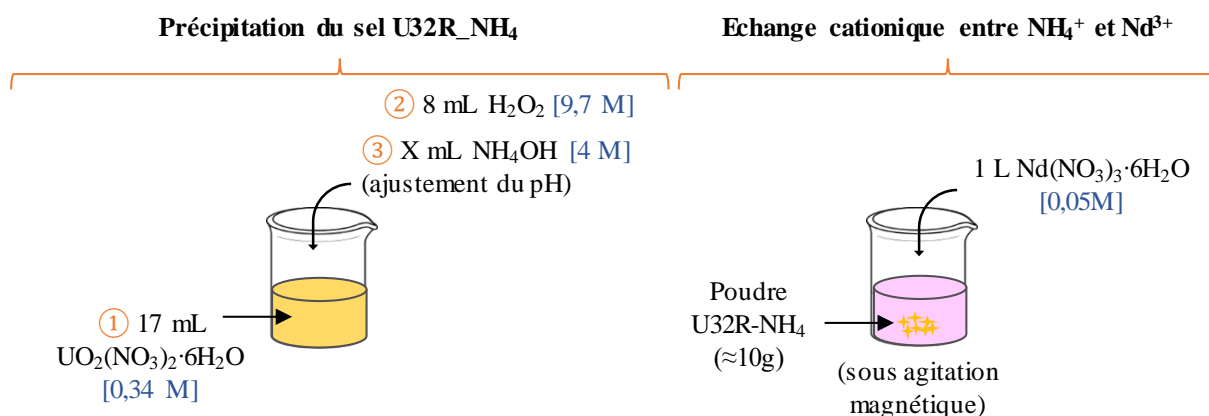


Figure 23. Protocole expérimental de la précipitation du sel U32R_NH₄ et de l'échange cationique entre les ions NH₄⁺ et les ions Nd³⁺ pour obtenir U32R_Nd

I.2. Caractérisations de l'incorporation d'ions Nd³⁺ dans le sel de peroxy-hydroxyde d'uranyle double

I.2.1. Caractérisation optique

La Figure 24 présente une photographie des solides récupérés après filtration, U32R_NH₄ (a) et U32R_Nd (b), montrant un léger changement de couleur de jaune vif avant échange à jaune orangé après échange cationique. L'origine de cette évolution peut être attribuée à la présence du néodyme au sein de la poudre. En effet, le néodyme absorbe dans le visible ce qui influence la couleur du sel U32R_Nd.



Figure 24. Photographies optiques de la poudre U32R_NH₄ (a) et U32R_Nd (b)

1.2.2. Spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visible des sels de peroxy-hydroxydes doubles d'uranyle avant et après substitution par les ions néodyme ainsi que celui du nitrate de néodyme hydraté sont présentés sur la Figure 25.

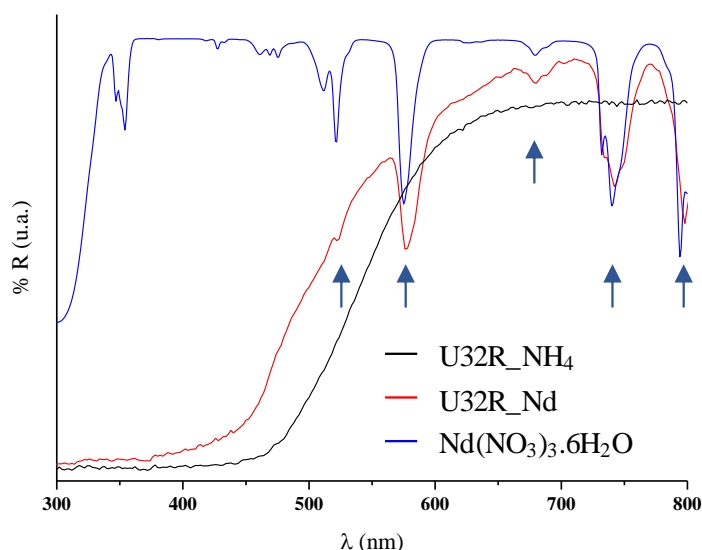


Figure 25. Spectre UV-visible d'U32R_NH₄ (noir) et U32R_Nd (rouge) après séchage à la température ambiante, comparés à celui du nitrate de néodyme (bleu)

Le spectre du composé U32R_NH₄ présente une large absorption centrée vers 480 nm, sans aucune autre transition caractéristique dans le domaine 300-800 nm. Le spectre du nitrate de néodyme Nd(NO₃)₃·6H₂O, montre des bandes caractéristiques de la signature spectrale du Nd³⁺ qui présente de multiples bandes entre 330 nm et 800 nm, (NO₃⁻ absorbe dans l'UV, avec une bande large à ~ 300 nm¹¹³). Les bandes d'absorption caractéristiques du Nd³⁺ entre 500 nm et 800 nm¹¹⁴ (flèches bleu) sont également présentes sur le spectre de la couronne U32R_Nd, qui présente également une large absorption centrée vers 430 nm. Ces observations confirment qu'il y a bien eu incorporation de néodyme au sein de la couronne lors de l'échange.

1.2.3. Spectroscopie infrarouge

La Figure 26 présente les spectres infrarouge entre 4000 et 500 cm^{-1} d'U32R_NH₄ et d'U32R_Nd.

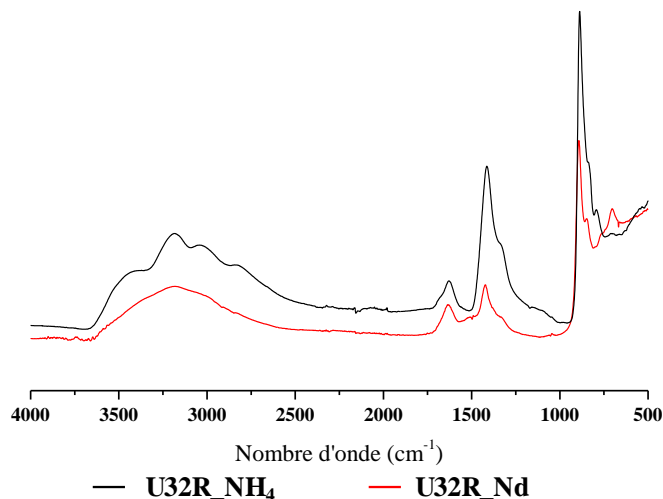


Figure 26. Spectres infrarouges d'U32R_NH₄ (noir) et U32R_Nd (rouge)

Les deux spectres présentent de fortes similitudes avec des bandes larges entre 3500 et 2700 cm^{-1} et un pic à 1630 cm^{-1} attribuables aux vibrations des molécules d'eau et des hydroxydes (O-H). Le pic à 1420 cm^{-1} correspondrait aux vibrations de la liaison N-H, suggérant un échange partiel des ions NH₄⁺ dans la structure U32R_Nd. Le pic à 890 cm^{-1} présent sur les deux spectres correspond aux vibrations de la liaison uranyle^{115,116}. La seule différence entre les deux spectres est la présence d'un pic à 700 cm^{-1} visible pour le composé substitué qui pourrait être attribué aux vibrations de la liaison Nd-O¹¹⁷.

1.2.4. Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)

Le diagramme DRX collecté sur la poudre du solide U32R_NH₄ sitôt après la préparation (environ 15 minutes entre la filtration et la fin de l'acquisition) montre un diagramme relativement similaire à celui calculé à partir du modèle structural proposé par Blanchard *et al*⁴⁵ à la suite d'un affinement sur monocristal.

En revanche, le diffractogramme collecté après vieillissement de deux semaines (à l'air) ne présente plus de pic de diffraction ; il est caractéristique de celui d'un composé amorphe (Figure 27).

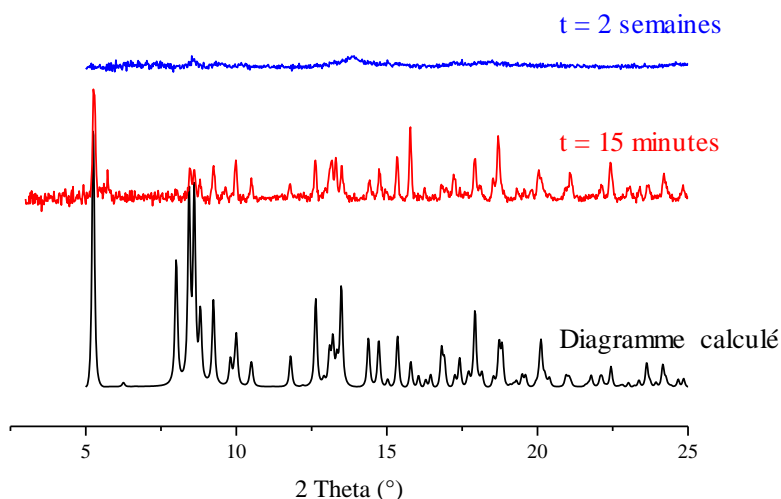


Figure 27. Diffractogrammes X d' $U_{32}R_{NH_4}$ sitôt préparée (rouge), deux semaines après séchage (bleu) comparés au diagramme calculé (noir)

L'amorphisation est en accord avec les observations de Sigmon *et al*⁴¹ qui observent également que cette couronne perd relativement rapidement sa cristallinité. La perte de la cristallinité peut être expliquée par une décohésion entre les couronnes assurées par des liaisons via les ions ammonium.

Les diffractogrammes de la poudre $U_{32}R_{Nd}$ collectés après vieillissement de 15 minutes et de 2 semaines ainsi que celui calculé à partir de la résolution sur monocristal¹⁹ sont présentés sur la Figure 28. Leur comparaison visuelle montre le maintien de la cristallinité du sel de peroxy-hydroxyde d'uranyle et de néodyme au cours du temps.

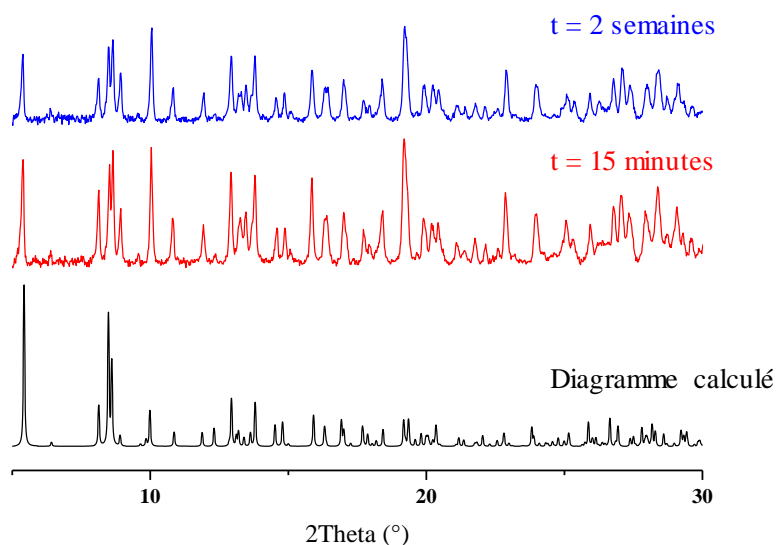


Figure 28. Diffractogrammes X sur poudre d' $U_{32}R_{Nd}$ sitôt préparée (rouge), deux semaines après séchage (bleu) comparés au diagramme calculé à partir de la résolution structurale sur monocristal¹⁹ (noir)

La substitution des ions ammonium par des ions de néodyme stabilise donc la structure cristalline.

Les paramètres de maille des sels U32R_NH4 et U32R_Nd affinés sur poudre et sur monocristal sont présentés dans le Tableau 5. Une diminution du volume de maille est observée pour U32R_Nd par rapport à U32R_NH4, ce qui pourrait être le signe d'une amélioration de la cohésion entre les couronnes voire entre les polyèdres autour des ions uranyle eux-mêmes.

Tableau 5. Paramètres de la maille orthorhombique des différentes couronnes U32R_NH4 et U32R_Nd

	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	V (Å ³)	Référence
U32R_1	19,343(4)	20,8000(5)	34,866(8)	14028(5)	
U32R_2	19,196(6)	20,634(6)	35,05(5)	13892(7)	Sigmon <i>et al</i> ⁴¹
U32R_3	19,078(5)	20,728(6)	35,20(9)	13923(7)	
U32R_NH4	19,1276(8)	20,9557(9)	35,344(2)	14167(1)	Blanchard <i>et al</i> ⁴⁵
U32R-Nd (poudre)	18,412(2)	20,773(1)	35,366(2)	13527(2)	Blanchard <i>et al</i> ¹⁹
U32R-Nd (monocristal)	18,3228(8)	20,827(2)	35,402(2)	13510(1)	
U32R_NH4 (poudre)	19,260(1)	21,091(2)	35,748(2)	14521(3)	Présente étude
U32R_Nd (poudre)	18,389(5)	20,785(2)	35,456(2)	13551(2)	

I.3. Taux d'incorporation en néodyme lors de l'échange cationique

D'après les travaux de thèse réalisés par Marine Ellart²¹ sur les nanoclusters mixtes d'uranyle, et plus particulièrement sur les clusters U32R_NH4 et U32R_Nd, il a été montré qu'une augmentation de la concentration en néodyme ne permet pas d'augmenter le taux d'insertion en Nd³⁺ au cours de l'échange. Au contraire l'augmentation de la concentration en ions Nd³⁺ de la solution aqueuse entraîne une diminution du pH de la solution et une dissolution du précurseur favorisant ainsi la précipitation de la studtite. De même, l'emploi d'une solution de concentration trop faible en ions Nd³⁺ ([0,005 M]) n'est pas concluant car aucun échange n'est observé. La concentration optimale est proposée à [0,05 M] pour un temps d'échange d'une heure. Néanmoins, une étude sur l'influence de deux paramètres expérimentaux sur le taux d'incorporation lors de l'échange qui n'avait été que partiellement abordée a été réalisée.

I.4.1. Influence du rapport Nd^{3+}/UO_2^{2+} sur le taux d'incorporation

Une quantité de 100 mg de sel U32R_NH₄ correspondant à $2,8 \cdot 10^{-4}$ moles d'ions uranyle, est mise en contact avec différents volumes de solution aqueuse de nitrate de néodyme d'une concentration fixée à [0.05 M]. La durée de l'échange est maintenue à une heure, à température ambiante et sous agitation magnétique. Après centrifugation et séchage à l'étuve à 25°C, le taux en néodyme est déterminé après dissolution par dosage chimique (ICP-AES). Le Tableau 6 présente les différents taux en Nd^{3+} obtenus après échange. Une quantité de 100 mg de sel U32R_Nd, avec le taux d'incorporation maximum en néodyme correspond à $1,03 \cdot 10^{-4}$ mole d'ions néodyme. Théoriquement, le rapport molaire Nd^{3+}/UO_2^{2+} pour un échange total dans la couronne est de 0,41.

Tableau 6. Taux d'incorporation en néodyme dans U32R_NH₄ en fonction du volume de nitrate de néodyme

	1 mL	3 mL	5 mL	10 mL	50 mL
Quantité de Nd^{3+} (mol) introduit	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Rapport molaire Nd^{3+}/UO_2^{2+} introduit	0,18	0,53	0,90	1,79	8,93
Taux d'incorporation mesurée par ICP-AES (Nd^{3+}/U)	14,0(1) %	26,1(1) %	27,7(1) %	29,7(1) %	32,7(1) %

Le taux de néodyme retenu dans la couronne augmente en fonction du volume de solution de néodyme. Le taux d'incorporation minimum en néodyme (14,0 %) est observé lors d'un rapport $Nd^{3+}/UO_2^{2+} = 0,18$. Le taux maximum (molaire) obtenu est de 32,7 % lors d'un excès en néodyme en fonction des ions uranyle d'environ 9.

Le rapport Nd^{3+}/UO_2^{2+} a donc un effet non négligeable sur le taux d'échange entre les ions ammonium et néodyme. Néanmoins, le taux maximum théorique d'incorporation n'est pas atteint quel que soit l'excès en ions néodyme introduit.

I.4.2. Influence du temps d'échange.

Un protocole identique au précédent a été employé pour tester l'influence du temps d'échange. Une quantité de 100 mg d'U32R_NH₄ est mis en contact avec 50 mL d'une solution aqueuse de nitrate de néodyme [0,05M] à pH = 5 (avant mise en contact de la poudre), sous agitation magnétique. Le volume de 50 mL a été retenu car c'est dans ces conditions que le taux maximal d'échange a été atteint lors des essais précédents. Les durées testées ont couvert une gamme de quelques secondes à une journée. Les taux d'incorporation en néodyme déduits des mesures expérimentales par ICP-AES sont présentés dans le Tableau 7. Les taux d'incorporation sont définis par la relation $\tau = \frac{Nd}{Nd+U} \times 100$.

Tableau 7. Taux d'incorporation en néodyme dans U32R_NH₄ en fonction du temps de contact avec la solution de nitrate de néodyme. Incertitude de 0,1 %

10 secondes	2 minutes	5 minutes	15 minutes	30 minutes	1 heure	2 heures	3 heures	24 heures
12,3 %	17,7 %	19,1 %	21,4 %	22,8 %	24,6 %	25,2%	25,2%	28,1%

Le taux d'incorporation augmente en fonction du temps de contact (de 12,3 % à 10 secondes à 28,1 % pour un temps d'échange d'une journée). D'après la Figure 29, entre 10 secondes et 1 heure, le mécanisme d'échange est typique d'une cinétique de pseudo-ordre 1, puisque l'un des réactifs est en très grand excès par rapport à l'autre. En effet, le taux d'incorporation normalisé en fonction du temps décrit une droite. Pour des durées supérieures à une heure, le taux d'insertion en néodyme augmente encore mais ne suit plus la droite. Au bout de 24 heures d'échange, le taux maximum théorique $\frac{Nd}{Nd+U}$ de 29,4 % n'est pas atteint. Des tests sur une durée plus longue n'ont pas été réalisés.

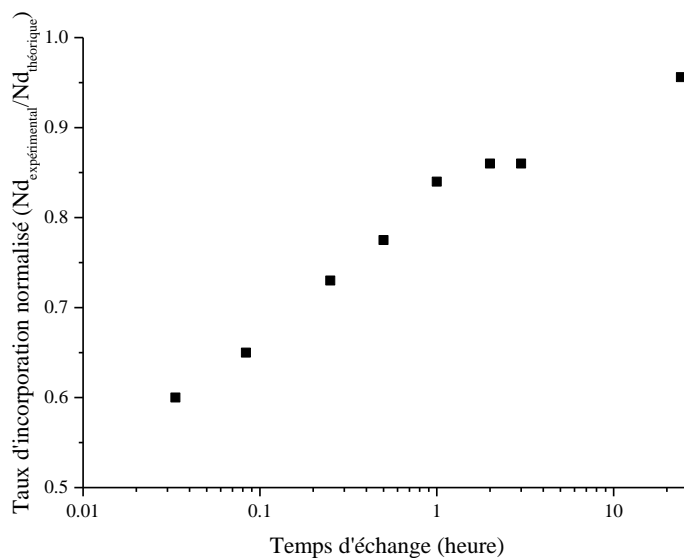


Figure 29. Evolution du taux d'incorporation en néodyme en fonction du temps d'échange

II- Etude de la décomposition thermique *ex-situ* sous air de U32R_NH4 et U32R_Nd

La décomposition thermique des sels de peroxy-hydroxydes d'uranyle et d'ions ammonium ou d'ions terre-rare jusqu'à l'obtention d'un oxyde cristallisé a été étudiée dans un objectif de compréhension des mécanismes de dégradation et de détermination des domaines de stabilité des différentes phases intermédiaires.

II.1. Principe expérimental de l'approche *ex-situ*

Afin d'identifier les phases intermédiaires de la décomposition thermique des sels de peroxy-hydroxydes d'uranyle et d'ions ammonium ou d'ions néodyme, des calcinations sous air ont été réalisées à différentes températures, puis les poudres ont été analysées après retour à la température ambiante. Les températures d'intérêt ont été déterminées à partir des courbes d'ATG-ATD par identification des paliers suivant chaque perte de masse ou accident thermique.

Les traitements thermiques ont été réalisés dans une étuve pour les températures jusqu'à 200°C et dans un four résistif pour les températures de calcination supérieures. La durée de

calcination a été fixée à 16 heures sous air de manière à atteindre les conditions d'équilibre. Les rampes de chauffe ont été fixées à 5°C/min. Aucune rampe de refroidissement n'a été utilisée lors du retour à la température ambiante. Chaque poudre traitée a ensuite été caractérisée par diffraction des rayons X sur poudre, microscopie électronique à balayage et microscopie optique, UV-visible, infrarouge, dosage chimique (ICP-AES, méthode Kjeldahl et oxydoréduction), pycnométrie He et par spectrométrie d'absorption X.

II.2. Détermination des températures de recuits

Les courbes thermogravimétrique et différentielle des deux sels sont présentées sur la Figure 30. Elles ont été collectées sous air jusqu'à 1200°C lors de la montée en température à la vitesse de 5°C/min. Aucun palier à la température maximale n'a été effectué et la redescente en température a été réalisée selon l'inertie du dispositif. Les températures retenues correspondent à celles encadrant un accident thermique ou le long d'une évolution de la perte de masse de l'échantillon. Elles sont identifiées par des flèches.

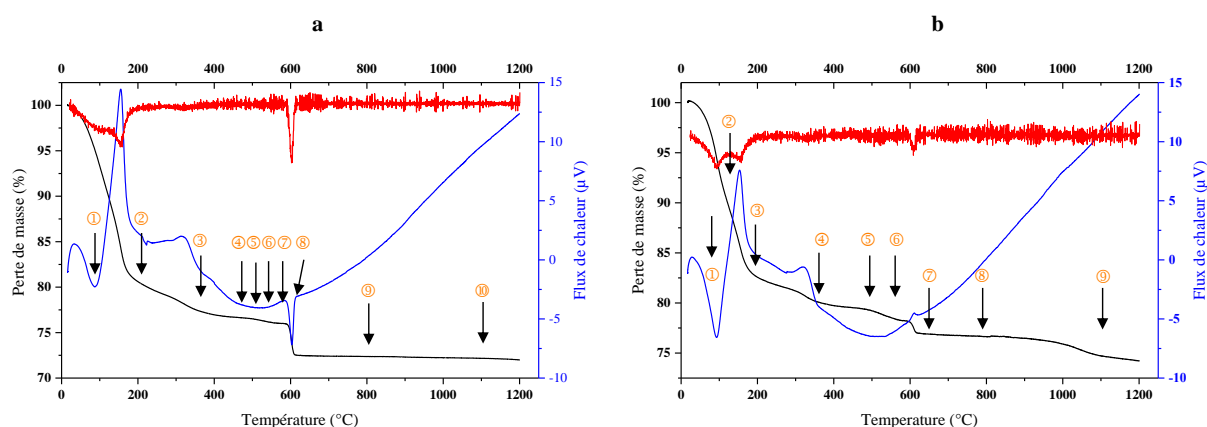


Figure 30. ATG (courbe noire) / ATD (courbe bleue) lors du chauffage de $U_{32}R_{NH_4}$ (a) et $U_{32}R_{Nd}$ (b) sous air. La courbe en rouge est la dérivée de la perte de masse

Les températures d'intérêt pour $U_{32}R_{NH_4}$ sont : 70, 200, 350, 470, 500, 540, 570, 600, 800, et 1100°C et pour $U_{32}R_{Nd}$: 90, 130, 200, 380, 500, 560, 650, 800 et 1100°C. Les courbes ATG-ATD sont commentées dans le détail au chapitre III.

II.3. Caractérisations des phases intermédiaires formées

II.3.1. Caractérisation optique

La Figure 31 montre les échantillons récupérés après chaque recuit. Quel que soit le composé, un changement de couleur est observé lors de la décomposition thermique. Avec ou sans néodyme, la poudre initialement de couleur jaune devient noire en passant succinctement par orange, rouge/brun puis marron. L'évolution de la couleur suit la tendance typique qui est associée à la réduction de U^{6+} à U^{4+} des composés uranifères.

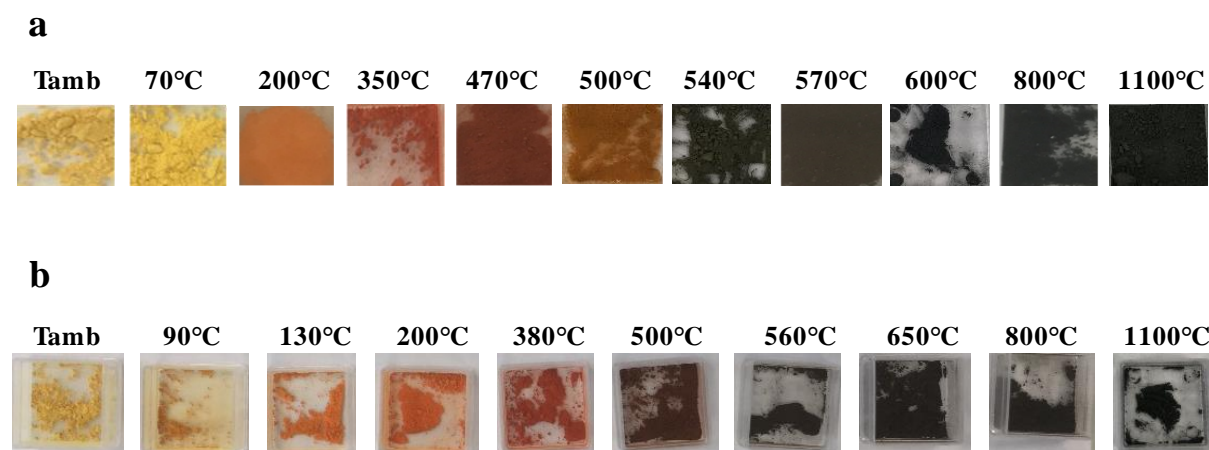


Figure 31. Photographies des recuits après calcination d' $U_3O_8 \cdot NH_4$ (a) et $U_3O_8 \cdot Nd$ (b) aux températures d'intérêts

II.3.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les Figure 32 et 33 présentent des images MEB de chacune des poudres traitées thermiquement. Elles se présentent sous forme d'agrégats de particules submicroniques et de monocristaux micrométriques de forme allongée ressemblant à des grains de riz. La description des échantillons reste la même pour toutes les températures, ce qui indique que le traitement thermique ne modifie pas la morphologie de la poudre. Ceci serait en accord avec une décomposition thermique pseudomorphique des peroxy-hydroxydes doubles, $U_3O_8 \cdot NH_4$ et $U_3O_8 \cdot Nd$. Le détail de l'analyse morphologique des poudres est présenté au chapitre IV.

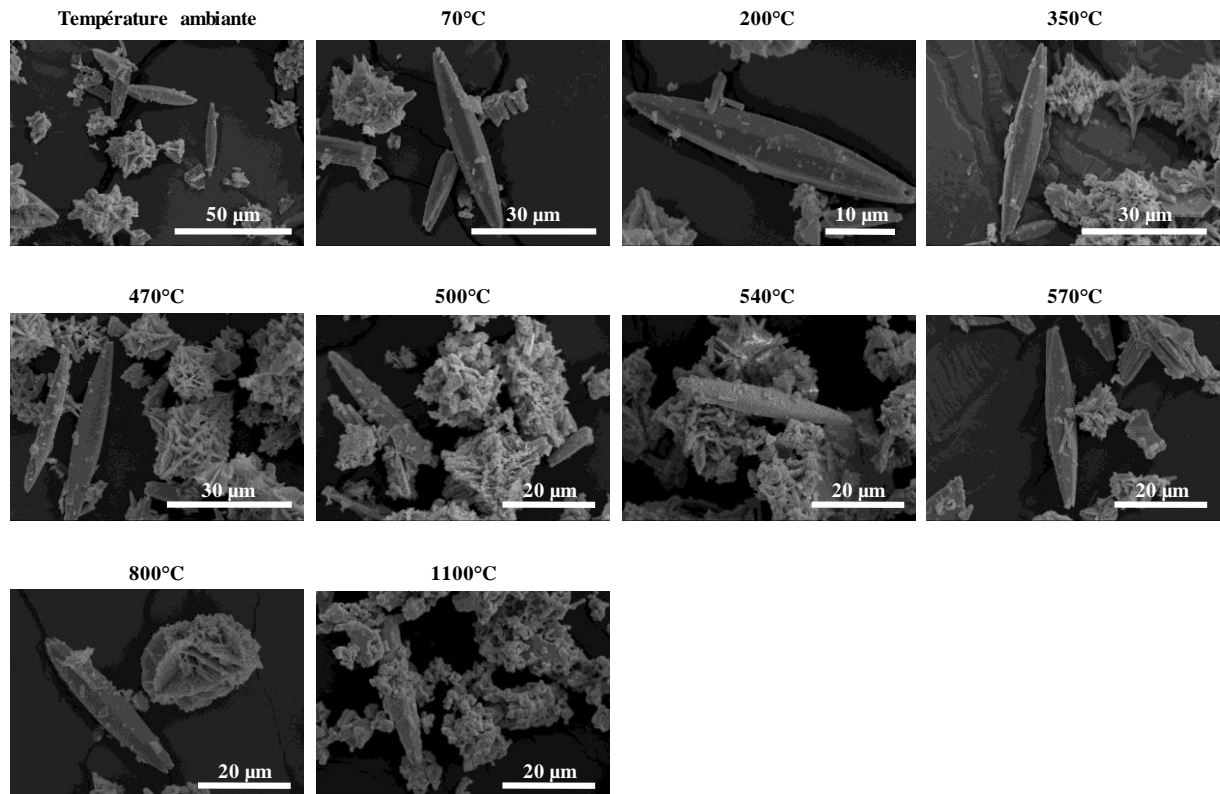


Figure 32. Micrographies par microscope électronique à balayage de la poudre U32R_NH₄ après chaque recuit

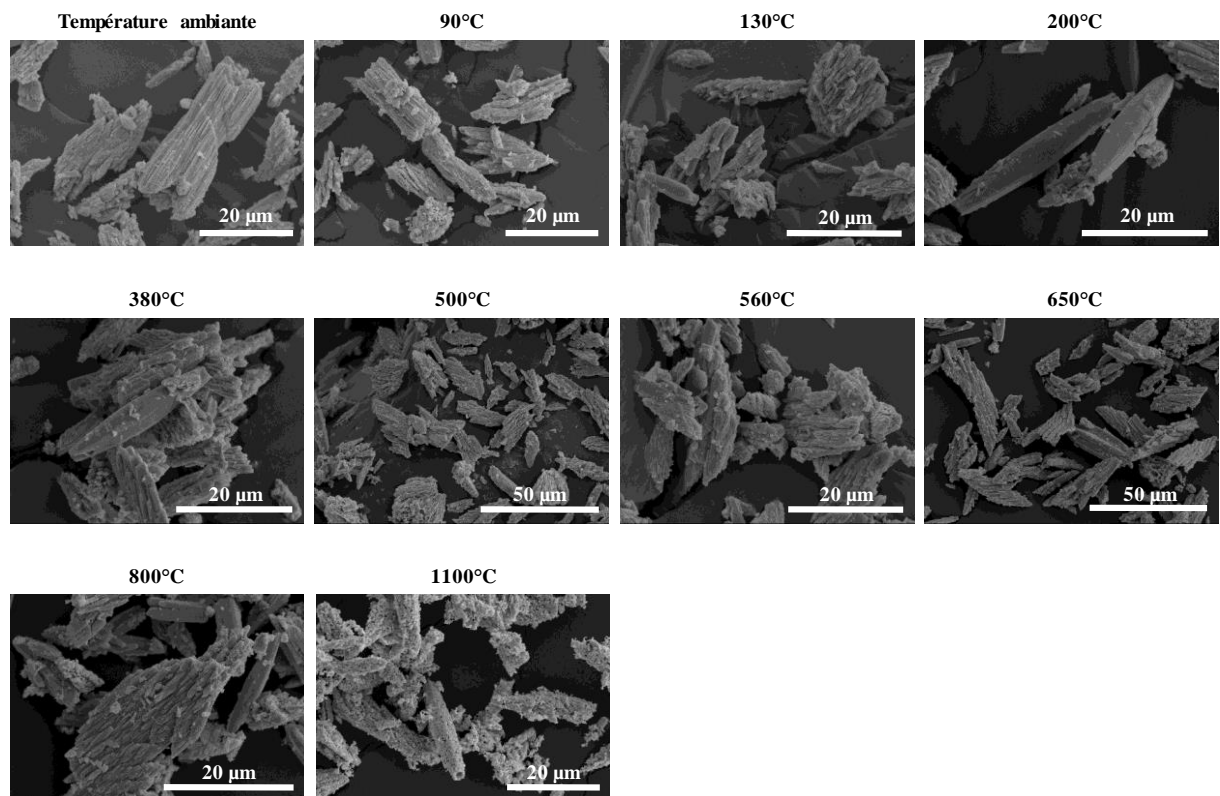


Figure 33. Micrographies par microscope électronique à balayage de la poudre U32R_Nd après chaque recuit

II.3.3. Spectroscopie infrarouge, spectroscopie d'absorption X et UV-visible

La Figure 34 présente les spectres infrarouge réalisés sur chaque poudre après traitement thermique puis retour à la température ambiante. De manière générale, l'ensemble des spectres collectés pour U32R_NH₄ et U32R_Nd montre des caractéristiques proches. De la température ambiante à 200°C, ils sont composés de 4 bandes ou pics de vibrations. A partir de 200°C, pour le peroxy-hydroxyde d'uranyle et d'ammonium et dès 90°C pour celui dopé au néodyme, un pic vers 730 cm⁻¹ croît, signalant la principale évolution avec la disparition progressive des bandes associées aux molécules hydrogénées.

Les larges bandes entre 3600 et 2700 cm⁻¹ et le pic à 1630 cm⁻¹ qui sont attribuables aux vibrations des molécules d'eau et des hydroxydes ne sont plus visibles sur les spectres des recuits supérieurs à 200°C et cela pour les deux composés. Cette observation montre que la déshydratation est obtenue en dessous de cette température (La présence de ces bandes et pics à 70 et 90°C, indiquent une déshydratation partielle pour les deux composés). Les ions ammonium dont la présence est matérialisée par les pics entre 1400 et 1300 cm⁻¹ disparaissent quant à eux à partir des spectres obtenus pour le traitement thermique à 350°C. La déshydratation et la perte des ions ammonium sont similaires pour les deux sels. Il est à noter, que la présence de bandes caractéristiques des ions ammonium sur les spectres du sel U32R_Nd confirme la substitution partielle par les ions néodyme dans nos conditions d'échange.

Le pic intense vers 900 cm⁻¹ et son épaulement à environ 850 cm⁻¹ sont attribuables aux vibrations symétrique et antisymétrique $\nu(\text{U-O})$ liées à l'ion uranyle¹¹⁸. Ils sont visibles jusqu'à 570°C sur les spectres issus de la poudre U32R_NH₄ (a) alors que ces liaisons uranyles ne sont plus distinguables à partir de 380°C sur les spectres de la poudre U32R_Nd(b). Les bandes d'absorption faiblement visibles comprises entre 1650 et 1200 cm⁻¹ dans les spectres à 200°C peuvent être attribuées aux vibrations de flexion des liaisons U-OH et U-NH¹¹⁹. La croissance d'un pic vers 750 cm⁻¹ est observée en fonction de la température pour les deux composés. Ce pic est dû aux vibrations de liaisons U-O. Les spectres infrarouge du composé avant échange montrent que ce pic est visible dès 200°C en coexistence (jusqu'à 570°C) avec la bande vers 900 cm⁻¹ attribuable à l'ion uranyle. Pour le composé contenant le néodyme, ce pic à 750cm⁻¹ est visible dès 90°C. Les bandes de vibration attribuables aux liaisons uranyle et aux liaisons U-O coexistent sur un domaine étroit de température, 90-380°C. Cette nette évolution des modes de vibration U-O, soulignée par l'abaissement des bandes étroites de 900-850 cm⁻¹ et la croissance des larges bandes de 860-600 cm⁻¹ est à rapprocher d'un changement structural lié à l'élongation des angles et distances des liaisons ($\text{U} = \text{O}_{\text{yle}}$) vers les liaisons (U-O) typiques d'un

polyèdre de coordination¹¹⁹. Avec l'augmentation de la température de chauffage, un décalage vers les petites longueurs d'onde est observé pour le pic à 750cm^{-1} , soulignant une évolution de la géométrie et des distances interatomiques. L'origine de ce décalage peut être l'effet d'une réduction. En effet, la liaison U-O dans UO_3 vibre vers 770cm^{-1} , lorsque UO_3 est réduit en U_3O_8 , la bande de vibration U-O se décale vers les petites longueurs d'ondes (740cm^{-1})^{120,121}.

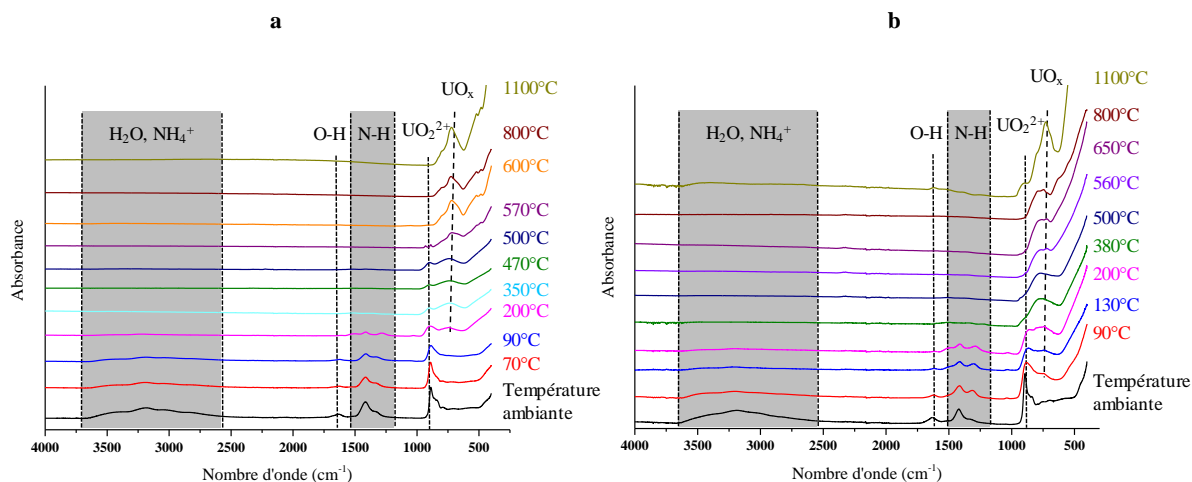


Figure 34. Evolution des spectres infrarouges des poudres issues des recuits séquentiels des sels $\text{U}_{32}\text{R}_{\text{NH}_4}$ (a) et $\text{U}_{32}\text{R}_{\text{Nd}}$ (b) jusqu'à la température de 1100°C

Le Tableau 8 présente les principaux résultats obtenus lors des analyses en infrarouge des poudres issues des recuits séquentiels des composés $\text{U}_{32}\text{R}_{\text{NH}_4}$ et $\text{U}_{32}\text{R}_{\text{Nd}}$.

Tableau 8. Résumé des résultats des analyses infrarouge sur poudre pour les températures clés

U32R_NH ₄			U32R_Nd		
Température (°C)	Espèces présentes	Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Température (°C)	Espèces présentes	Bandes d'absorption (cm ⁻¹)
Ambiante	H ₂ O, NH ₄ ⁺ O-H N-H UO ₂ ²⁺	3600-2700 1630 1500-1200 880-850	Ambiante	H ₂ O, NH ₄ ⁺ O-H N-H UO ₂ ²⁺	3600-2700 1630 1500-1200 880-850
70	H ₂ O, NH ₄ ⁺ O-H N-H UO ₂ ²⁺	3600-2700 1630 1500-1200 880-850	90	H ₂ O, NH ₄ ⁺ O-H N-H UO ₂ ²⁺ UO _x	3600-2700 1630 1500-1200 882 750
200	O-H, NH, UO ₂ ²⁺ UO _x	1650-1200 880-850 740	130	O-H, N-H UO ₂ ²⁺ UO _x	1600-1200 867 750
350	UO ₂ ²⁺ UO _x	880 736	200	O-H, N-H, UO ₂ ²⁺ UO _x	1650-1200 867 735
470	UO ₂ ²⁺ UO _x	880 736	380	UO _x	735
500	UO ₂ ²⁺ UO _x	880 736	500	UO _x	735
570	UO _x	716	560	UO _x	735
600	UO _x	716	650	UO _x	735
800	UO _x	716	800	UO _x	735
1100	UO _x	716	1100	UO _x	726

Une sélection de spectres d'absorption X au seuil L_{III} de l'uranium est présentée sur la Figure 35. Il s'agit des spectres des poudres sans néodyme à la température ambiante (bleu marine), 350°C (violet), 470°C (orange), 570°C (rouge), 800°C (bleu), 1100°C (rose), UO₂ (vert), et ceux avec du néodyme à la température ambiante (rouge foncé), 250°C (jaune foncé), 470°C (cyan) et 600°C (gris) ainsi que celui de la studtite (noir), pour la zone d'énergie comprise entre 17150 et 17230 eV. Les spectres sont une moyenne de 4 acquisitions, les spectres ont été traités avec les logiciels Artemis et Athena¹²². Bien que le seuil L_{III} ne soit pas le plus approprié pour déterminer les degrés d'oxydation, le décalage vers les plus grandes valeurs d'énergie est typique d'une réduction. Un zoom sur la zone d'énergie 17160-17172 eV sur la Figure 35 permet de mettre en évidence le décalage vers les plus hautes énergies et cela

dès 350°C, des seuils d'absorption pour les poudres sans néodyme. Ce décalage continu témoigne d'une réduction partielle du degré d'oxydation de l'uranium. En revanche, aucune évolution du seuil d'absorption n'est visible pour les poudres issues du sel U32R_Nd, ce qui suggère l'absence de réduction des ions uranium par rapport au degré d'oxydation +VI pour les solides obtenus entre la température ambiante et 600°C.

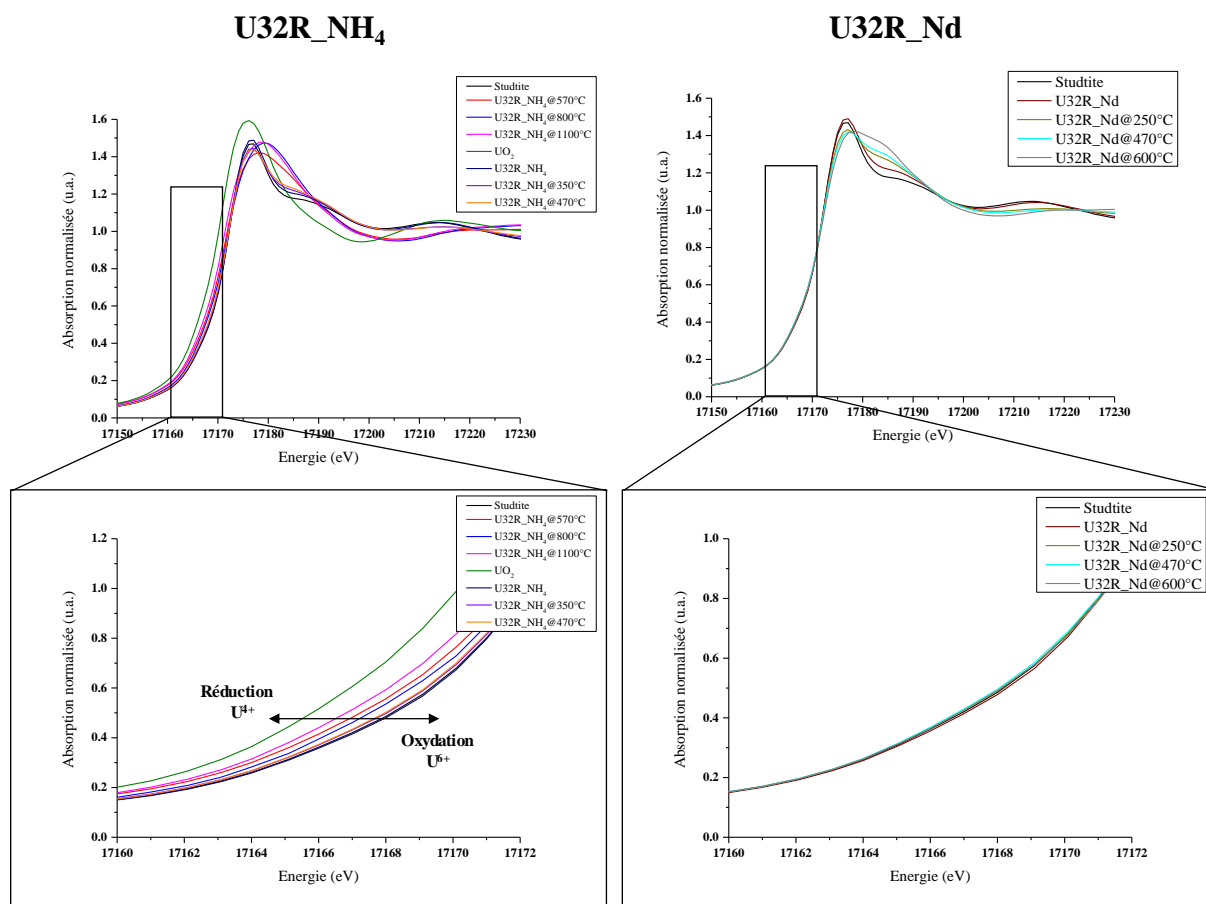


Figure 35 Spectres EXAFS et XANES sur différents recuits des poudres U32R_NH₄ et U32R_Nd au seuil d'absorption L₃ de l'uranium

La Figure 36 présente les spectres d'absorption des rayons X au seuil d'absorption L_{III} de l'uranium ainsi que la transformée de Fourier associée.

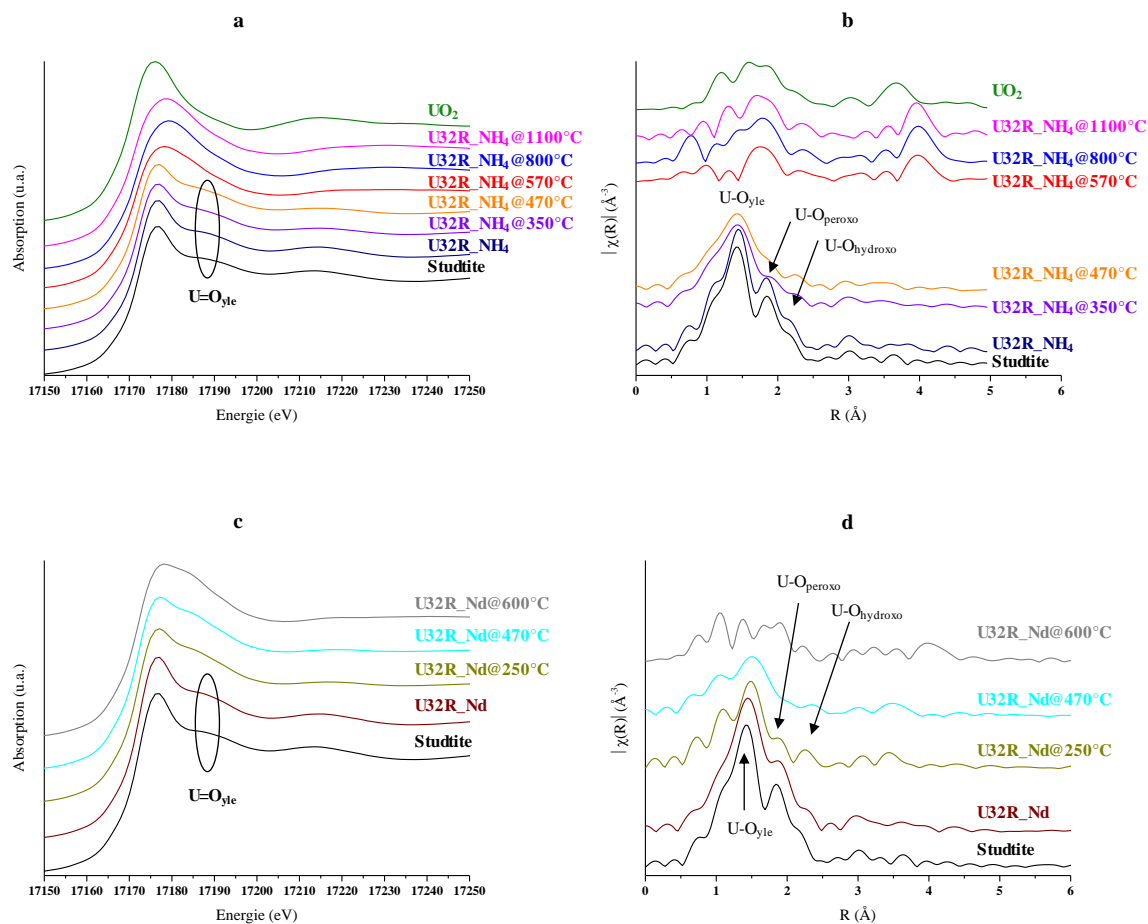


Figure 36. Spectres des rayons X au seuil d'absorption L_3 de l'uranium des poudres sans néodyme (a) et avec néodyme (c), ainsi que les transformées de Fourier associées (b) et (d)

Deux comportements sont distinguables. Pour la première zone (17180-17190 eV), la différence réside dans un épaulement plus au moins marqué selon la présence ou l'absence de liaisons $U-O_{yle}$ ¹²³. Ainsi les spectres XANES des composés $U32R_NH_4@RT$, $U32R_NH_4@350^\circ C$, $U32R_NH_4@470^\circ C$, $U32R_Nd@RT$ et la studtite sont caractéristiques de la présence d'ions uranyle. A partir de $250^\circ C$, pour les composés avec du néodyme, l'épaulement caractéristique de la liaison uranyle s'estompe. Les spectres des composés à partir d' $U32R_NH_4 @570^\circ C$ et $U32R_Nd@600^\circ C$ sont caractéristiques de liaisons U-O typiques d'oxydes^{124,125}.

L'affinement des transformées de Fourier (Figure 36 b et d) issues des spectres d'absorption X au seuil L_{III} de l'uranium, ainsi que ceux du seuil L_{III} du néodyme, permet d'accéder aux longueurs caractéristiques associées à la sphère de coordination des ions uranium et néodyme. Les distances interatomiques sont regroupées dans le Tableau 9.

Tableau 9. Distances (U-O) et (Nd-O) dans la sphère de coordination de l'uranium et du néodyme en fonction de la température de recuit

	d(U-O) _{yle}	d(U-O) _{peroxo}	d(U-O) _{hydroxo}	d(Nd-O)
U32R_NH ₄	1,80 Å	2,35 Å	2,49 Å	
U32R_Nd	1,80 Å	2,34 Å	2,50 Å	2,49 Å
Studtite	1,78 Å	2,32 Å	2,43 Å	
Studtite (Walshe <i>et al</i> ¹²⁶)	1,78 Å	2,36 Å	2,50 Å	
U32R_NH ₄ @350°C	1,81 Å	2,29 Å	2,49 Å	
U32R_Nd@250°C	1,83 Å	2,26 Å	2,50 Å	2,49 Å
U32R_NH ₄ @470°C				
U32R_Nd@470°C				2,46 Å
U32R_NH ₄ @570°C				
U32R_Nd@600°C				2,36 Å

Trois distances autour de l'ion uranium sont distinguables. Une axiale qui correspond à la plus petite distance, c'est celle de la liaison uranyle. Les deux autres sont des distances équatoriales, une correspondant à la distance uranium-oxygène (peroxyde), et l'autre à uranium-oxygène (hydroxyde) (uranium-H₂O dans le cas de la studtite). Les distances (U-O) des clusters U32R_NH₄ et U32R_Nd à la température ambiante sont légèrement supérieures à celles déterminées pour la studtite. Cette augmentation de longueur est due au contre-cation qui « détend » le motif. A la température ambiante, le néodyme ne semble pas modifier les distances (U-O). Quel que soit le composé U32R_NH₄ ou U32R_Nd, l'augmentation de la température implique une augmentation de la longueur de la liaison uranyle et une diminution de la longueur uranium-oxygènes équatoriaux (ex peroxyde). En revanche, la longueur uranium-hydroxyde est insensible à la température. La distance (Nd-O) diminue en fonction de la température. Les modifications des longueurs de liaisons montrent la réorganisation structurale de ces composés entre la température ambiante et 600°C.

Ces résultats consolident les observations de l'étude en infrarouge. Pour les composés contenant initialement les ions néodyme, les liaisons U-O caractéristiques d'oxydes d'uranium apparaissent à plus basse température et de manière plus intense pour une même température que pour les composés contenant initialement que des ions ammonium. Le changement

structural de l'évolution de la coordination de l'uranium, de celle typique d'un ion uranyle vers celle d'une coordinence d'oxyde est favorisé par la présence des ions terre-rare.

Afin d'approfondir les résultats infrarouges et d'absorption X, les recuits ont été caractérisés par UV-visible liquide. Pour cela, une faible quantité de poudre a été dissoute dans de l'acide phosphorique 65 % selon un protocole détaillé par Kihara *et al*¹²⁷. Un chauffage est nécessaire pour dissoudre les poudres issues des recuits aux plus hautes températures. Les solutions ainsi obtenues ont été analysées par spectroscopie UV-visible pour le domaine spectral 350 à 850 nm. Les résultats sont présentés sur la Figure 37.

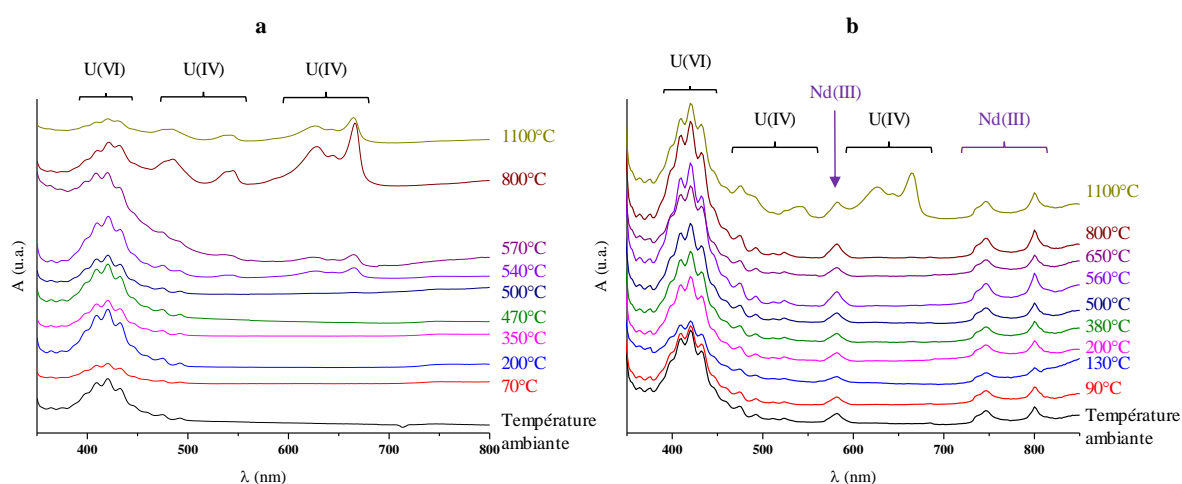


Figure 37. Spectres UV-visible des recuits sous air d' $U_32R_{NH_4}$ (a) et U_32R_{Nd} (b)

Par spectroscopie UV-visible, comme par spectroscopie infrarouge, la présence de néodyme¹²⁸ est confirmée par les bandes à 575, 738, 746 et 800 nm.

L'uranium VI absorbe aux longueurs d'onde suivantes : 398, 410, 422 et 431 nm, l'uranium IV à 445, 485, 544, 584, 628, 644 et 666 nm. Les recuits avant échange cationique sont composés uniquement d'uranium au degré d'oxydation VI jusqu'à 500°C. De manière assez surprenante, de l'uranium IV est présent dès 540°C. De 540 à 1100°C la poudre est un mélange d'uranium VI et IV. La présence d'uranium IV dans le composé recuit à 540°C peut être dû à la présence d'uranium V qui se dismuterait en uranium IV et VI dans l'acide phosphorique lors de la dissolution de la poudre¹²⁹. Ces observations confirment les résultats d'absorption X concernant la réduction de l'uranium dès les plus basses températures pour les poudres sans néodyme.

La présence de néodyme a une influence majeure sur l'état de valence de l'uranium dans les composés mixtes. Jusqu'à 800°C, aucune trace d'uranium IV n'est détectée. Seule la poudre calcinée à 1100°C indique un mélange d'uranium VI et d'uranium IV. Le néodyme semble stabiliser l'uranium au degré d'oxydation VI dans les poudres issues du sel double. Un mélange de deux phases (une contenant de l'uranium (VI) et une de l'uranium (IV)) peut expliquer le spectre UV-visible du composé calciné à 1100°C (voir paragraphe suivant).

II.3.4. Diffraction des rayons X sur poudre

La Figure 38 montre les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des échantillons d'U32R_NH4 recuits sous air. L'absence d'intensité diffractée depuis la température ambiante jusqu'à 500°C est caractéristique de phases amorphes. Il est à noter que le diffractogramme d'U32R_NH4 a été collecté après 10 heures de vieillissement, ce qui explique qu'il soit amorphe.

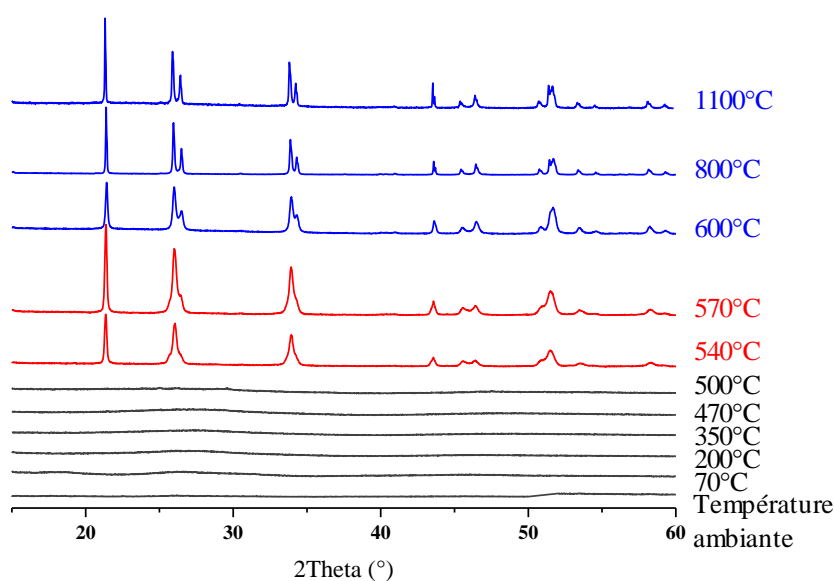


Figure 38. Diffraction des rayons X sur poudre des recuits d'U₃₂R_NH₄ sous air

A partir de 540°C, les clichés de diffraction X sur poudre présentent des raies caractéristiques de phases cristallisées. Dans un premier temps, les raies de diffraction du diagramme de la poudre d'U₃₂R_NH₄@540°C ont été indexées en considérant une seule phase de type α -UO₃ cristallisant dans le groupe d'espace orthorhombique $Amm2$ ¹³⁰. L'affinement des paramètres de maille par méthode de LeBail (profile matching) avec le programme Fullprof¹³¹

est présenté sur la Figure 39. En considérant seulement la phase α - UO_3 , des contributions ne sont pas prises en compte, comme l'épaule à droite du pic à $2\theta = 26^\circ$ (Figure 39.b), et un pic à $2\theta = 47^\circ$. De plus l'intensité du premier pic intense vers $2\theta = 20^\circ$ affiche une forte sous-estimation comme indiqué sur la courbe différence (courbe bleue).

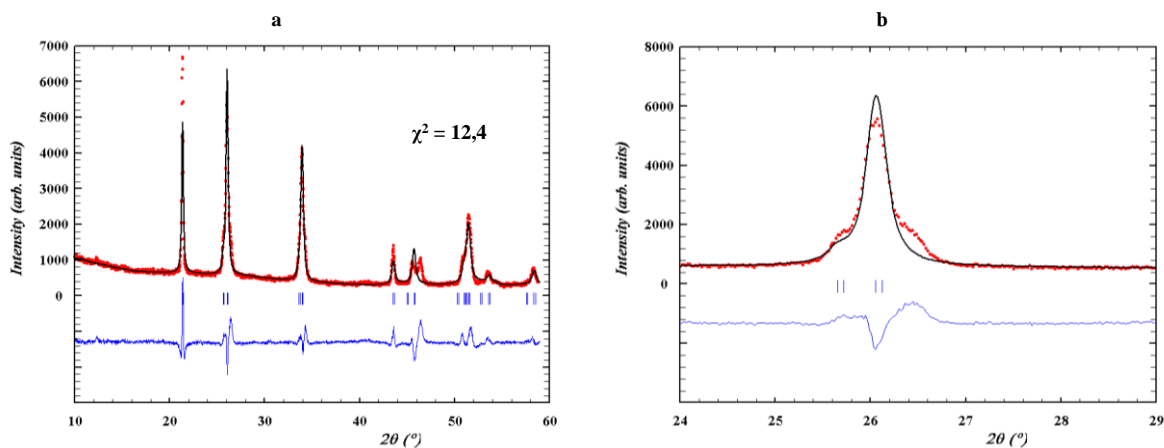


Figure 39. Affinement des paramètres de maille d' $\text{U}_{32}\text{R_NH}_4$ @ 540°C indexé dans une symétrie orthorhombique de la seule phase α - UO_3 (a) zoom dans la zone $2\theta = 24$ à 29° (b)

Dans un second temps, les raies de diffraction du diagramme X d' $\text{U}_{32}\text{R_NH}_4$ @ 540°C ont été indexées en considérant un mélange de deux phases oxydes, α - UO_3 et $\text{UO}_{2,9}$ ayant une symétrie orthorhombique, comme déjà mentionné dans la littérature lors de la décomposition thermique sous air de composés à base d'uranium^{65,132,133}. L'affinement des paramètres de maille est présenté sur la Figure 40.

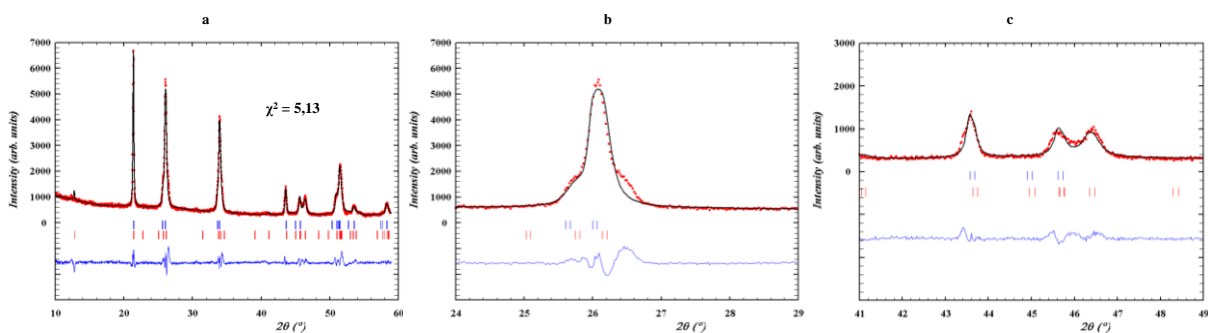


Figure 40. Affinement des paramètres de maille d' $\text{U}_{32}\text{R_NH}_4$ @ 540°C indexé dans la phase α - UO_3 (position de Bragg en bleu) et dans la phase $\text{UO}_{2,9}$ (position de Bragg en rouge) de symétrie orthorhombique (a). Zoom sur la zone $2\theta = 24$ à 29° (b) et 41 à 49° (c)

L'indexation en considérant ce mélange α - UO_3 et $\text{UO}_{2,9}$ permet d'améliorer l'ajustement de l'intensité sur le premier pic ($2\theta = 20^\circ$), ainsi que la contribution du doublet à

$2\theta = 46^\circ$ (Figure 40.c). Néanmoins, l'épaule droit du pic à $2\theta = 26^\circ$ n'est toujours pas pris en compte (Figure 40.b) indiquant la contribution d'une phase autre que $\text{UO}_{2,9}$. De plus, l'indexation du diagramme de rayons X de l'échantillon recuit à 540°C avec deux phases d'oxyde UO_3 enfreint la règle de Gibbs pour un système binaire^{47,50}. Cela suggère une possible réoxydation de la phase stable à 540°C lors du refroidissement à l'air⁶⁴, ou la présence de molécules légères stabilisant l'une de ces formes cristallines¹³².

Le diagramme de diffraction a été totalement indexé en considérant un mélange $\alpha\text{-UO}_3$ et $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$. Cette seconde phase cristallise également dans le groupe d'espace orthorhombique $Amm2$ ⁵⁷, mais avec un paramètre plus grand. La Figure 41 présente le graphique de Rietveld (plot de Rietveld) montrant une courbe différence avec des variations minimales.

La qualité des affinements successifs avec ces trois modèles est illustrée par la valeur des χ^2 qui diminuent graduellement jusqu'à une valeur acceptable obtenue avec le mélange $\alpha\text{-UO}_3$ et $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$.

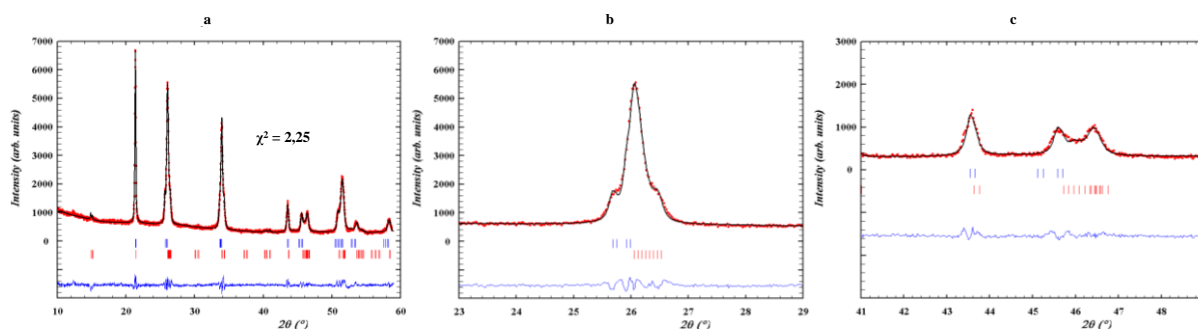


Figure 41. Affinement des paramètres de maille d' $\text{U}_{32}\text{R_NH}_4$ à 540°C indexé dans la phase $\alpha\text{-UO}_3$ (position de Bragg en bleu) et dans la phase $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ (position de Bragg en rouge) de symétrie orthorhombique (a). Zoom sur la zone $2\theta = 23$ à 29° (b) et 41 à 49° (c)

L'affinement des paramètres de maille en considérant le mélange de phase $\alpha\text{-UO}_3$ et $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$, est le modèle qui indexe le mieux le diagramme de diffraction du recuit $\text{U}_{32}\text{R_NH}_4$ à 540°C .

Ces deux phases coexistent jusqu'à 570°C . A partir de 600°C , une évolution est observée. Les phases $\alpha\text{-UO}_3$ et $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ se réarrangent en une seule phase de type $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$. Le diagramme X de la poudre $\text{U}_{32}\text{R_NH}_4$ à 600°C a été entièrement indexé dans la maille orthorhombique $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ dans le groupe d'espace $Amm2$ ⁵⁷. L'ensemble des diagrammes de diffraction X entre 600°C et 1100°C présente des raies de diffraction similaires qui

correspondent à la phase α - U_3O_8 . De plus, visuellement, une diminution de la largeur à mi-hauteur est observée lorsque la température augmente signifiant une augmentation de la taille des cristallites.

La Figure 42 montre les diagrammes X des poudres issus des recuits séquentiels d' $U_{32}R_{Nd}$ sous air puis collectés à température ambiante après refroidissement sous air. De manière similaire au comportement des poudres $U_{32}R_{NH_4}$ recuites, une perte de cristallinité est observée entre 90°C jusqu'à environ 500°C .

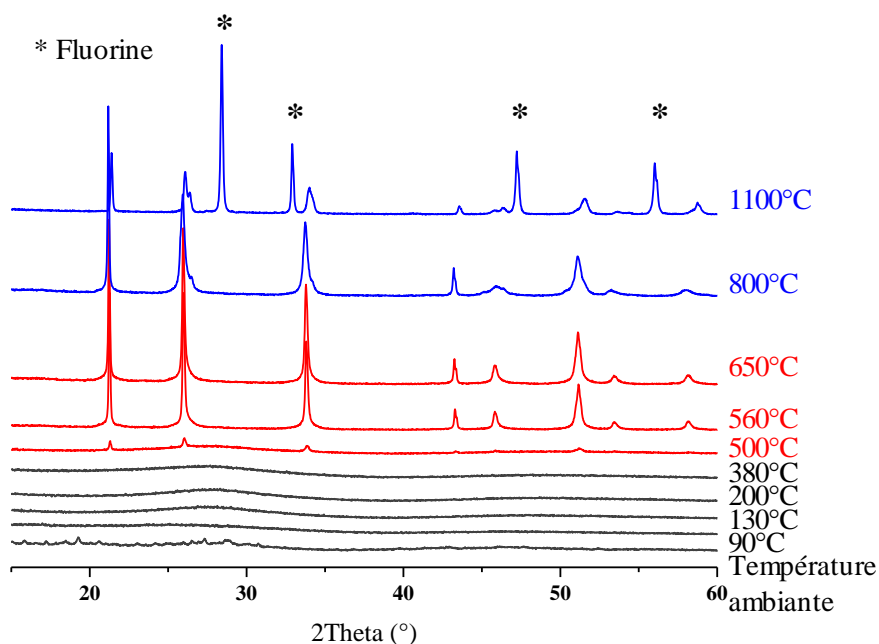


Figure 42. Diffraction des rayons X sur poudre des recuits jusque 1100°C d' $U_{32}R_{Nd}$ sous air

A partir de 500°C , les raies les plus intenses de la phase α - UO_3 émergent du fond continu. Cette phase, cristallisant dans le groupe d'espace orthorhombique¹³⁰ $Amm2$ présente sa meilleure cristallinité pour la poudre traitée à 650°C . A partir de 800°C , de légers changements sont observés, notamment vers $2\theta = 25^\circ$ par un épaulement et vers $2\theta = 45^\circ$, par un affaissement du pic. Ils se caractérisent par un léger décalage des pics vers les hauts θ et l'apparition d'épaulements et d'élargissement de certaines raies. Ces observations indiquent un changement de structure cristalline. L'indexation de ce diagramme X est délicate comme déjà constaté par Caisso *et al*¹³⁴ dans leur étude portant sur l'effet de l'incorporation de l'américium dans une structure de type U_3O_8 . Leurs études montrent que la forme stable α - U_3O_8 cristallisant avec le groupe d'espace orthorhombique $Amm2$ habituellement stable pour le système binaire

U-O n'est pas détectée. L'insertion d'américium dans la structure cristalline stabilise la phase α' - U_3O_8 qui cristallise dans un système hexagonal⁶⁰ de groupe d'espace $P\bar{6}2m$.

Néanmoins, dans la présente étude avec le néodyme, la présence d'un épaulement sur le diagramme de diffraction X du recuit d' $U_{32}R_{Nd}$ @800°C à $2\theta = 26$ et 34° (Figure 43) (caractéristique de la forme orthorhombique d' α - U_3O_8) et l'absence du pic vers $2\theta = 45^\circ$ (caractéristique de la phase α' - U_3O_8) laisse présager un comportement différent lors de la présence de néodyme qu'en présence d'américium. En effet, lors de l'affinement des paramètres de maille du diagramme X de la poudre issue d'un recuit à 800°C, celui-ci s'indexe parfaitement dans une maille de symétrie orthorhombique $Amm2$ (Figure 43.b).

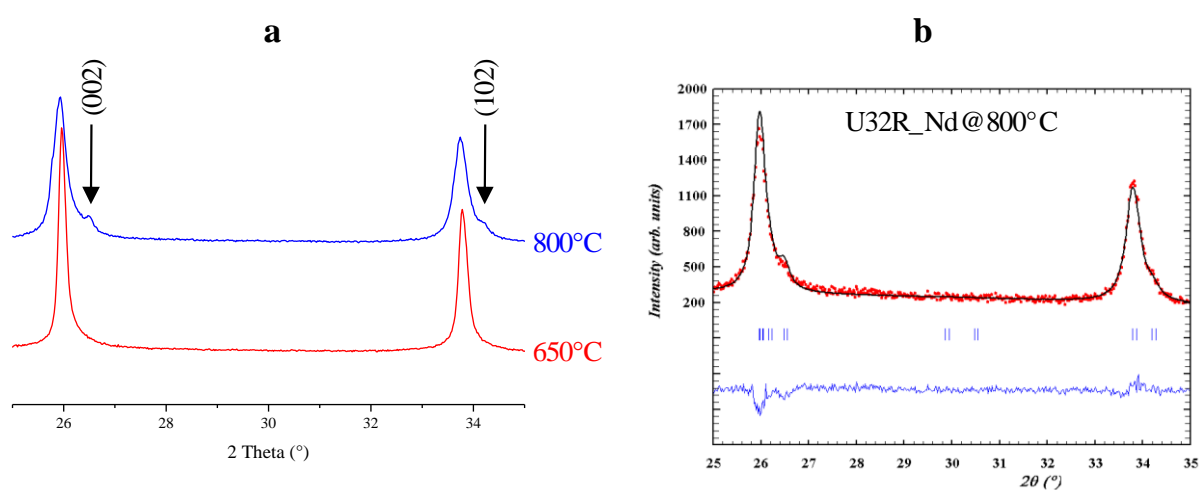


Figure 43. Diagramme de diffraction X des recuits d' $U_{32}R_{Nd}$ à 650 et 800°C sous air dans la zone $2\theta = 25$ - 35° (a), et affinement des paramètres de maille de la poudre issue du recuit à 800°C indexé dans une maille orthorhombique (α - U_3O_8)

A 1100°C, le système devient biphasique. Il est composé de la phase orthorhombique α - U_3O_8 qui est en mélange avec une phase de type fluorine. L'affinement des paramètres de mailles sont rassemblés dans le Tableau 10.

Pour vérifier la présence de néodyme dans les deux phases, des pointés EDS ont été réalisés directement sur des particules de la poudre déposées sur du scotch carbone. Bien qu'imparfaite pour une quantification des éléments, les mesures ont montré une composition chimique similaire (constituée d'uranium et de néodyme) sur l'ensemble des pointés.

Tableau 10. Structures cristallines et affinements des paramètres de mailles pour les recuits sous air d'*U32R_NH4* et *U32R_Nd*

T(°C)	Structure Groupe d'espace	Volume de maille (Å ³)	T(°C)	Structure Groupe d'espace	Volume de maille (Å ³)	
Ambiante	Amorphe		Ambiante	U32R_Nd Orthorhombique <i>Immm</i>		
70			90	Amorphe		
200			130			
350			200			
470			380			
500				500	α -UO ₃ Orthorhombique <i>Amm2</i>	V = 113,33(2)
540			α -UO ₃ + α -U ₃ O ₈ Orthorhombique <i>Amm2</i>	V = 113,57(2) V = 333,36(2)	560	α -UO ₃ Orthorhombique <i>Amm2</i>
570	α -UO ₃ + α -U ₃ O ₈ Orthorhombique <i>Amm2</i>	V = 113,6(2) V = 333,62(3)	650	α -UO ₃ Orthorhombique <i>Amm2</i>	V = 113,32(4)	
600	α -U ₃ O ₈ Orthorhombique <i>Amm2</i>	V = 333,38(5)	800	α -U ₃ O ₈ Orthorhombique <i>Amm2</i>	V = 335,84(1)	
800	α -U ₃ O ₈ Orthorhombique <i>Amm2</i>	V = 333,63(2)	1100	α -U ₃ O ₈ Orthorhombique <i>Amm2</i>	V = 334,3(5)	
1100	α -U ₃ O ₈ Orthorhombique <i>Amm2</i>	V = 333,57(3)		Fluorine Cubique <i>Fm$\bar{3}$m</i>	V = 131,21(2) a = 5,4424 Å	

Avec ou sans incorporation d'ions terre rare, les composés *U32R_NH4* et *U32R_Nd* perdent leur cristallinité à relativement basse température, température ambiante et 90°C respectivement. Néanmoins, comme déjà mentionné, le néodyme stabilise la structure du nanocluster peroxy-hydroxyde à température ambiante car il reste cristallisé dans le temps (au bout de plus d'un an, la poudre est encore cristallisée) alors que le précurseur avant échange

cationique s'amorphise au bout de quelques heures. Lors du chauffage, l'état amorphe perdure jusqu'à environ 500°C.

La présence de néodyme semble abaisser légèrement la température de cristallisation car les premières raies de diffraction apparaissent pour la poudre calcinée à 500°C, alors que le début de cristallisation de la poudre du composé binaire intervient à partir de 540°C. Avec le néodyme de 500 à 650°C une seule phase est présente. Il s'agit d' α -UO₃. Cela renforce le constat précédent d'une stabilisation de l'U(VI) dans le ternaire. Sans néodyme, un système biphasique constitué d' α -UO₃ et d' α -U₃O₈ est observé pour les recuits de 540 à 570°C. La présence de ces deux phases cristallines peut expliquer la présence d'uranium (IV) et (VI) sur les spectres UV-visible (Figure 37.a) dès 540°C. En effet la présence d'uranium (IV) n'est visible que sur les recuits sans néodyme.

Les analyses IR, UV-visible et de spectrométrie d'absorption X ont montré que pour le système ternaire avec du néodyme, l'uranium est présent avec un seul degré d'oxydation (+VI) jusqu'à la température de 800°C. Également, la liaison uranyle caractéristique de la sphère de coordinence disparaît à des températures bien plus basses que pour le système binaire en considérant que les ions ammonium ont été éliminés, (380 et 570°C respectivement). Le néodyme au degré d'oxydation unique (+III) force apparemment l'uranium à rester au degré d'oxydation (+VI). Vers 800°C, ce système ternaire se réorganise en une seule phase α -U₃O₈ (symétrie orthorhombique, stable à basse température). Cette observation est différente de celle de Caisso *et al*¹³⁴ dont les analyses conduisent à proposer une phase cristallisant dans la forme α' -U₃O₈ de symétrie hexagonale lors de l'incorporation d'un élément trivalent : l'américium.

La présence du cation trivalent favorise également la cristallisation de la phase fluorine. En effet sur le recuit à 1100°C un mélange entre α -U₃O₈ et de la fluorine est présent. Ce mélange de phases est validé par les analyses UV-visible car seul le spectre à 1100°C présente un mélange d'uranium (IV) et (VI).

Pour les phases binaires (sans néodyme), le système se réorganise en une seule phase stable α -U₃O₈ vers 600°C et qui perdure jusqu'à 1100°C. Cette phase est la forme stable à basse température⁵⁷. La présence d'uranium (IV) et (VI) sur les spectres UV-visible s'explique par la présence d'uranium (V) et (VI) dans α -U₃O₈⁶⁵ et en considérant que l'uranium (V) se dismute en uranium (IV) et (VI) lors de la dissolution dans l'acide phosphorique concentré¹²⁹.

La comparaison des volumes de maille de la phase α -U₃O₈ obtenus pour les poudres avec et sans néodyme, indique l'insertion de néodyme dans les poudres ternaires. En effet, la

reproductibilité du volume de maille d' α -U₃O₈ déduit de l'affinement des diagrammes X des poudres sans néodyme est à rapprocher de la légère augmentation observée pour les poudres avec néodyme. Toutefois, cette phase α -U₃O₈ dopée Nd ne semble pas stable en température, elle n'apparaît seule que pour une seule température (800°C) et la diminution de son volume avec la température, associée à l'apparition d'une phase de type fluorine, indiquerait l'expulsion du Nd de la structure (au profit d'une phase fluorine). La faible valeur du paramètre de maille de la phase de type fluorine ($a = 5,4424 \text{ \AA}$) de la phase traitée à 1100°C confirme la présence du néodyme au sein de la structure cristalline sous la forme d'une solution solide. Pour rappel le paramètre de maille d'UO₂ est de l'ordre de $5,470 \text{ \AA}$ ⁵⁴.

II.3.5 Masse volumique

La masse volumique (Tableau 11) des poudres après traitement thermique a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre à hélium. Toutes les mesures ont été effectuées avec une quantité de poudre d'environ 1,5 g afin de remplir les 2/3 du creuset et avoir une valeur significative.

Tableau 11. Masse volumique des recuits sous air d'U32R_NH₄ et U32R_Nd. Incertitude des mesures = 0,05 g.cm⁻³

U32R_NH ₄									
T (°C)	Ambiante	70	200	350	470	540	570	800	1100
Masse volumique mesurée (g.cm ⁻³)	3,37	3,89	5,78	5,67	5,82	6,17	7,75	7,80	8,82
Masse volumique théorique (g.cm ⁻³)	3,00 ⁴⁵	-	-	-	-	UO ₃ ¹³⁰ 8,39		U ₃ O ₈ ⁵⁷ 8,40	
U32R_Nd									
T (°C)	Ambiante	90	130	200	380	500	560	800	1100
Masse volumique mesurée (g.cm ⁻³)	4,18	5,02	5,64	6,06	6,14	6,24	6,24	6,42	8,67
Masse volumique théorique (g.cm ⁻³)	3,20 ²⁰	-	-	-	-	UO ₃ ¹³⁰ 8,39	U ₃ O ₈ ⁵⁷ 8,40	U ₃ O ₈ ⁵⁷ 8,40	Fluorine ¹³⁶ 10,97

La masse volumique des poudres traitées des deux composés augmente en fonction de la température. Une évolution continue de la masse volumique est constatée de la température ambiante jusqu'aux températures de cristallisation. Ces observations confirment les données déterminées par les analyses IR, UV et spectroscopie d'absorption X concernant l'évolution continue de la phase amorphe. Celles-ci coïncident relativement bien avec les masses volumiques calculées pour les deux poudres à la température ambiante. Les écarts avec les masses volumiques calculées peuvent être dus à une légère variation du taux de néodyme dans la structure cristalline mais aussi à des ré-adsorptions lors du refroidissement et du stockage sous air des poudres.

La variation de masse volumique entre les poudres U32R_NH₄@800 et U32R_NH₄@1100°C est certainement liée à un effet de la température sur les grains, comme la diminution de la porosité en surface impliquant une légère augmentation de la masse volumique.

III- Caractérisation des recuits à basse température

III.1. Dosages chimiques

Afin de caractériser au mieux les phases amorphes de la zone basse température, des dosages chimiques ont été réalisés sur les composés intermédiaires. Les taux en uranium et en terre rare ont été déterminés par dosage ICP-AES. Les pourcentages massiques en ions ammonium par des dosages acides-bases avec la méthode Kjeldahl (méthode développée en annexe 2.I). Le pourcentage massique en ions peroxyde a été déterminé par des dosages redox suivis par colorimétrie (annexe 2.II).

Les calculs théoriques ont été réalisés à partir des formules suivantes :

$$\%_{\text{mass}}(\text{NH}_4^+) = \frac{40 \times M(\text{NH}_4^+)}{M(\text{U32R_NH}_4)} \times 100$$

$$\%_{\text{mass}}(\text{O}_2^{2-}) = \frac{40 \times M(\text{O}_2^{2-})}{M(\text{U32R_NH}_4)} \times 100$$

Tableau 12. Pourcentage massique des dosages chimiques des ions ammonium et peroxyde déterminés par dosages chimiques des phases intermédiaires de la décomposition d'U32R_NH₄ et U32R_Nd. Les incertitudes sont de 0,1 %

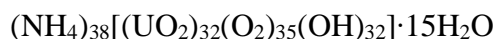
U32R_NH₄						
Température (°C)	Ambiante	70	200	350	470	500
% massique (NH ₄ ⁺)	6,0	3,9	1,3	0,5	0	0
% massique (NH ₄ ⁺) théorique	6,5	-	-	-	-	-
% massique (O ₂ ²⁻)	10,0	5,8	0,1	0	0	0
% massique (O ₂ ²⁻) théorique	11,6	-	-	-	-	-
U32R_Nd						
Température (°C)	Ambiante	90	130	200	380	500
% massique (NH ₄ ⁺)	2	1,4	1,1	0,7	0,4	0
% massique (NH ₄ ⁺) théorique	0	-	-	-	-	-
% massique (O ₂ ²⁻)	9	2,2	1,4	0,2	0	0
% massique (O ₂ ²⁻) théorique	10,45	-	-	-	-	-

Les pourcentages massiques déterminés par les dosages chimiques (Tableau 12) pour les espèces NH₄⁺ et O₂²⁻, sont relativement proches des valeurs théoriques attendues pour les sels initiaux de peroxy hydroxydes U32R_NH₄ et U32R_Nd. Le dosage d'ions ammonium dans le sel de peroxy-hydroxyde d'uranyle et de néodyme souligne une substitution incomplète dans nos conditions d'échange. Ils viennent confirmer les résultats des mesures en IR (cf paragraphe II.3.3.) soulignant la présence des ions ammonium jusqu'à 380°C. Le taux en peroxyde est légèrement inférieur au taux attendu théoriquement pour la formule chimique (NH₄)₄₀[(UO₂)₃₂(O₂)₄₀(OH)₂₄]·nH₂O. Cet écart provient probablement de la constitution des briques élémentaires pontant les ions uranyle dans les clusters qui seraient plus riches en ligands hydroxyde que peroxyde. Pour les deux sels, toutes les espèces volatiles (H₂O, NH₄⁺, OH⁻ et O₂²⁻) ont disparu pour des températures inférieures à 400°C, température à laquelle les poudres sont encore amorphes, et qui pourraient correspondre à *am*-UO₃¹³³.

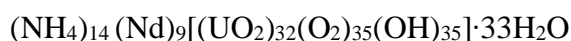
III.2. Détermination des formules chimiques des phases issues de la décomposition des sels

A partir des dosages chimiques des espèces volatiles, de l'uranium et du néodyme ainsi que des pertes de masses des analyses thermo gravimétriques, une formule peut être déterminée pour chacun des sels. Le dosage par ICP-AES permet de déterminer le pourcentage massique en Nd et U. L'ensemble de la perte de masse de la courbe ATG avant 500°C englobe le pourcentage massique des espèces volatiles par traitement thermique c'est-à-dire : H₂O, OH⁻, O₂²⁻ et NH₄⁺. D'après une méthode détaillée en annexe 3, les formules des précurseurs à la température ambiante sont :

- Pour U32R NH₄



- Pour U32R Nd



III.3. Récapitulatifs des phases formées lors des décompositions thermiques

L'ensemble des analyses réalisées sur les recuits est présenté dans les Tableau 13 et 14.

Tableau 13. Résumé des résultats des analyses DRX sur poudre, dosages chimiques, infrarouges, pour les températures clés lors des décompositions thermiques sous air d'U32R_NH4

U32R_NH4				
Température (°C)	Identification des espèces par IR	Phases cristallines DRX	Dosages chimiques (% massique)	Phases proposées
Ambiante	NH ₄ ⁺ , H ₂ O, N-H, O-H, UO ₂ ²⁺		NH ₄ ⁺ = 6 O ₂ ²⁺ = 10	(NH ₄) ₃₈ [(UO ₂) ₃₂ (O ₂) ₃₅ (OH) ₃₂]·15H ₂ O
70	NH ₄ ⁺ , H ₂ O, N-H, O-H, UO ₂ ²⁺		NH ₄ ⁺ = 3,9 O ₂ ²⁺ = 5,8	(NH ₄)[UO ₂ .O ₂ OH] nH ₂ O amorphe
200	N-H, O-H, UO ₂ ²⁺	Amorphe	NH ₄ ⁺ = 1,3 O ₂ ²⁺ = 0,1	
350	N-H, UO ₂ ²⁺ U-O		NH ₄ ⁺ = 0,5	(NH ₄)UO _{3+x} amorphe
470	UO ₂ ²⁺ , U-O			UO ₃ amorphe
500	U-O			UO ₃ amorphe
540	U-O	α-UO ₃ + α-U ₃ O ₈		α-UO ₃ + α-U ₃ O ₈
570	U-O	α-UO ₃ + α-U ₃ O ₈		α-UO ₃ + α-U ₃ O ₈
600	U-O	α-U ₃ O ₈		α-U ₃ O ₈
800	U-O	α-U ₃ O ₈		α-U ₃ O ₈
1100	U-O	α-U ₃ O ₈		α-U ₃ O ₈

Tableau 14. Résumé des résultats des analyses DRX sur poudre, dosages chimiques, infrarouges, pour les températures clés lors des décompositions thermiques sous air d'U32R_Nd

U32R_Nd				
Température (°C)	Identification des espèces par IR	Phases cristallines DRX	Dosages chimiques (% massique)	Phases proposées
Ambiante	NH ₄ ⁺ , H ₂ O, N-H, O-H, UO ₂ ²⁺		NH ₄ ⁺ = 2 O ₂ ²⁺ = 9	(NH ₄) ₁₄ (Nd) ₉ [(UO ₂) ₃₂ (O ₂) ₃₅ (OH) ₃₅].33H ₂ O
90	NH ₄ ⁺ , H ₂ O, N-H, O-H, UO ₂ ²⁺ , U-O		NH ₄ ⁺ = 1,4 O ₂ ²⁺ = 2,2	
130	N-H, O-H, UO ₂ ²⁺ , U-O	Amorphe	NH ₄ ⁺ = 1,1 O ₂ ²⁺ = 1,4	(NH ₄)Nd[UO ₂ O ₂ OH].nH ₂ O amorphe
200	N-H, O-H, UO ₂ ²⁺ , U-O		NH ₄ ⁺ = 0,7 O ₂ ²⁻ = 0,2	
380	U-O		NH ₄ ⁺ = 0,4	(NH ₄)Nd(UO _{3+x}) amorphe
500	U-O	α-UO ₃		Nd(UO _{3+x})
560	U-O	α-UO ₃		Nd(UO _{3+x})
650	U-O	α-UO ₃		Nd(UO _{3+x})
800	U-O	α-U ₃ O ₈		Nd(UO _{3+x})
1100	U-O	α-U ₃ O ₈ + (U _{0,81} Nd _{0,19})O ₂		Nd(U ₃ O ₈) + (U _{0,81} Nd _{0,19})O _{2±x}

IV- Limites de cette approche de caractérisations *ex-situ*

Un phénomène étonnant est observé sur les recuits basse température du système sans néodyme. Un changement de couleur des poudres est observé sur la poudre recuite à 200°C (Figure 44).

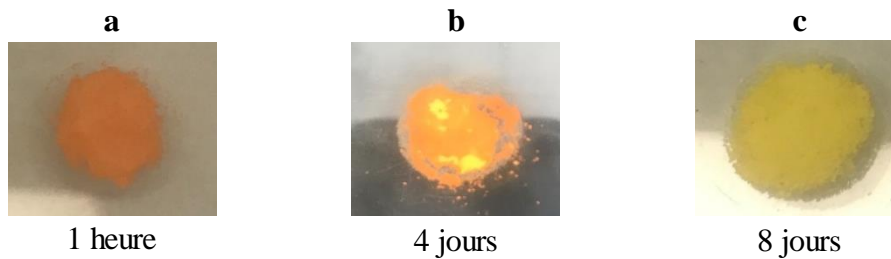


Figure 44. Photographies de la poudre $U_{32}R_{NH_4}$ 1 heure après traitement thermique (a), 4 jours après traitement thermique (b) et 8 jours après (c)

Lors de la sortie du four de la poudre après le traitement thermique sous air à 200°C, elle est de couleur orange. Comme vue précédemment, cette poudre est amorphe. Un changement de couleur progressif de l'orange vers le jaune est observé. Ce phénomène est observé seulement pour la poudre $ex-U_{32}R_{NH_4}$ calciné à 200°C sous air.

Les observations par microscopie optique et électronique à balayage (Figure 45) montrent une modification de la morphologie à la surface des grains. En effet, les bâtonnets en forme de grains de riz sont toujours présents mais ils sont recouverts par de plus petits cristaux comme si une phase avait recristallisé par-dessus.

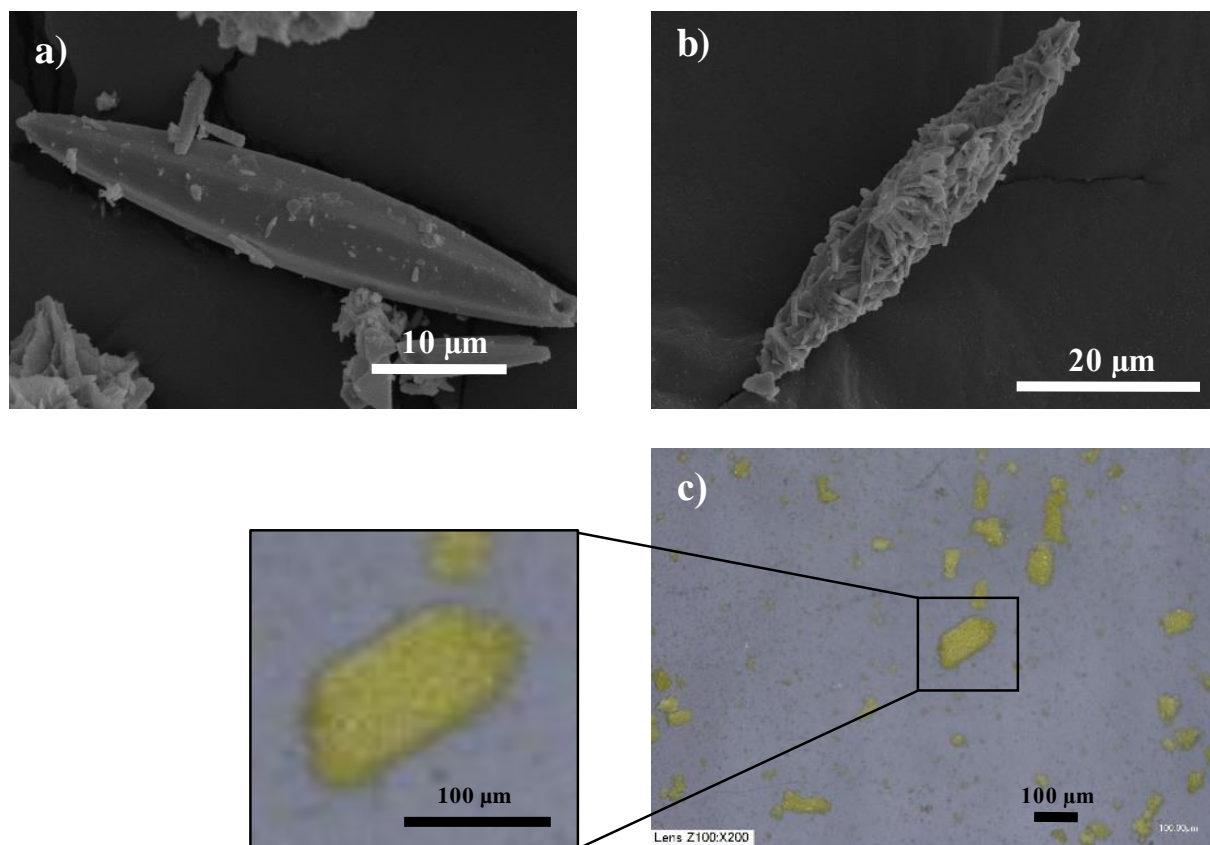


Figure 45. Photographies optiques et par MEB de la poudre U32R_NH₄ après traitement thermique à 200°C sous air 1 heure après (a) puis 8 jours après (b et c)

Une analyse par DRX (Figure 46) a montré que la poudre jaune obtenue après environ 8 jours était cristallisée et qu'il s'agissait de metaschoepite de formule $(\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Le stockage à l'air de la poudre après traitement thermique à 200°C, ne mène donc pas à une phase stable pouvant être étudiée.

La metaschoepite $(\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ¹³⁷ cristallise dans un système orthorhombique de groupe d'espace *Pbna* ; c'est la forme déshydratée de la schoepite¹³⁸ $(\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ qui cristallise également dans un système orthorhombique mais de groupe d'espace *P2₁ca*.

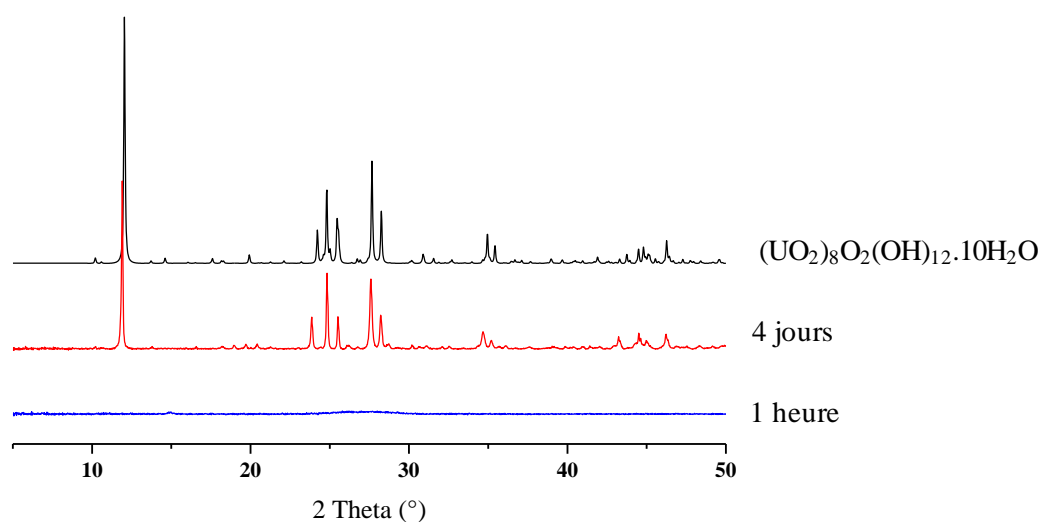


Figure 46. Diagrammes DRX du recuit effectués à 200°C d'U32R_NH4 après 1 heure (bleu), 4 jours (rouge) et diagramme de la metaschoépite (noir)

Les analyses infrarouge (Figure 47) de ces deux composés, orange (directement après calcination) et jaune (après 8 jours) correspondant à la metaschoépite (poudre jaune) présentent les pics caractéristiques de l'eau (large bande entre 3000 et 3500 cm^{-1}). Cette analyse confirme la réhydratation de la poudre lors du stockage à l'air.

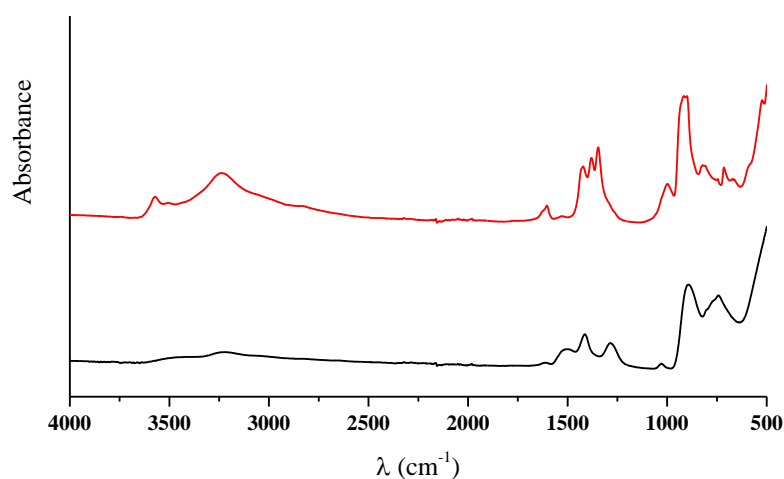


Figure 47. Spectres infrarouges des recuits à 200°C sous air directement après calcination (noir) et 8 jours après calcination (rouge)

L'apparition du pic O-H (1630 cm^{-1}) est également visible contrairement au spectre du composé acquis directement après calcination. Les pics de vibration des liaisons N-H entre 1200 et 1550 cm^{-1} sont probablement dus aux ions ammonium présents dans la phase amorphe

avant recristallisation de la métaschoépite. Seul le pic de vibration de la liaison uranyle (880 cm^{-1}) est visible dans le spectre après recristallisation.

Les analyses ATG-TD (Figure 48) confirment la réhydratation de la phase amorphe après quelques jours. Celle-ci se traduit par une perte de masse d'environ 5 % et de deux pics endothermiques avant 200°C (non visible sur les courbes de l'analyse du composé directement après calcination).

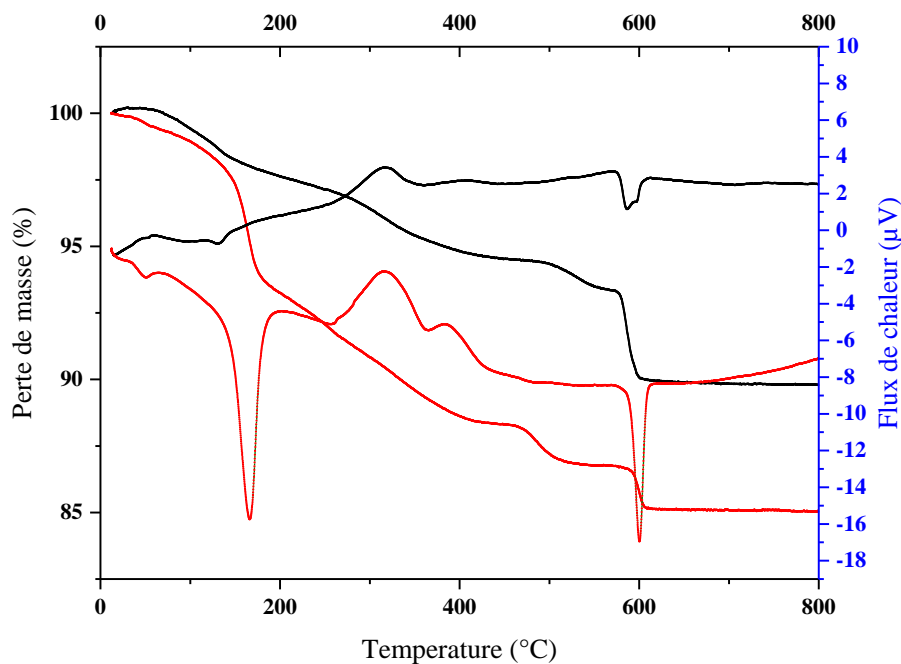


Figure 48. Analyses ATG-TD du recuit à 200°C directement après calcination (courbes noires) et après stockage de 8 jours (courbes rouges)

La phase amorphe issue du traitement à 200°C qui recristallise en métaschoépite, n'est pas stable. Cela rend difficile sa caractérisation et plus généralement l'ensemble des phases formées lors de la décomposition thermique sous air. Afin de caractériser au mieux les phases intermédiaires formées, des caractérisations *in-situ* sont nécessaires.

Conclusion chapitre II

Le but de ce chapitre était de caractériser les phases de la décomposition thermique sous air de deux sels peroxy-hydroxydes double d'uranyle et d'ions ammonium, U32R_NH₄ de formule générale (NH₄)₄₀[(UO₂)₃₂(O₂)₄₀(OH)₂₄].nH₂O et son homologue au néodyme désigné par U32R_Nd de formule brute : Nd_{13.33}[(UO₂)₃₂(O₂)₄₀(OH)₂₄].nH₂O.

Pour cela, des recuits séquentiels ont été effectués à des températures d'intérêt, déduites d'une analyse des courbes ATG-TD collectées depuis la température ambiante jusqu'à 1100°C. Chaque échantillon de poudre traitée thermiquement a été caractérisée par DRX sur poudre, MEB-EDS, spectroscopie d'absorption X, dosages chimiques (U, Nd, NH₄⁺, O₂²⁻), pycnométrie He, spectroscopies infrarouge et UV-visible afin de caractériser et d'identifier le plus précisément possible les phases intermédiaires de cette décomposition.

Le chemin de décomposition des sels en oxyde est sensiblement le même qu'il s'agisse du composé avec les ions ammonium ou ceux avec les ions terres-rares. Pour un large domaine de températures, depuis l'ambiante (ou proche de l'ambiante, 90°C pour le composé contenant du Nd) jusqu'à environ 500°C, les poudres demeurent amorphes. Ce domaine donne lieu au dégagement de toutes les espèces volatiles comme les ions ammonium, peroxyde et hydroxyde, ainsi que les molécules d'eau. Les dosages chimiques et les analyses IR montrent que pour des températures supérieures à 400°C, plus aucune espèce volatile n'est présente. Ces observations laissent penser qu'avant cristallisation, le composé est de type UO₃ amorphe ou (Nd,U)O₃ amorphe.

Les analyses EXAFS, IR et UV-visible montrent une forte évolution au sein de cet état amorphe au cours du chauffage. La poudre peroxy-hydroxyde d'uranyle et d'ammonium conserve l'ion uranyle jusqu'à environ 500°C. Alors que la liaison uranyle disparaît vers 400°C pour la poudre peroxy-hydroxo d'uranyle et de néodyme. Néanmoins, l'uranium demeure au degré d'oxydation +VI pour les deux systèmes jusqu'à 500°C.

Au-delà de 500°C, est observée la cristallisation d'une phase adoptant le type structural α -UO₃ et cela pour les deux composés. Au-delà de cette température (600°C) les comportements électroniques (degré d'oxydation), structuraux et chimiques changent de manière significative. Pour les propriétés structurales, la décomposition d'U32R_NH₄ conduit à un mélange α -UO₃ et α -U₃O₈ (symétrie orthorhombique). Ces deux phases se réorganisent

vers 600°C en une seule phase de type α -U₃O₈ (symétrie orthorhombique) qui reste stable jusqu'à 1100°C. Pour les phases issues de la décomposition d'U32R_Nd, la première phase à cristalliser isotype de α -UO₃ demeure stable jusqu'à 800°C. Au-delà, la phase de type α -UO₃ se transforme en une phase de type α -U₃O₈. Dans ce système ternaire, à 1100°C, un mélange de phases de type α -U₃O₈ et de type fluorine est observé. Le néodyme augmente le domaine de stabilité de la phase fluorine en abaissant sa température d'apparition.

En dépit des caractérisations assez précises obtenues sur ces systèmes, qui permettent de définir les mécanismes de dégradation thermique, des limites ont été atteintes. Elles concernent l'identification systématique de la forme basse température d'U₃O₈, α -U₃O₈ (orthorhombique) et non de la forme haute température α' -U₃O₈ (hexagonale)⁶⁰. Également, lors du refroidissement sous air, la cristallisation d'un hydrate, la métaschoepite, a été mise en évidence. Pour pallier ces phénomènes et améliorer la compréhension des mécanismes de dégradation et de transformation de phases, des études *in-situ* ont été considérées.

Chapitre III

**Suivi *in-situ* de la
décomposition thermique des
précurseurs mixtes
peroxo-hydroxyde d'uranyle
sous différentes atmosphères**

Chapitre III : Suivi *in-situ* de la décomposition thermique des précurseurs mixtes peroxy-hydroxyde d'uranyle sous différentes atmosphères

Ce chapitre présente le suivi par des méthodes *in-situ* de la décomposition thermique des composés de formule générale $(\text{NH}_4)_{40}[(\text{UO}_2)_{32}(\text{O}_2)_{40}(\text{OH})_{24}].n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}_{13,33}[(\text{UO}_2)_{32}(\text{O}_2)_{40}(\text{OH})_{24}].n\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ce}_{13,33}[(\text{UO}_2)_{32}(\text{O}_2)_{40}(\text{OH})_{24}].n\text{H}_2\text{O}$, désignés respectivement U32R_NH₄, U32R_Nd et U32R_Ce. Le but de cette étude est de décrire l'évolution structurale associée aux transformations de phases lors de leur décomposition thermique. Celle-ci a été suivie depuis les clusters d'uranyle jusqu'aux oxydes réduits sous différentes pressions partielles en oxygène et pour une gamme de températures comprises entre la température ambiante et 1100°C en utilisant la diffraction des rayons X et les analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles, couplées à la spectrométrie de masse. L'ensemble des mesures a été réalisé sur des poudres issues de mêmes lots de synthèse, de manière à s'assurer de la même teneur en terre-rare (26 % atomique) pour les peroxydes mixtes d'uranyle de néodyme ou de cérium. Les formules chimiques des trois lots sont les suivantes :

- $(\text{NH}_4)_{40}[(\text{UO}_2)_{32}(\text{O}_2)_{40}(\text{OH})_{24}].n\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Nd}_{11,8}(\text{NH}_4)_{4,6}[(\text{UO}_2)_{32}(\text{O}_2)_{40}(\text{OH})_{24}].n\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ce}_{11,8}(\text{NH}_4)_{4,6}[(\text{UO}_2)_{32}(\text{O}_2)_{40}(\text{OH})_{24}].n\text{H}_2\text{O}$

Afin de voir au mieux l'influence de la pression partielle en oxygène sur la stabilité des phases formées lors de la décomposition thermique, les résultats sont présentés en fonction de l'atmosphère de décomposition, jugée comme oxydante, inerte ou réductrice.

Les analyses thermogravimétriques et différentielles ont été réalisées sous air, sous argon et sous argon hydrogène (2 %), de la température ambiante à 1200°C, avec une vitesse de chauffe de 5°C/min. Lors des analyses sous argon et sous argon hydrogène (2 %), une purge de 30 minutes sous flux de gaz (3 L/h) à la température ambiante a été réalisée.

Lors des analyses par diffraction des rayons X en température, le composé est placé dans un porte échantillon en alumine (pour les analyses sous air et sous azote) ou en or (pour les analyses sous azote hydrogéné 2 %). Un diffractogramme a été collecté tous les 25°C, de 50°C à 1100°C. La montée en température entre chaque enregistrement est de 5°C/min. Les

conditions d'enregistrement sont un pas de $0,02^\circ$ entre 5 et 60° en 2θ , pour un temps d'acquisition de $0,5$ seconde par pas.

I- Décomposition thermique des sels de peroxy-hydroxydes sous air

I.1. Analyses thermiques

I.1.1. Analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse (ATG-MS)

L'identification des différentes espèces volatiles et leur température de départ a été déterminée par des analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse. Les courbes de la décomposition thermique sous air d'U32R_NH₄, U32R_Nd, et U32R_Ce sont présentées sur la Figure 49 (respectivement a, b, et c). Les données ont été collectées pour une vitesse de chauffage de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à la température de 800°C pour U32R_NH₄ et 1200°C pour les autres composés. Un échantillon de molybdate d'ammonium a été analysé de manière à servir de référence pour valider le comportement des ions ammonium, des molécules d'eau et de l'oxygène (Figure 49.d). Les ratios m/z (avec m la masse molaire et z la charge effective de l'espèce considérée) d'intérêts sont les formes ionisées divalente d' O_2^{2-} ($m/z = 16$) et monovalentes d' NH_3 ou OH ($m/z = 17$), H_2O ou NH_4 ($m/z = 18$), NO ($m/z = 30$), O_2 ($m/z = 32$), N_2O ou CO_2 ($m/z = 44$), et pour NO_2 ($m/z = 46$).

L'intérêt de ces mesures par spectrométrie de masse est de déterminer les températures de départ des espèces volatiles jusqu'à la forme oxyde et à plus haute température, la détection d'oxygène indiquera la réduction de l'uranium. Pour rappel, les ions terres-rares sont introduits à l'état trivalent dans les sels. Les courbes ATG seront commentées dans le paragraphe suivant.

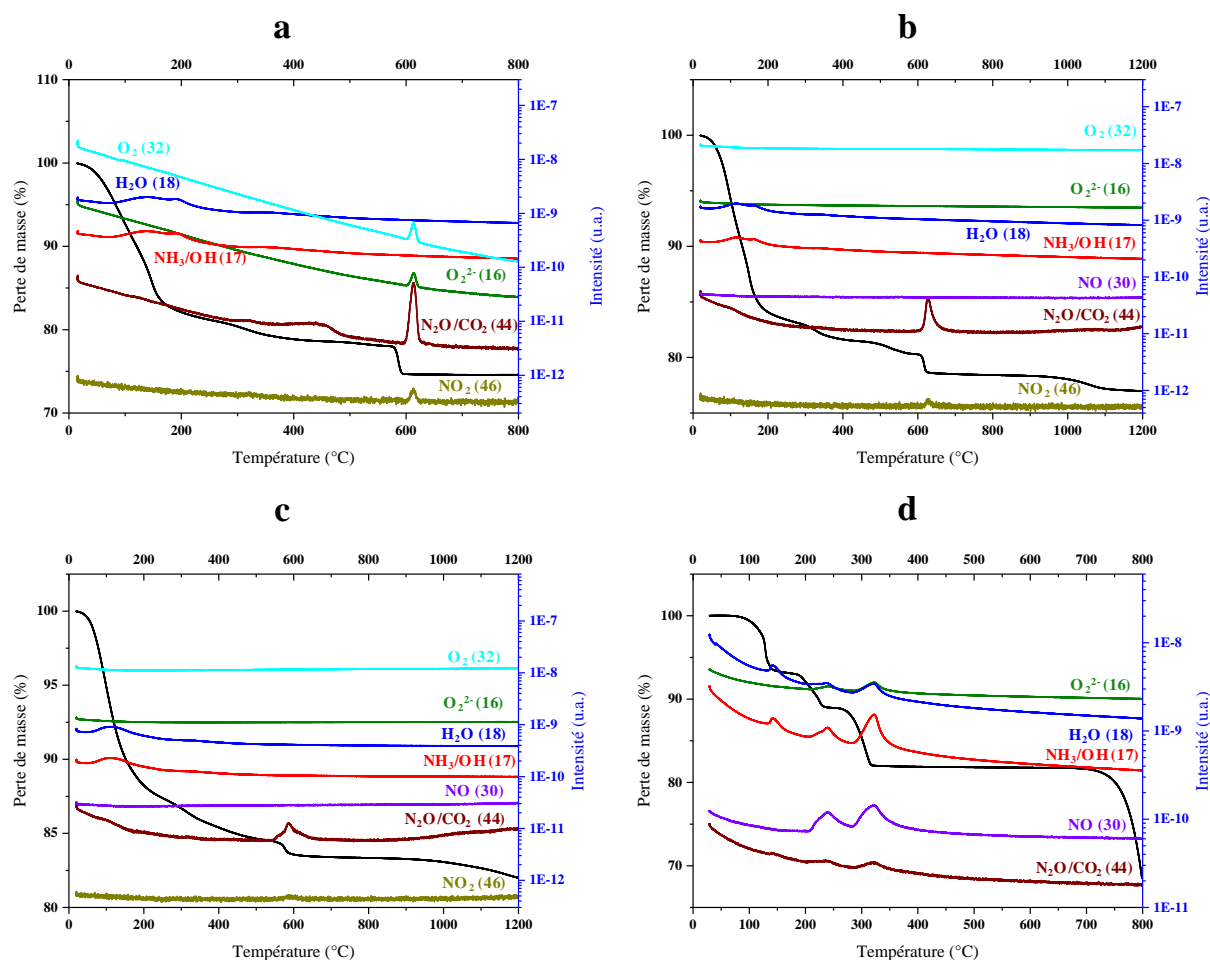


Figure 49. Courbes ATG-MS sous air d' $U_{32}R_{NH_4}$ (a), $U_{32}R_{Nd}$ (b), $U_{32}R_{Ce}$ (c) et $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ (d)

Les résultats obtenus pour la décomposition sous air du molybdate d'ammonium (Figure 49.d) sont en accord avec ceux observés par Kovacs *et al*¹³⁹. Le départ des ions ammonium est total vers 330°C comme indiqué par les signaux liés aux espèces azotées à 150, 250 et 330°C. Lors de chaque détection de signal m/z , une perte de masse franche est observée sur la courbe thermogravimétrique. Une perte de masse totale de 17 % est observée à 300°C indiquant le départ total de toutes les espèces volatiles. Cette perte de masse de 17 % concorde avec la décomposition de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ en $7 MoO_3$.

Pour les trois sels de peroxy-hydroxyde d'uranyle, un départ d'espèces de $m/z = 17$ et 18 est observé à 150 et 200°C. Ces signaux s'accompagnent de pertes de masses franches. Ils correspondent au départ de molécules d'eau et de groupements hydroxyde et vraisemblablement à celui des ions peroxyde également. L'absence de détection d'un signal

correspondant au départ des peroxydes pourrait être que cette espèce serait libérée en trop faible proportion en comparaison de sa teneur effective dans l'air.

Pour le composé U32R_NH₄, une perte de masse s'étendant de 300 à 500°C coïncide avec un signal net pour $m/z = 44$ qui peut être attribué au départ de N₂O ou CO₂ et des oscillations jusqu'à 400°C pour les $m/z = 17$ et 18 qui correspondent à NH₃ et NH₄⁺. Ce domaine de températures pourrait indiquer le départ des derniers ions ammonium, qui sous air et pour cette gamme de températures s'oxyderaient majoritairement en oxyde d'azote, comme l'indiquent également les mesures sur le produit de référence.

Pour tous les précurseurs une perte de masse est visible vers 600°C. Elle se caractérise par un départ d'O₂ et d'oxydes d'azote et de carbone, ces derniers étant vraisemblablement issus de recombinaisons entre espèces gazeuses ou liés au départ de molécules adsorbées (le stockage à l'air de la poudre pouvant induire une absorption de NO_x et CO₂). Néanmoins le départ d'oxygène est à associer à la réduction de l'uranium. Cette température de l'ordre de 600°C est considérée comme la transformation de UO₃ en U₃O₈^{49,140}. Il est intéressant de noter que la valeur relative de la perte de masse diminue d'U32R_NH₄ à U32R_Nd puis U32R_Ce, qui indiquerait une diminution du nombre d'ions U⁶⁺ se réduisant en U⁵⁺.

Au-delà de 600°C, plus aucun signal lié au départ d'espèces volatiles n'est détecté en spectrométrie de masse, en dépit de la poursuite de la chute gravimétrique observée pour les composés U32R_Nd et U32R_Ce. Au-delà de 850°C, une nouvelle fois, cette absence de détection attendue en particulier pour les formes de l'oxygène est à mettre en relation avec une proportion trop faible des espèces libérées par rapport à celles présentes dans l'air.

Cette étude suggère que l'ensemble des espèces volatiles liées aux peroxy-hydroxydes d'uranyle est libéré en dessous de 500°C, coïncidant avec la formation d'oxydes, *a priori* de type UO₃. Pour compléter cette étude, les courbes des signaux ATD ont été analysées.

1.1.2. Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles (ATG/ATD)

L'identification des différentes phases issues de la décomposition thermique des composés U32R_NH₄, U32R_Nd et U32R_Ce sous air a été complétée par des analyses ATG/ATD réalisées avec une vitesse de chauffage de 5°C/min (Figure 50).

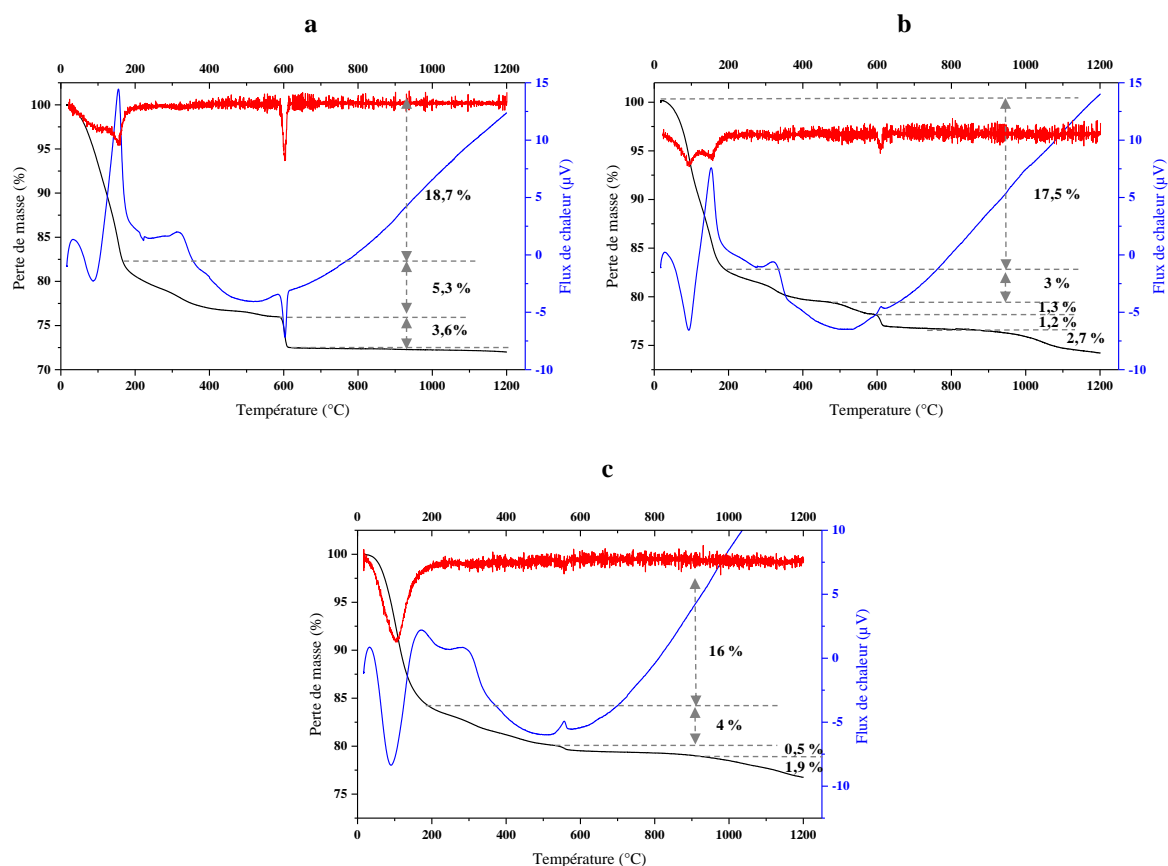


Figure 50. ATG/ATD d' $U_{32}R_{NH_4}$ (a), $U_{32}R_{Nd}$ (b) et $U_{32}R_{Ce}$ (c) sous air. La courbe ATG correspond à la courbe noire, sa dérivée est la courbe rouge et le signal ATD correspond à la courbe bleue

Les courbes ATD des précurseurs peroxy-hydroxyde d'uranyle avec néodyme ou cérium présentent une allure similaire. Elles se caractérisent par une évolution proche des lignes de base (ce qui indique une bonne reproductibilité des mesures) et une séquence identique de pics exothermes et endothermes jusqu'à 500°C.

Vers la température de 550°C, les courbes ATD présentent un changement marqué de l'orientation de la ligne de base qui pourrait être associé à un réarrangement structural lié à la cristallisation (ordre à longue distance).

La première étape de la décomposition se produit en dessous de 200°C environ. Elle est caractérisée par un pic endothermique (vers 90°C) suivi d'un pic exothermique (150°C). Ces deux accidents thermiques conduisent à une perte de masse de 18,7 % pour le composé $U_{32}R_{NH_4}$, 17,5 % pour celui dopé au néodyme et d'une perte de 16 % pour celui dopé au cérium. Une perte de masse continue est ensuite observée (non visible sur la courbe de la dérivée) entre 200 et 500°C environ, qui est traduite par un pic exothermique large, centré vers 300-330°C pour les trois composés. Les pertes de masse associées sont de 5,3 %, 3 % et 4 %

respectivement pour U32R_NH₄, U32R_Nd et U32R_Ce. Cette gamme de températures comprises entre la température ambiante et 500°C correspond à la zone de départ des espèces volatiles, H₂O, O₂²⁻, NH₄⁺ et OH⁻.

A 600°C environ et comme précédemment indiqué, une perte de masse est observée pour les 3 composés, mais dont l'amplitude diminue d'U32R_NH₄ à U32R_Nd à U32R_Ce. Il est également à noter que les accidents thermiques en ATD sont moins marqués pour les composés mixtes et qu'ils se traduisent en pics exothermiques faibles.

Pour le composé U32R_NH₄, elle s'accompagne d'un pic endothermique fin. La zone de 600 à 850°C est caractérisée par un plateau et à partir de 850°C, une légère perte de masse est visible jusqu'à 1200°C.

Pour la gamme de températures au-delà de 500°C, les phénomènes associés aux décompositions thermiques des composés dopés au néodyme et au cérium sont beaucoup moins nets et distinguables que ceux observés pour le composé U32R_NH₄. A l'issue du plateau à 500°C, les pertes de masses des composés U32R_Nd et U32R_Ce sont singulières. Pour U32R_Nd, elles se caractérisent par les zones suivantes : diminution progressive de 500 à 600°C, puis une chute nette à 600°C, puis un léger plateau décroissant de 600 à 850°C environ, puis une nouvelle diminution. Pour le composé U32R_Ce, la courbe de la perte de masse est marquée par une diminution progressive, sans accident majeur, y compris pour la température de 600°C. Uniquement au-delà de 900°C la perte de masse devient significative.

Les pertes totales de masse sont de 27,6 % pour U32R_NH₄, 24,7 % pour U32R_Nd et 22,4 % pour U32R_Ce. Ces valeurs reflètent le moindre avancement de réaction de la conversion du précurseur au cérium.

Pour les trois composés, le premier endotherme vers 90°C, correspond à la perte des molécules d'eau d'hydratation, suivi de la décomposition des peroxydes et hydroxydes ainsi qu'une partie des ions ammonium matérialisée par l'exotherme à 150°C (ces températures sont en accord avec les données de spectrométrie de masse). Le second exotherme autour de 330°C signale la décomposition des ions ammonium en différents oxydes d'azote. Cette température est en accord avec celle annoncée pour l'uranate d'ammonium¹⁴¹ (NH₄)₂UO₄ et celle du molybdate d'ammonium¹³⁹ (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O employé comme référence. Cette zone de transitions associée à une évolution progressive de la perte de masse est à rapprocher d'une dégradation continue des nanoclusters vers une phase oxyde anhydre de type UO_x,

vraisemblablement $x = 3$ qui semble obtenue pour 500°C . Vers 550°C cette phase semble s'organiser à longue distance comme le suggère le changement d'orientation de la ligne de base.

A 600°C , le pic endothermique présent pour le composé $\text{U}_{32}\text{R}_{12}\text{NH}_4$ (Figure 50.a) est associé à la réduction^{133,142} d' UO_3 en U_3O_8 . La variation de masse associée à ce passage est légèrement supérieure à celle attendue, $-3,6\%$ expérimentalement au lieu de $-1,9\%$ théoriquement. Cette perte de masse importante peut être expliquée par le départ des oxydes de carbone et des oxydes d'azote détecté lors des analyses de spectrométrie de masse. A partir de 850°C , la perte de masse est certainement liée à la réduction de la phase U_3O_8 .

Pour le composé $\text{U}_{32}\text{R}_{12}\text{Nd}$, le changement de la ligne de base vers 550°C sur la Figure 50.b suggérerait le début de cristallisation. L'exotherme à 600°C associé également à une perte de masse de $1,2\%$ est difficilement interprétable. En effet, la réduction d'une phase est généralement matérialisée par un pic endothermique. Ce pic exothermique peut être attribué à un phénomène structural comme la répartition homogène des atomes de néodyme au sein de la structure cristalline hôte ou à l'inverse à la ségrégation en néodyme conduisant à la formation d'amas d'atomes de néodyme qui tendrait vers une démixtion de phase, par exemple. La perte de masse quant à elle est attribuable à un départ d'oxygène, et aux départs d'oxydes de carbone et d'azote (Figure 49.b). A partir de 900°C , la perte de masse est progressive, traduisant vraisemblablement la formation continue d'une phase plus réduite.

La décomposition thermique du composé dopé au cérium présente une perte de masse totale de 20% avant 500°C , correspondant au départ des espèces volatiles. La cristallisation se produirait à température légèrement plus basse que pour les deux autres sels, elle aurait lieu vers 500°C (changement de la ligne de base). Vers 550°C , une perte de masse de $0,5\%$ (1% sur l'analyse couplée à la spectrométrie de masse) avec un pic exothermique est détectée. Comme indiqué, cette faible perte de masse dans une zone où la réduction d' UO_3 vers U_3O_8 est attendue, suggère une réduction limitée du nombre d'ions U^{6+} . Également l'oxydation du Ce^{3+} en Ce^{4+} est un phénomène qu'il faut prendre en considération. Aucune perte de masse ou accident thermique n'est visible jusqu'à 800°C , température à laquelle la perte de masse s'accroît continuellement jusqu'à 1200°C .

I.2. Diffraction des rayons X en température (DRX-HT)

Cette étape identifie les espèces cristallines intermédiaires formées lors de la calcination sous air des sels de peroxy-hydroxydes, U₃R₂NH₄, U₃R₂Nd et U₃R₂Ce.

I.2.1. Décomposition thermique sous air d'U₃R₂NH₄

La décomposition thermique sous air du composé U₃R₂NH₄, illustré sur la Figure 51, présente quatre domaines caractéristiques. Pour les basses températures, entre la température ambiante et 525°C, les diffractogrammes sont exempts de raies de diffraction pouvant être attribuées à un autre solide que le porte-échantillon en alumine. La présence de cet état amorphe, déjà observé lors des recuits séquentiels, pourrait être due à des décohésions au sein des clusters. De plus, comme évoqué précédemment, entre la température ambiante et 550°C, la phase amorphe est caractérisée par la perte de l'ensemble des espèces volatiles et l'évolution autour de la sphère de coordination de l'uranium (évolution des liaisons axiales et équatoriales indiquant la disparition de la liaison uranyle et des liaisons peroxyde et hydroxyde). A partir de 550°C, les pics de diffraction apparaissent, ils correspondent à ceux de la phase α -UO₃ qui cristallise dans le système orthorhombique, de groupe d'espace $Amm2$ ¹³⁰. Lors de l'affinement des diagrammes X, l'ensemble des pics s'indexent parfaitement dans la maille α -UO₃. Pour la zone de températures comprises entre 600 et 850°C, les diffractogrammes se caractérisent par la croissance de pics à $2\theta \sim 30$ et 40° , qui indiquent un changement de phase cristalline. Les diffractogrammes sont indexés sur la base d'une structure de type α' -U₃O₈ (système hexagonal, groupe d'espace $P\bar{6}2m$, paramètres de maille affinés $a = 6,8295(2)$ Å et $c = 4,1413(2)$ Å à 600°C). α' -U₃O₈ est la forme haute température de α -U₃O₈, qui cristallise dans un système orthorhombique de groupe d'espace $Amm2$ ⁵⁷. En effet, α -U₃O₈ n'est pas stable en température, une transformation polymorphique est annoncée^{59,60}. Elle se traduit par un changement de symétrie d'orthorhombique à hexagonale. La température de transition a été évaluée à environ 400°C par Siegel⁶¹, 250°C par Notz *et al*⁶², entre 150 et 200°C par Ermischer *et al*⁶³, 210°C par Loopstra *et al*⁶⁴ et 358°C par Ackerman *et al*⁶⁰. Dans ce domaine de températures (600-850°C), α' -U₃O₈ est sous la forme hexagonale. Il cristallise dans le groupe d'espace $P\bar{6}2m$ avec des paramètres de maille déterminés à 358°C⁶⁰, $a = b = 6,817$ Å, et $c = 4,145$ Å. Ces paramètres de maille sont très similaires à ceux déterminés par Loopstra⁶⁴ à 358°C, $a = b = 6,812(1)$ Å, et $c = 4,142(2)$ Å. La forme haute température α' -U₃O₈ est caractérisée par des pics de diffraction supplémentaires à ~ 30 et $\sim 40^\circ$ en 2θ correspondant aux réflexions (200) et (210) de la maille

hexagonale. Dans la forme basse température α - U_3O_8 , ces deux raies sont absentes. Autre différence, les pics à $2\theta = 26$ et 34° correspondants aux indices (110) et (111) sont dédoublés dans la maille orthorhombique alors qu'ils se présentent sous forme de pics uniques dans la forme hexagonale.

A partir de 875°C , les pics en $2\theta = 30$ et 40° caractéristiques de la phase α' - U_3O_8 ne sont plus présents. Des épaulements de part et d'autre des pics en $2\theta = 26, 34, 46, 51$ et 58° croissent. L'apparition de ces nouvelles raies suggère un changement de phase cristalline. De plus cette température coïncide avec la fin du plateau et le début d'une nouvelle perte de masse sur la courbe ATG (Figure 50.a). Cette nouvelle phase cristalline est associée à la phase U_2O_5 ¹⁴³. Elle est annoncée comme cristallisant dans le groupe d'espace orthorhombique *Pnma*, avec comme paramètres de maille $a = 6,849(3) \text{ \AA}$, $b = 8,274(6) \text{ \AA}$ et $c = 31,706(16) \text{ \AA}$ à la température ambiante.

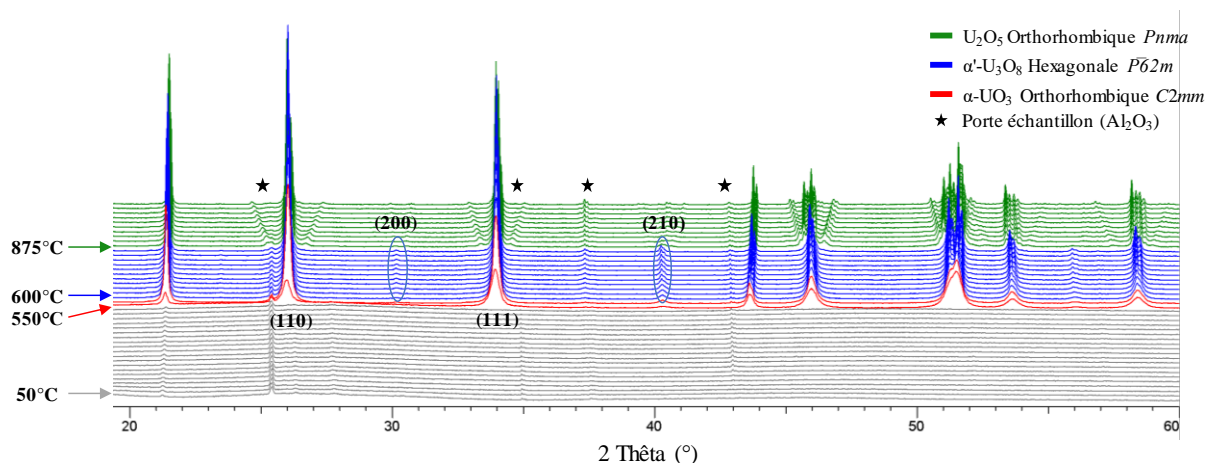


Figure 51. Diffraction des rayons X haute température d' $\text{U}32\text{R_NH}_4$ sous air

La Figure 52 présente la variation du volume de maille de chaque phase cristalline en fonction de la température. L'effet de la dilatation thermique est bien visible pour chacune des phases cristallines. Le volume de maille de la phase α' - U_3O_8 croît légèrement de $167,28(2) \text{ \AA}^3$ à $167,81(2) \text{ \AA}^3$ entre 550°C et 850°C . Ces valeurs concordent parfaitement avec les données déterminées par Ackermann *et al*⁶⁰. Le volume de maille de la phase U_2O_5 augmente également de $1791,42(1) \text{ \AA}^3$ à $1813,18(3) \text{ \AA}^3$ entre 875°C et 1100°C . L'évolution est discontinue, ce qui peut s'expliquer par la plus grande incertitude de l'affinement du paramètre c qui présente une valeur importante.

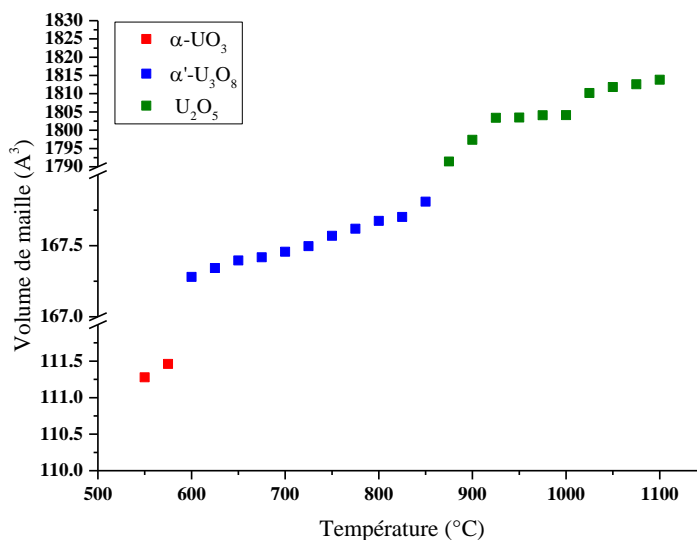


Figure 52. Evolution des volumes de mailles en fonction de la température lors de la décomposition thermique d'U32R_NH4 sous air

1.2.2. Décomposition thermique sous air de U32R_Nd

Les résultats de la décomposition thermique sous air du composé U32R_Nd sont présentés sur la Figure 53.

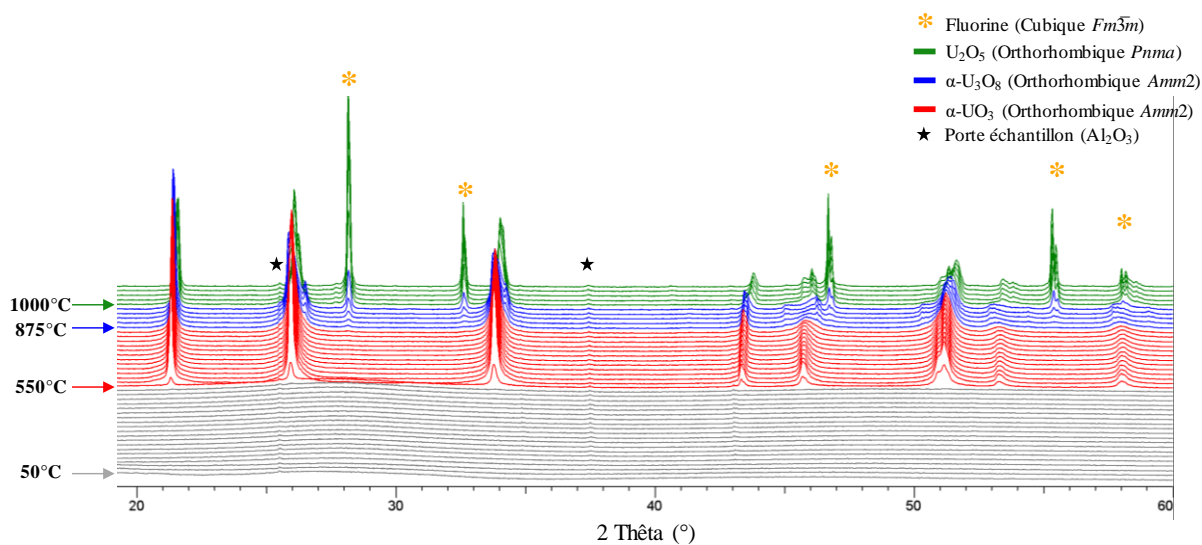


Figure 53. Diffraction des rayons X haute température d'U32R_Nd sous air

Quatre domaines de stabilité sont également détectables. Aux basses températures, entre 50 et 525°C, les diffractogrammes sont exempts de pics de diffraction. A partir de 550°C, les pics de diffraction apparaissent, ils sont caractéristiques de la phase α -UO₃ qui cristallise dans

le système orthorhombique de groupe d'espace $Amm2$ dont les paramètres affinés à 550°C $a = 4,1414(2)$ Å, $b = 6,8126(3)$ Å, $c = 3,9489(2)$ Å correspondent à ceux de la littérature¹³⁰. Cette forme cristalline demeure stable jusqu'à 850°C, température à laquelle elle se décompose en deux phases. Dans cette troisième zone qui s'étend entre 875 et 975°C, les diffractogrammes sont indexés avec le type structural α -U₃O₈ (forme basse température, de groupe d'espace orthorhombique $Amm2$ avec $a = 4,1734(7)$ Å, $b = 12,067(2)$ Å, $c = 6,766(2)$ Å à 950°C) et le type fluorine (système cubique, de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, $a = 5,5097(9)$ Å à 950°C). Contrairement à la décomposition dans le système binaire U-O, la phase α' -U₃O₈ (forme hexagonale stable à haute température) n'est pas observée. La présence de la phase α -U₃O₈ de symétrie orthorhombique est justifiée par les pics de diffraction dédoublés en $2\theta = 26$ et 34° correspondant aux indices (110) et (111) respectivement ainsi que l'absence des pics en $2\theta \sim 30$ et 40° caractéristiques de la phase type α' -U₃O₈ de symétrie hexagonale. A partir de 1000°C, les pics de diffraction caractéristiques de la phase U₂O₅ croissent (symétrie orthorhombique, groupe d'espace $Pnma$, dont les paramètres de maille affinés sont $a = 6,8662(2)$ Å, $b = 8,2881(3)$ Å, $c = 31,827(2)$ Å à 1100°C). Cette phase est en mélange avec la phase de structure fluorine dont le paramètre de maille affiné à 1100°C vaut, $a = 5,5155(6)$ Å.

La Figure 54 présente la variation du volume de maille de chaque phase cristalline suivant leurs domaines de stabilité thermique. Trois points sont remarquables : (i) la stabilité d'une phase de type α -UO₃ jusqu'à 850°C, (ii) la stabilité à haute température (875-1000°C) d'une phase de type α -U₃O₈ (forme orthorhombique, basse température) et (iii) la formation d'une phase de type fluorine dès 875°C. Ces trois extensions de stabilité indiquent la présence de néodyme en solution solide dans ces phases. Comme lors de la décomposition thermique d'U₃R₂NH₄, l'augmentation du volume de maille est relativement linéaire traduisant une dilatation des volumes élémentaires avec l'augmentation de la température. En revanche, les volumes de maille de la phase α -UO₃ semblent diminuer à partir de 650°C. Cette évolution anormale indiquerait l'expulsion des cations Nd³⁺ du réseau hôte uranium. En effet le rayon ionique du Nd³⁺ est plus gros que celui des cations uranium⁵⁵ U⁶⁺ et U⁵⁺.

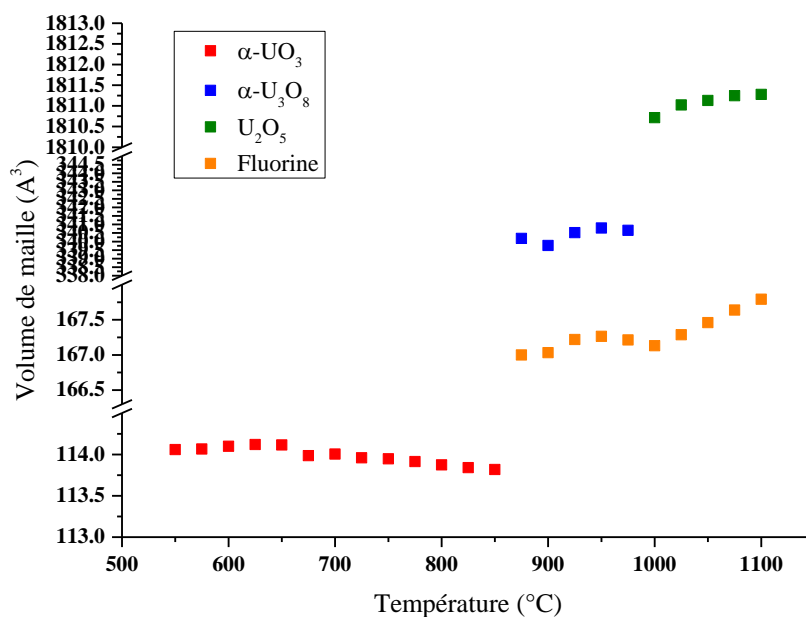


Figure 54. Evolution des volumes de mailles en fonction de la température lors de la décomposition thermique d'U32R_Nd sous air

En considérant un taux de néodyme de 26 % at. (déterminé par ICP-AES) en substitution des atomes d'uranium, et en accord avec la présence d'une seule phase cristalline, la formation d'une solution solide (étendue ou avec de l'ordre local) dès 550°C peut être envisagée. Cette phase hypothétique obtenue en considérant des ions U⁶⁺ et Nd³⁺ aurait pour formule (U_{0,74}Nd_{0,26})O_{2,61} (très proche d'une phase de type U₃O₈) et surtout déjà largement déficitaire en oxygène par rapport à une phase UO₃ classiquement attendue pour cette gamme de température. L'apparition à plus haute température d'une phase de type α -U₃O₈ serait la signature de la réduction de l'U⁶⁺ en U⁵⁺ et celle d'une phase de type fluorine d'une réduction vers l'ion U⁴⁺. Un schéma hypothétique de la décomposition thermique du sel U32R_Nd est proposé sur la Figure 55. Il consiste en :

- Cristallisation d'une solution solide (U_{1-x}Nd_x)O_{3-x} de forme α -UO₃ mais pour laquelle demeure la question de la répartition homogène ou ségrégée du néodyme. Avec un taux de néodyme d'environ 26 % at., les lacunes en oxygène conduisent à une formulation très proche de celle d'U₃O₈. Cette phase demeure stable jusqu'à 875°C.
- A 875°C, un système biphasique est observé. Il est constitué d'une phase de type α -U₃O₈, et une phase de type fluorine. Elles résultent de la décomposition de la phase (U,Nd)O_{3-x} de type α -UO₃. Au regard de l'évolution des volumes de mailles des

phases α - UO_3 et α - U_3O_8 , il semblerait que la stabilité de ces phases est également gouvernée par la teneur en Nd. Lors de la décomposition de la phase α - UO_3 , les ions Nd^{3+} se trouvent impliqués et dans la phase fluorine et dans la phase α - U_3O_8 avec sans doute des teneurs déjà significativement différentes.

- A 1100°C , la phase α - U_3O_8 est réduite en une phase de type U_2O_5 certainement dépourvue de néodyme. Cette phase est à l'équilibre avec une phase de type fluorine dont la teneur en néodyme augmente avec l'accroissement de la température.

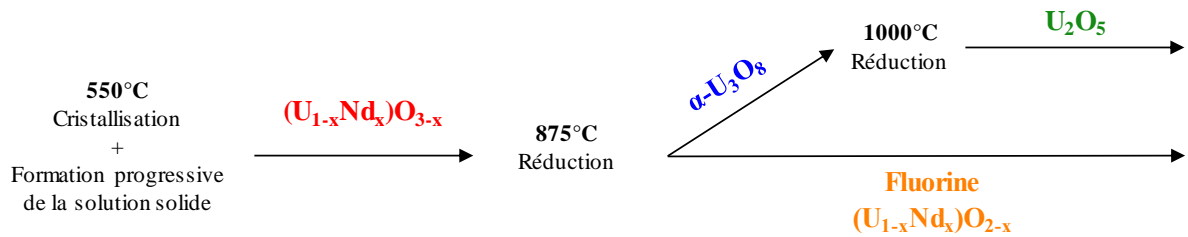


Figure 55. Schéma de décomposition thermique du sel $\text{U}_{32}\text{R}_{\text{Nd}}$ sous air

1.2.3. Décomposition thermique sous air de $\text{U}_{32}\text{R}_{\text{Ce}}$

La décomposition thermique sous air du composé $\text{U}_{32}\text{R}_{\text{Ce}}$, illustré sur la Figure 56, présente, comme observé pour les deux autres systèmes étudiés, deux domaines caractéristiques, un amorphe et un cristallisé.

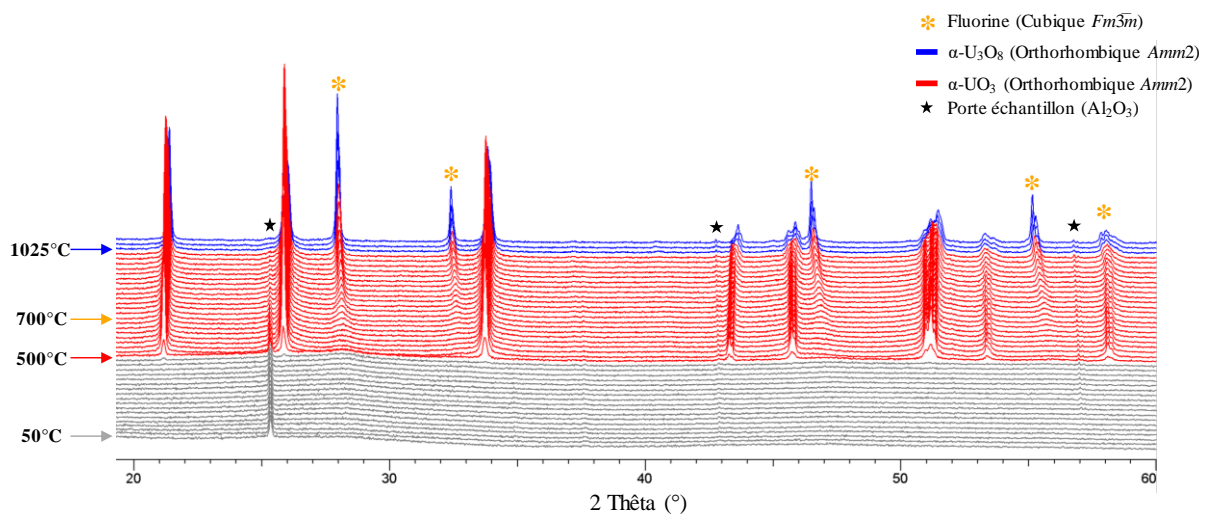


Figure 56. Diffraction des rayons X haute température d' $\text{U}_{32}\text{R}_{\text{Ce}}$ sous air

Le domaine amorphe est stable entre la température ambiante et 475°C . A 500°C , les pics de diffraction apparaissent et demeurent présents jusqu'à 1100°C . A 500°C , l'absence de

pics de diffraction vers 30 et 40° en 2θ indique que la forme haute température hexagonale α' - U_3O_8 n'est pas présente. L'absence des dédoublements des pics de diffraction en $2\theta = 26$ et 34°, laisse également présager de l'absence de la phase de type α - U_3O_8 orthorhombique de groupe d'espace *Amm2* (forme basse température) mais également celle de type β - U_3O_8 orthorhombique de groupe d'espace *Cmcm*.

L'analyse par «pattern matching» des diffractogrammes indique la présence d'une phase de type α - UO_3 (groupe d'espace orthorhombique) *Amm2* comme pour le système dopé au néodyme.

A 700°C, une phase de type fluorine apparait en mélange avec la phase déjà présente. Ce mélange de phases (avec l'intensité des pics de la phase fluorine qui augmente) est présent jusqu'à 1100°C.

En revanche, vers 1000°C, un dédoublement des pics en $2\theta = 26, 34, 46$ et 51° est observé, il indique un changement de phase vers le type α - U_3O_8 orthorhombique de groupe d'espace *Amm2*. L'affinement des paramètres de maille présenté sur la Figure 57 confirme la présence d'une phase de type α - U_3O_8 .

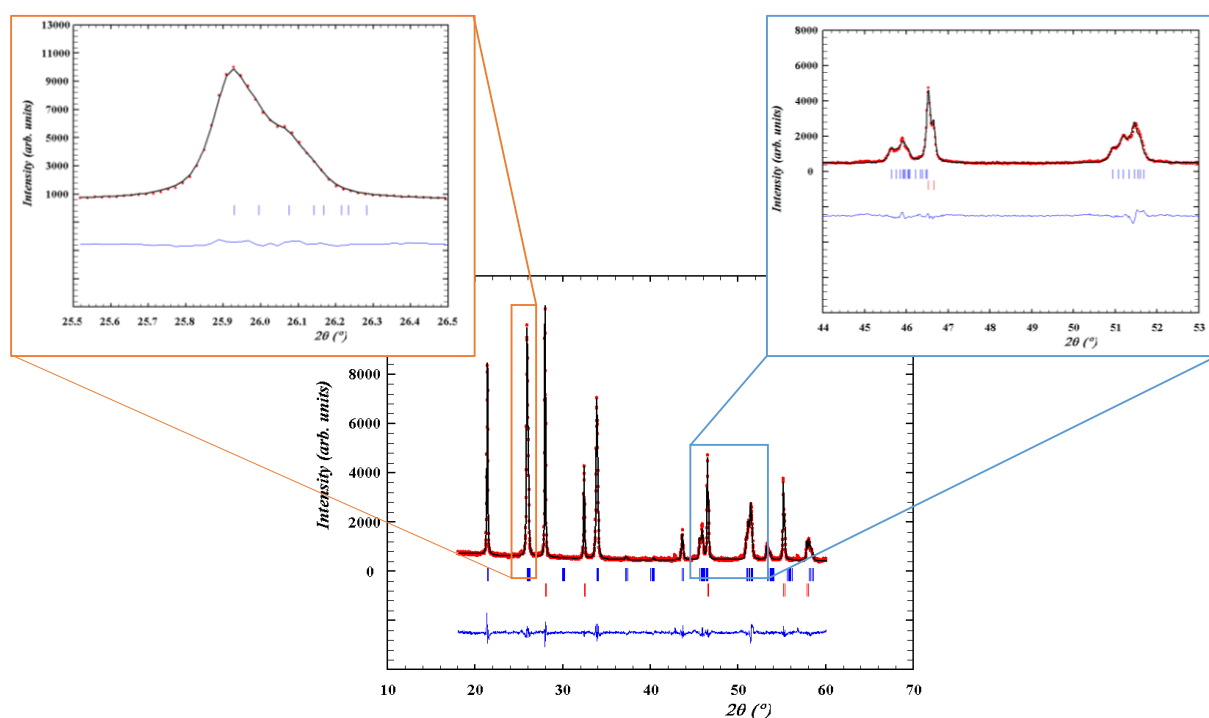


Figure 57. Affinement des paramètres de maille d' $U_{32}R_{Ce}$ à 1100°C Le diagramme X sont est en pointillé rouge, le diagramme calculé est en noir, les positions de Bragg sont en bleu pour la phase α - U_3O_8 , en rouge pour la phase de type fluorine

La Figure 58 montre l'évolution des volumes de maille en fonction de la température lors de la décomposition thermique d'U32R_Ce sous air. Le volume de maille de la phase fluorine croît de façon linéaire de 700 à 1100°C traduisant l'effet de la dilatation thermique. L'évolution du volume de maille de la phase α -UO₃ (indexée dans la maille orthorhombique) suit une évolution normale de 525 à 900°C c'est-à-dire une croissance linéaire du volume de maille traduisant l'effet de la dilatation thermique. Néanmoins, une chute du volume de maille est observée à partir de 925°C jusqu'à 1000°C traduisant une dégradation irréversible de la phase. Ce phénomène peut être l'effet de l'expulsion des ions cérium et donc de leur migration vers la phase de type fluorine. La chute du volume de maille de la phase α -UO₃ peut s'expliquer car le rayon ionique du Ce(IV) en coordinance 8 est supérieur à celui d'U(VI) (0,97 Å et 0,86 Å respectivement⁵⁵) et donc la migration du cérium vers la phase de type fluorine implique la chute du volume de maille.

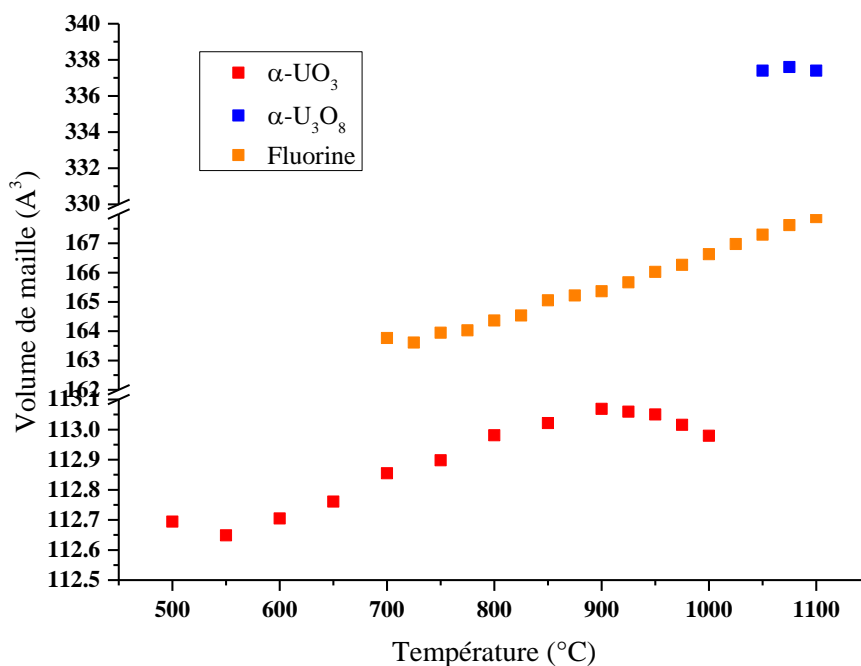


Figure 58. Evolution des volumes de mailles en fonction de la température lors de la décomposition thermique d'U32R_Ce sous air

Lors de la décomposition sous air d'U32R_Ce, une augmentation des domaines de stabilité de la phase α -UO₃ et de la phase fluorine est observée. Cela indiquerait que le cérium a priori tétravalent favoriserait les degrés d'oxydation VI et IV de l'uranium au détriment du degré V.

La Figure 59 présente le schéma de la décomposition thermique du sel U32R_Ce sous air.

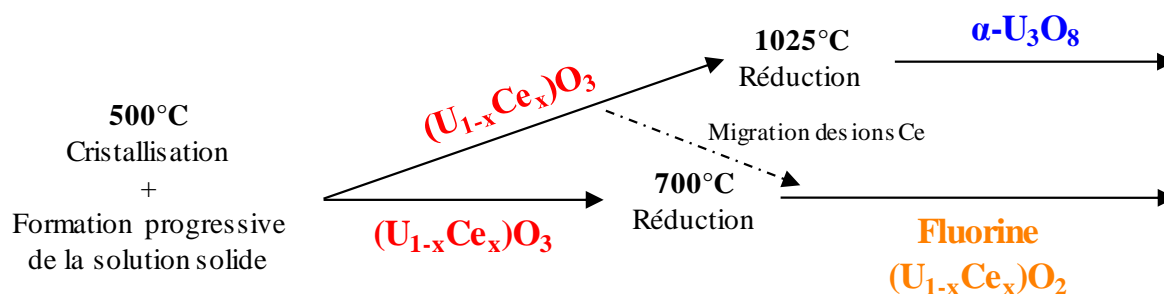


Figure 59. Schéma de la décomposition thermique du sel U32R_Ce sous air

I.2.4. Phases obtenues après refroidissement à la température ambiante

La Figure 60 présente les affinements des paramètres de maille des diagrammes U32R_NH₄, U32R_Nd et U32R_Ce après le refroidissement à la température ambiante.

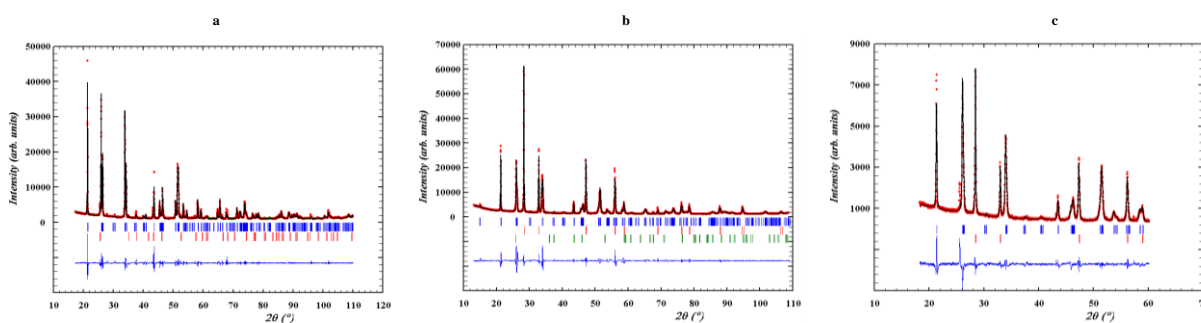


Figure 60. Affinement des paramètres de maille des poudres issues de la décomposition thermique sous air, après retour à la température ambiante d'U_{32R}_NH₄ (a), U_{32R}_Nd (b) et U_{32R}_Ce (c). Les diagrammes X sont en pointilles rouge, le diagramme calculé est en noir, les positions de Bragg sont : pour la figure a : en bleu la phase α-U₃O₈ et en vert, Al₂O₃. Pour la figure b : en bleu α-U₃O₈, en rouge la fluorine et en vert, Al₂O₃. Pour la figure c : en bleu α-U₃O₈, en rouge la fluorine

A la suite du refroidissement de la poudre traitée à partir de la phase U_{32R}_NH₄, le diagramme à température ambiante correspond à la phase α-U₃O₈. Elle s'indexe dans le groupe d'espace orthorhombique *Anm*2, avec les paramètres de maille $a = 4,1482(2)$ Å, $b = 11,9589(4)$ Å et $c = 6,7237(2)$ Å (volume = 333,5 Å³). Ces valeurs sont en accord avec les données de la littérature pour la phase α-U₃O₈⁵⁷. Cette analyse montre que la phase U₂O₅ n'est pas maintenue jusqu'à la température ambiante lors du refroidissement sous air.

De manière similaire, les diagrammes X collectés après refroidissement des poudres U_{32R}_Nd et U_{32R}_Ce s'indexent en considérant deux structures cristallines, une phase α-U₃O₈

de structure orthorhombique $Amm2$, avec les paramètres de maille $a = 4,1579(5) \text{ \AA}$, $b = 11,929(2) \text{ \AA}$ et $c = 6,7782(6) \text{ \AA}$ ($V = 336,2 \text{ \AA}^3$) pour $U32R_Nd$ et $a = 4,1559(4) \text{ \AA}$, $b = 11,8534(2) \text{ \AA}$ et $c = 6,7643(2) \text{ \AA}$ ($333,2 \text{ \AA}^3$) pour $U32R_Ce$, et une phase de type fluorine de maille cubique, de paramètre de maille $a = 5,4432(3) \text{ \AA}$ pour $U32R_Nd$ et $5,4277(4) \text{ \AA}$ pour $U32R_Ce$. La variation des volumes de maille par rapport à celles du système binaire uranium oxygène, indique la présence de néodyme au sein des structures cristallines. L'effet des lacunes en oxygène caractéristique de l'insertion d'un élément trivalent dans les structures des binaires U-O est également à considérer. La faible valeur du paramètre de maille de la structure fluorine ($5,470 \text{ \AA}$ pour UO_2 stœchiométrique) indique la présence du cérium dans la structure ou alors d'une sur-stœchiométrie.

1.2.5. Récapitulatif des phases obtenues lors des décompositions thermique sous air

Ces analyses *in-situ* montrent que le début de cristallisation se situe à une valeur de l'ordre de 550°C (550°C pour les systèmes U-O et U-Nd-O et 500°C pour le système U-Ce-O). Les échantillons ternaires montrent dès 700°C pour le système avec du cérium et 875°C , pour celui avec du néodyme, un système biphasique caractérisé par la présence d'une phase de type fluorine en équilibre avec une phase $\alpha\text{-}UO_3$. A plus haute température, cette phase $\alpha\text{-}UO_3$ se décompose en une phase $\alpha\text{-}U_3O_8$ ($T = 875$ et 1025°C pour le Nd et Ce respectivement).

L'ajout d'éléments terres-rares (néodyme et cérium) stabilise la phase fluorine qui n'est pas observée dans le cas de la décomposition des binaires U-O et cela même pour la plus haute température mesurée lors de notre étude.

Le Tableau 15 regroupe les domaines de stabilité des phases cristallines lors de la décomposition thermique sous air des poudres $U32R_NH_4$, $U32R_Nd$ et $U32R_Ce$.

Tableau 15. Domaines de stabilité des phases cristallines lors de la décomposition thermique sous air des poudres U32R_NH₄, U32R_Nd et U32R_Ce

U32R_NH ₄		U32R_Nd		U32R_Ce	
Température de stabilité	Structure cristalline	Température de stabilité	Structure cristalline	Température de stabilité	Structure cristalline
25-525°C	Amorphe	50-525°C	Amorphe	50-475°C	Amorphe
550-575°C	α -UO ₃ (Amm2)	550-850°C	α -UO ₃ (Amm2)	500-1000°C	α -UO ₃ (Amm2)
600-850°C	α' -U ₃ O ₈ (P6̄2m)	875-975°C	α -U ₃ O ₈ (Amm2) + Fluorine (Fm3̄m)	700-1000°C	α -UO ₃ (Amm2) + Fluorine (Fm3̄m)
875-1100°C	U ₂ O ₅ (Pnma)	1000-1100°C	U ₂ O ₅ (Pnma) + Fluorine (Fm3̄m)	1025-1100°C	α -U ₃ O ₈ (Amm2) + Fluorine (Fm3̄m)

II- Décomposition thermique sous atmosphère inerte : influence de la pression partielle en oxygène

Cette partie traite l'étude de la décomposition thermique d'U32R_NH₄, U32R_Nd et U32R_Ce sous flux inerte Ar ou N₂ par des techniques opérando, c'est-à-dire par diffraction des rayons X en température ainsi que par analyses thermiques. Les produits utilisés sont issus des lots identiques à ceux utilisés lors des études en température sous air, c'est-à-dire, avec un taux d'insertion en néodyme et cérium de l'ordre de 26 % atomique.

II.1. Analyses thermiques

Les analyses ATG/ATD ont été réalisées sous flux d'argon (5 L/h) avec une rampe de montée en température de 5°C/min.

II.1.1. Analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse

La Figure 61 présente les ATG-MS d'U32R_NH₄, U32R_Nd, U32R_Ce et (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O sous flux d'argon. Comme sous air, (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O a été utilisé comme référence, et les résultats obtenus coïncident avec ceux décrits par Kovacs *et al*¹³⁹, c'est-à-dire, la perte totale des espèces azotées à 350°C, avec trois pertes successives (150, 200 et 300°C).

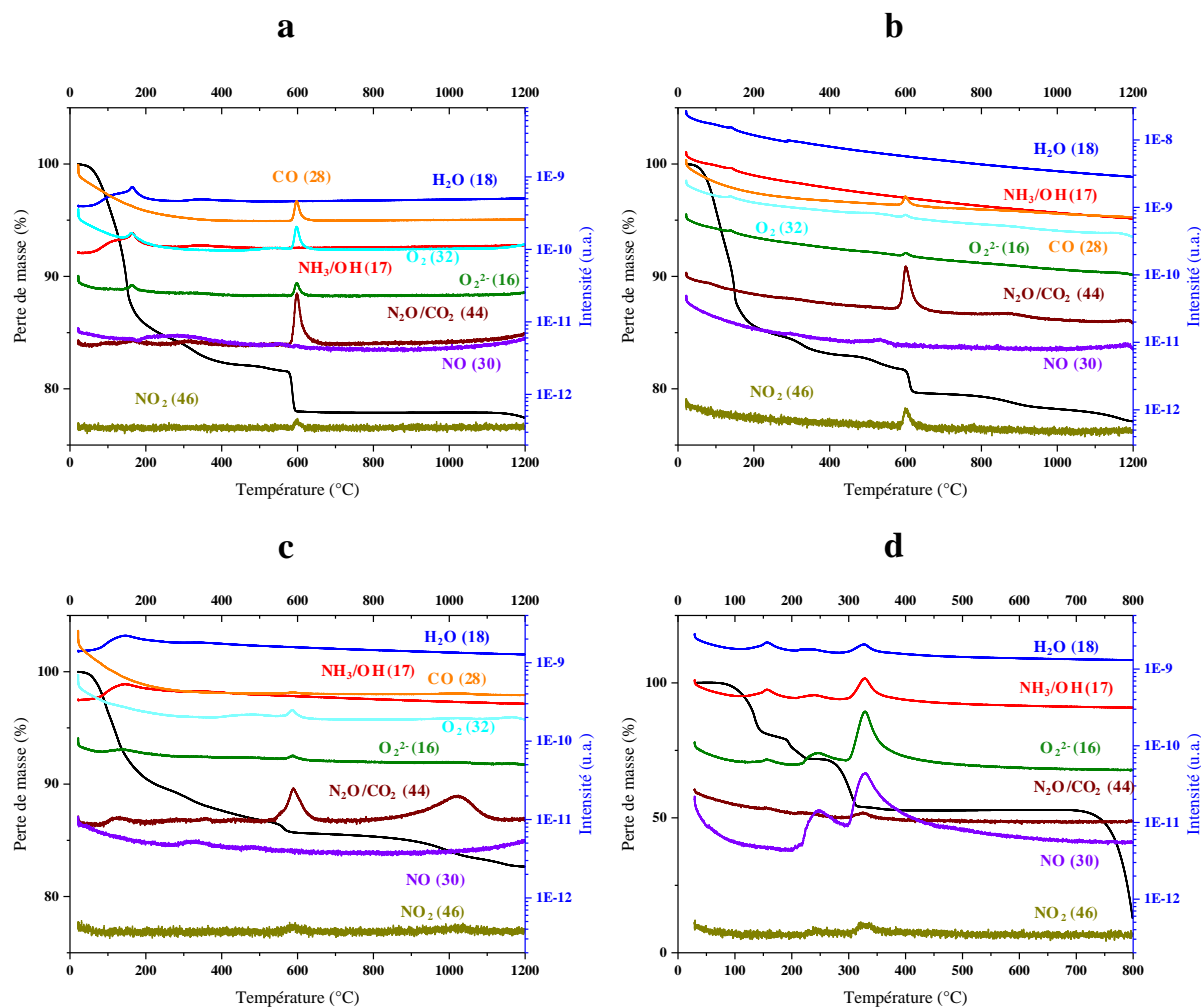


Figure 61. ATG-MS sous argon d'U32R_NH₄ (a), U32R_Nd (b), U32R_Ce (c) et (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O (d)

Les résultats des mesures ATG-MS sous argon viennent renforcer et compléter ceux obtenus sous air en particulier pour la détection des ions oxygène $m/z = 16$ et $m/z = 32$. Pour les composés U32R_NH₄, U32R_Nd et U32R_Ce (Figure 61.a, b et c) le départ des molécules d'eau, hydroxyde à 90 et 170°C s'accompagne de celui des peroxydes à 170°C. Les signaux témoignant le départ d'espèces azotées comme le N₂O (44) et NO (30) sont visibles vers 330°C

et se poursuivent également jusqu'à 500°C sous argon. Ces mesures confirment le départ de l'ensemble des espèces volatiles pour des températures inférieures à 500°C.

II.1.2. Analyses thermogravimétriques et différentielles

L'identification des différentes phases issues de la décomposition thermique des composés U32R_NH₄, U32R_Nd et U32R_Ce sous atmosphère inerte a été complétée par des analyses ATG/ATD réalisées avec une vitesse de chauffage de 5°C/min sous flux d'argon (5 L/h) (Figure 62).

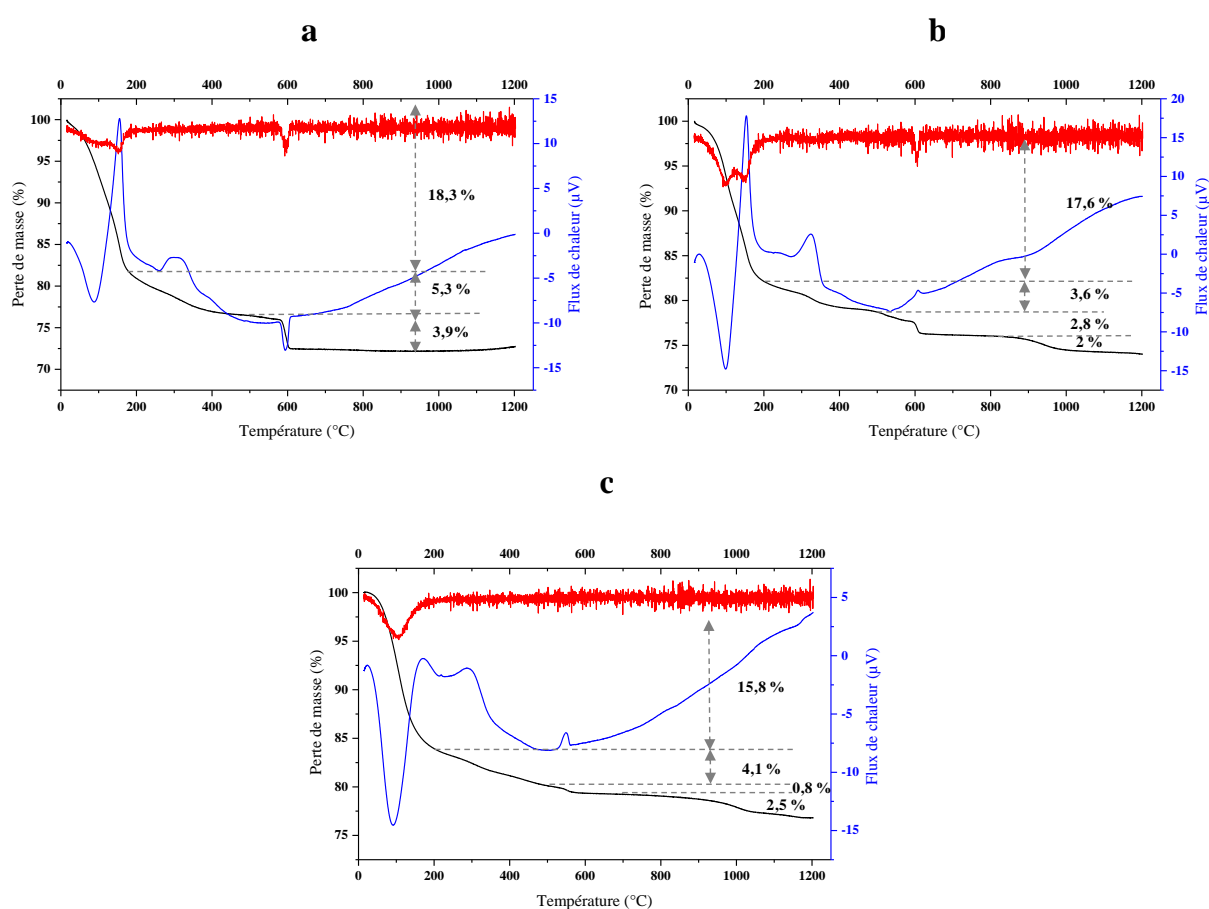


Figure 62. ATG/ATD d'U32R_NH₄ (a), U32R_Nd (b) et U32R_Ce (c) sous argon. La courbe ATG correspond à la courbe noire, sa dérivée est la courbe rouge et le signal ATD correspond à la courbe en bleue

L'allure des courbes ATG/ATD enregistrées sous argon est très similaire à celle des courbes collectées sous air. Le premier endotherme observé pour la décomposition thermique d'U32R_NH₄ (Figure 62.a) à 90°C correspond à la perte des molécules d'eau d'hydratation, suivie de la décomposition des peroxydes et hydroxydes matérialisée par l'exotherme à 170°C.

Ces deux phénomènes correspondent à une seule perte de masse de 18,3 %. Le second exotherme (pic large) vers 330°C signale la perte des ions ammonium ainsi que l'élimination des molécules d'eau résiduelles. La perte de masse associée, est progressive de 170 à environ 550°C et de l'ordre de 5,3 %. Le changement de la ligne de base vers 550°C, indiquerait la cristallisation d'une phase. L'endotherme visible à 600°C correspond à la réduction d' α -UO₃ en U₃O₈, il est accompagné d'une perte de masse de 3,9 %. Après 600°C, bien que la courbe ATD montre des inflexions successives, vers 850°C et 1025°C, plus d'accident thermique net ni perte de masse ne sont clairement détectables.

Le pic endothermique (90°C) et exothermique (170°C) entraînant une perte de masse de 17,6 % lors de la décomposition thermique d'U32R_Nd (Figure 62.b) correspondent respectivement à la perte des molécules d'eau, puis aux départs des hydroxydes et peroxydes. Le deuxième pic exothermique à 330°C (-3,6 %) traduit la perte des ions ammonium et la perte des espèces volatiles encore présentes. Le changement de la ligne de base à 550°C correspondrait à la cristallisation de la phase α -UO₃, il est suivi d'un pic exothermique à 600°C traduisant une réorganisation structurale suite à la cristallisation. La perte de masse associée est de 2,8 %. Comme sous air, elle peut être expliquée par le départ d'oxygène du réseau UO₃ à la suite de la formation de la solution solide entre l'uranium et le néodyme. Un plateau est observé jusqu'à 800°C environ, indiquant la stabilité thermodynamique d'une phase. Une diminution progressive est visible de 800 à 1100°C, elle correspond à une perte de 2 % suggérant la réduction d'une phase.

La Figure 62.c présente les résultats ATG-ATD du composé U32R_Ce. La perte de masse des espèces volatiles avant 500°C est de 19,9 %. Elle correspond à la perte des molécules d'eau (pic endothermique à 90°C), puis la décomposition des peroxydes et le départ des hydroxydes sont matérialisés par le pic exothermique à 170°C. Le pic exothermique vers 300°C correspond au départ des ions ammonium qui s'achève vers 500°C. La cristallisation indiquée par le changement de la ligne de base se produit simultanément vers 500°C. Entre 550 et 600°C, un pic exothermique est présent avec une perte de masse de 0,8 %. Cet accident thermique est assimilé à la formation de la solution solide. Une perte de masse progressive de 700 à 1100°C de 2,5 % traduit la réduction d'une phase dans ce domaine de température.

II.2. Diffraction des rayons X haute température

Les échantillons ont été placés dans un porte-échantillon en alumine. Les conditions expérimentales sont un flux d'azote de 5 L/h, avec une montée en température entre chaque enregistrement de 5°C/min. Les diffractogrammes sont enregistrés tous les 25°C (de 50°C à 1100°C) entre 5 et 60° en 2 θ avec un pas de 0,02° pour un temps de comptage de 0,5 s.

II.2.1. Décomposition thermique d' U_3O_8

La décomposition thermique sous atmosphère inerte du composé U_3O_8 , illustrée sur la Figure 63, présente quatre domaines caractéristiques. Pour les basses températures, entre la température ambiante et 525°C, les diffractogrammes sont exempts de raies de diffraction. A partir de 550°C, les pics de diffraction apparaissent, ils correspondent à ceux de la phase α - U_3O_8 qui cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique $Amm2$, avec les paramètres de maille affinés $a = 4,149(1)$ Å, $b = 6,809(2)$ Å et $c = 3,957(1)$ Å, à 550°C. Pour la zone de températures comprises entre 600 et 1050°C, les diffractogrammes sont indexés sur la base d'une structure de type α' - U_3O_8 (système hexagonal, groupe d'espace $P\bar{6}2m$, avec les paramètres de maille affinés $a = 6,831(2)$ Å et $c = 4,137(9)$ Å à 600°C). A partir de 950°C, une seconde phase de type fluorine apparaît en mélange avec α' - U_3O_8 . Ce système biphasique perdure jusqu'à 1050°C. A 1075°C, une seule phase de type fluorine est présente. Cette phase fluorine cristallise dans un système cubique de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ avec le paramètre de maille, $a = 5,5214(2)$ Å à 1100°C. De 950 à 1100°C, les pics de la phase fluorine se décalent légèrement vers les petits angles indiquant une augmentation du paramètre de maille.

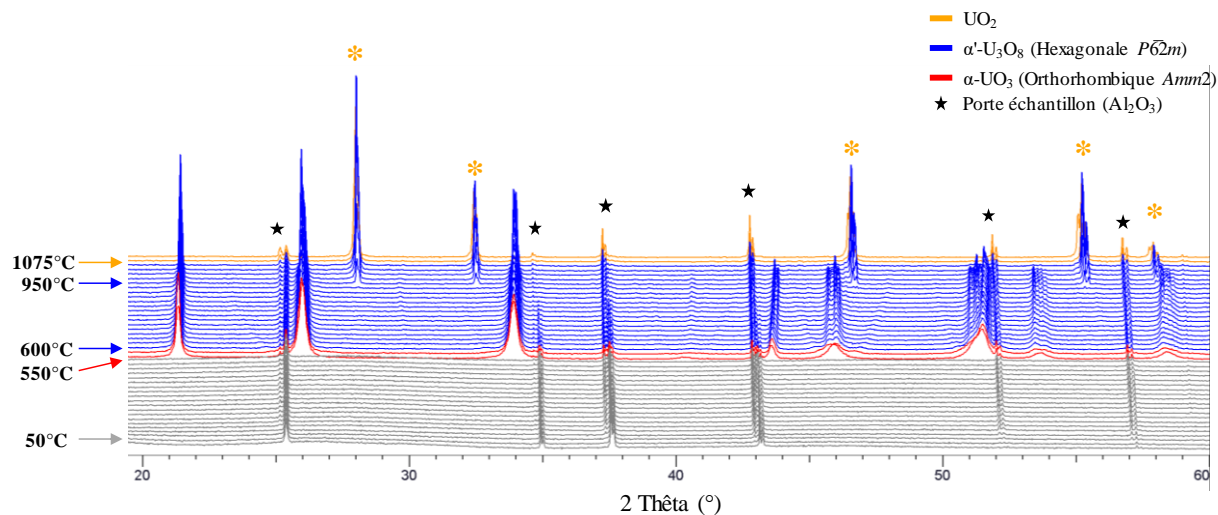


Figure 63. Diffraction des rayons X haute température d' $U_{32}R_{NH_4}$ sous azote

La Figure 64 présente la variation des volumes de maille des phases α - UO_3 , α' - U_3O_8 et de la phase de type fluorine. L'augmentation constante du volume traduit l'effet de la dilatation thermique et l'absence d'anomalies traduit une évolution continue de la réduction des ions uranium à partir de 600°C.

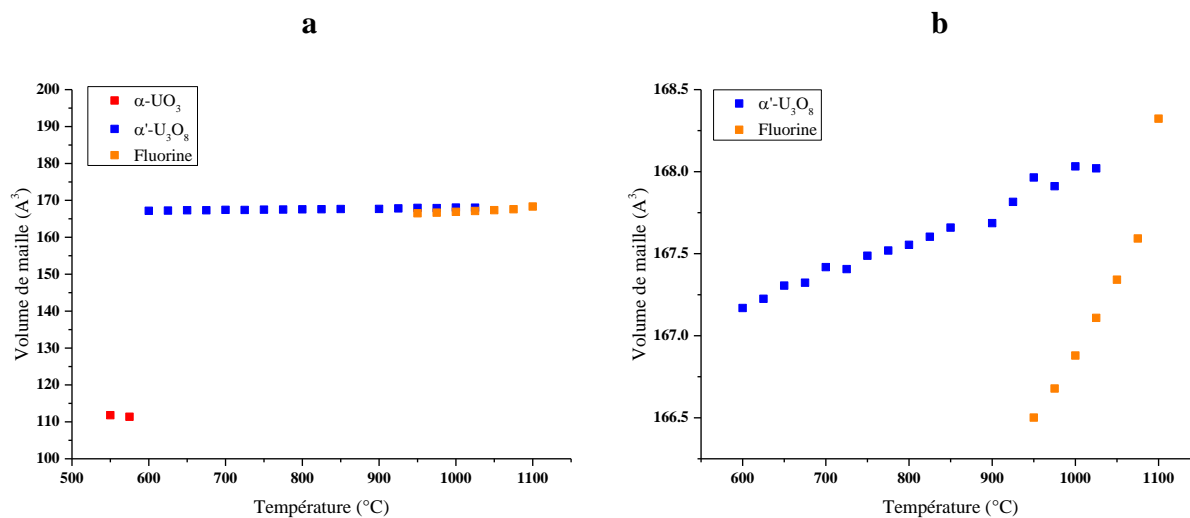


Figure 64. Evolution des volumes de maille lors de la décomposition thermique d' $U_{32}R_{NH_4}$ sous azote (a) et zoom (b)

Pour cet échantillon binaire, une faible pression partielle en oxygène, implique la croissance d'un système biphasique à 950°C, avec la stabilisation d'une phase de type fluorine non observée lors des traitements sous air. A noter que la phase U_2O_5 n'est plus observée.

II.1.2. Décomposition thermique de U32R_Nd

La décomposition thermique sous atmosphère inerte du composé U32R_Nd, illustrée sur la Figure 65, présente trois domaines caractéristiques. Pour les basses températures, entre 50 et 550°C, les diffractogrammes sont caractéristiques d'une phase amorphe. A partir de 575°C, les pics de diffraction apparaissent, ils correspondent à ceux de la phase α -UO₃ qui cristallise dans le système orthorhombique, de groupe d'espace *Amm2*, avec les paramètres de maille affinés $a = 4,174(1)$ Å, $b = 6,861(2)$ Å, $c = 3,963(1)$ Å, à 575°C. A partir de 725°C, un système biphasique apparaît avec la croissance des pics d'une phase de type fluorine. Ce système biphasique perdure jusqu'à 1050°C. A partir de 1075°C, seule une phase de type fluorine est présente jusqu'à la température de 1100°C avec un paramètre de maille $a = 5,5181(2)$ Å à la température de 1100°C.

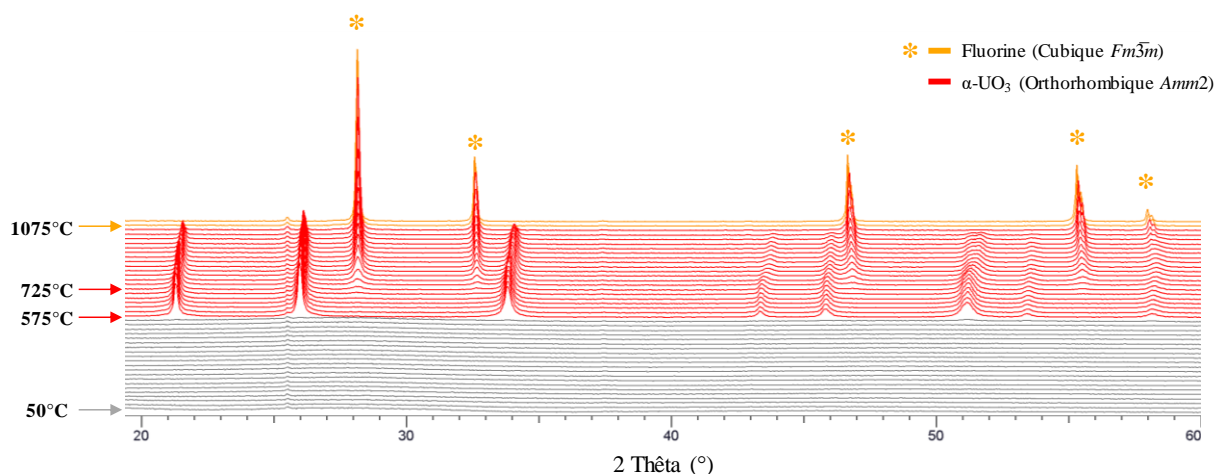


Figure 65. Diffraction des rayons X haute température d'U32R_Nd sous azote

A partir de 725°C, lorsque la phase de type fluorine croît, les raies de la phase α -UO₃ s'élargissent. Néanmoins, cet élargissement n'est pas la décomposition de α -UO₃ en α -U₃O₈ et une phase de type fluorine. La Figure 66 présente les affinements des paramètres de maille à 750°C, indexés dans une structure α -UO₃ (orthorhombique de groupe d'espace *Amm2*) et α -U₃O₈ (orthorhombique de groupe d'espace *Amm2*). Les affinements montrent que le diagramme de diffraction s'indexe mieux dans la phase α -UO₃ (Tableau 16). En revanche, la croissance de la phase de type fluorine se traduit par une perte de masse sur la courbe ATG.

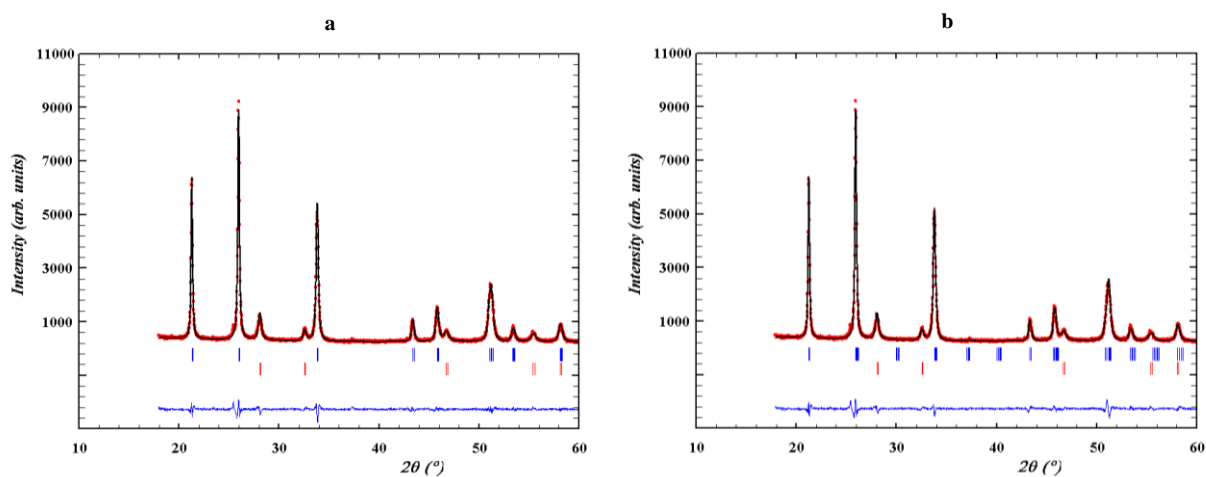


Figure 66. Affinement des paramètres de maille d' $U_{32}R_{Nd}$ à $750^{\circ}C$ indexé dans une phase de type $\alpha-UO_3$ ($Amm2$) (a) et de type $\alpha-U_3O_8$ ($Amm2$) (b). Les diagrammes X sont en pointilles rouge, le diagramme calculé est en noir, les positions de Bragg sont en bleu ($Amm2$) et en rouge pour la phase de type fluorine

Tableau 16. Résultats des affinements des paramètres de mailles dans deux phases lors de l'affinement du diagramme X obtenu lors de la calcination d' $U_{32}R_{Nd}$ sous argon à $750^{\circ}C$

Groupe d'espace	$\alpha-UO_3$ $Amm2$	$\alpha-U_3O_8$ $Amm2$
GOF	2,16	2,52
R_p	4,84	5,25
w R_p	6,35	6,85

La Figure 67 présente l'évolution du volume de maille de $\alpha-UO_3$ (orthorhombique de groupe d'espace $Amm2$) ainsi que celui de la phase de type fluorine (cubique de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) en fonction de la température. L'augmentation linéaire du volume de maille de la phase fluorine traduit l'effet de la dilatation thermique. En revanche pour la phase $\alpha-UO_3$, dans la zone de 575 à $1050^{\circ}C$, une décroissance du volume de maille est observée, avec une chute marquée à partir de $725^{\circ}C$. Cette diminution coïncide avec l'apparition de la phase de type fluorine. Cette diminution de volume indique des changements autres que l'effet de la chaleur sur le réseau cristallin. Cette diminution peut être expliquée par l'expulsion (ségrégation) des ions néodyme de la structure et leur migration dans la phase de type fluorine.

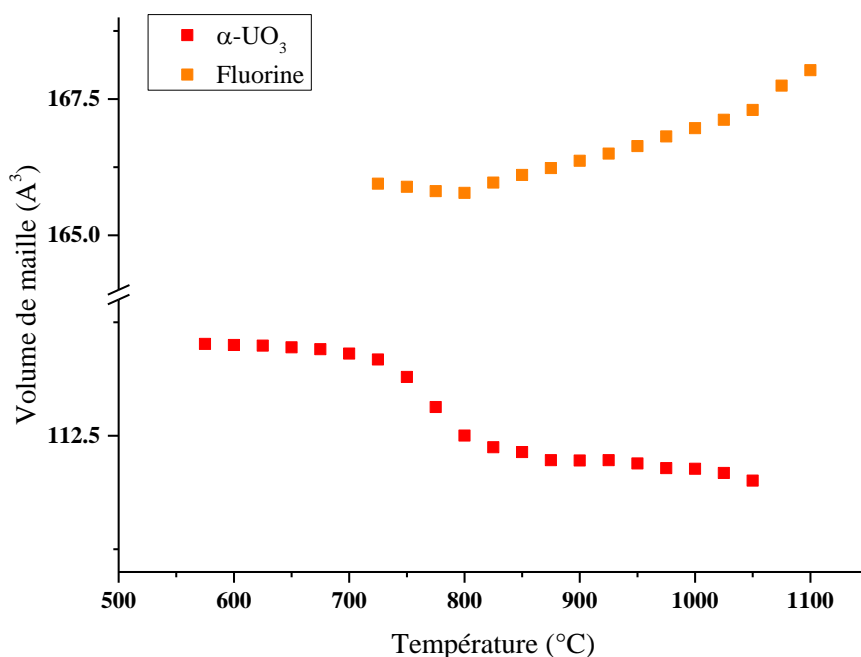


Figure 67. Evolution du volume de maille en fonction de la température lors de la décomposition thermique sous azote d'U32R_Nd

II.1.3. Décomposition thermique de U32R_Ce

La décomposition thermique sous atmosphère inerte du composé U32R_Ce, illustré sur la Figure 68, présente trois domaines caractéristiques. Pour les basses températures, entre 50 et 475°C, les diffractogrammes sont exempts de raies de diffraction. A partir de 500°C, des pics de diffraction apparaissent, ils correspondent à la phase α -UO₃ (orthorhombique de groupe d'espace *Amm*2). A partir de 700°C, une seconde phase de type fluorine apparaît en mélange avec α -UO₃. Ce système biphasique perdure jusqu'à 1025°C. A partir de 1050°C, seule la phase de type fluorine est présente, avec un paramètre de maille affiné, $a = 5,5289(7)$ Å à 1100°C. Comme pour le système avec le néodyme, l'élargissement des raies de la phase α -UO₃ à partir de 700°C, qui correspond à la croissance de la phase de type fluorine, ne correspond pas à la transformation de la phase α -UO₃ en α -U₃O₈ mais plutôt à une perte de sa cristallinité (élargissement des raies).

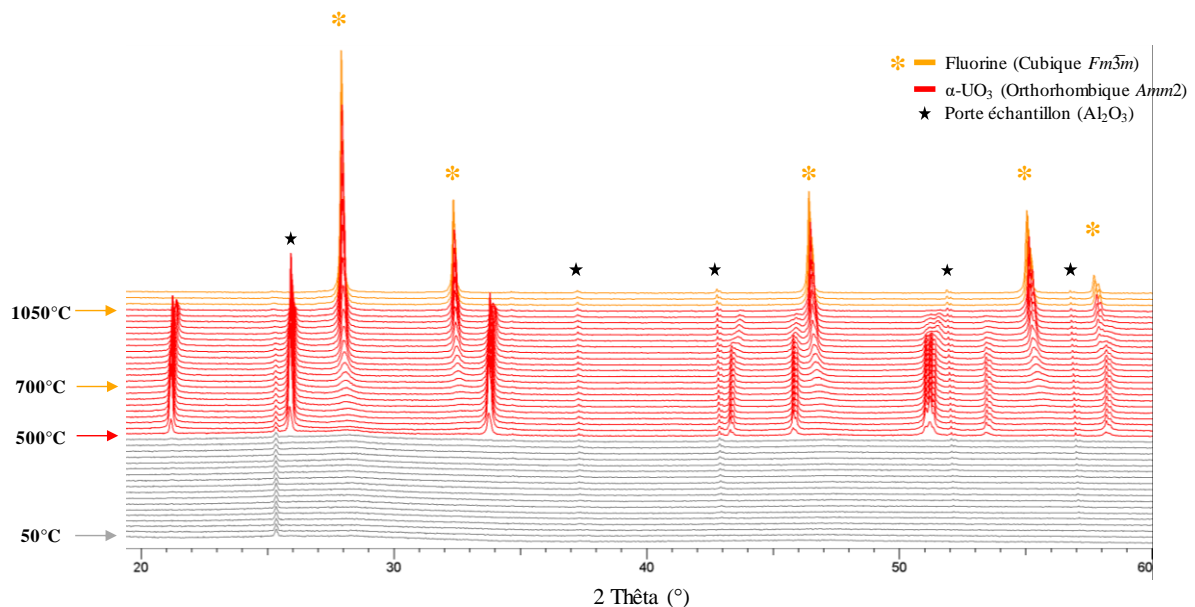


Figure 68. Diffraction des rayons X haute température d'U32R_Ce sous azote

La Figure 69 présente la variation des volumes de maille en fonction de la température d' α -UO₃ ainsi que celle de la phase de type fluorine lors de la décomposition thermique sous azote du peroxyde d'uranyle dopé au cérium.

Le volume de maille de la phase fluorine croît de façon linéaire dès 700°C jusqu'à 1100°C, traduisant l'effet de la dilatation thermique sur la poudre lors d'une montée en température.

Les volumes de maille de la phase indexée dans une maille orthorhombique de groupe d'espace *Amm2* croissent comme attendu de 525 à 825°C, montrant l'unique effet de la dilatation thermique. Toutefois, une décroissance du volume de maille est observée de 850°C à 1025°C. Cette température correspond au début des chutes d'intensités des raies de diffraction de la phase en mélange avec celle de type fluorine. Comme pour le système dopé avec du néodyme, la décroissance du volume de maille est assimilée à la migration du cérium de la phase α -UO₃ vers la phase de type fluorine. L'élargissement des raies est imputé à la perte de cristallinité de cette phase α -UO₃.

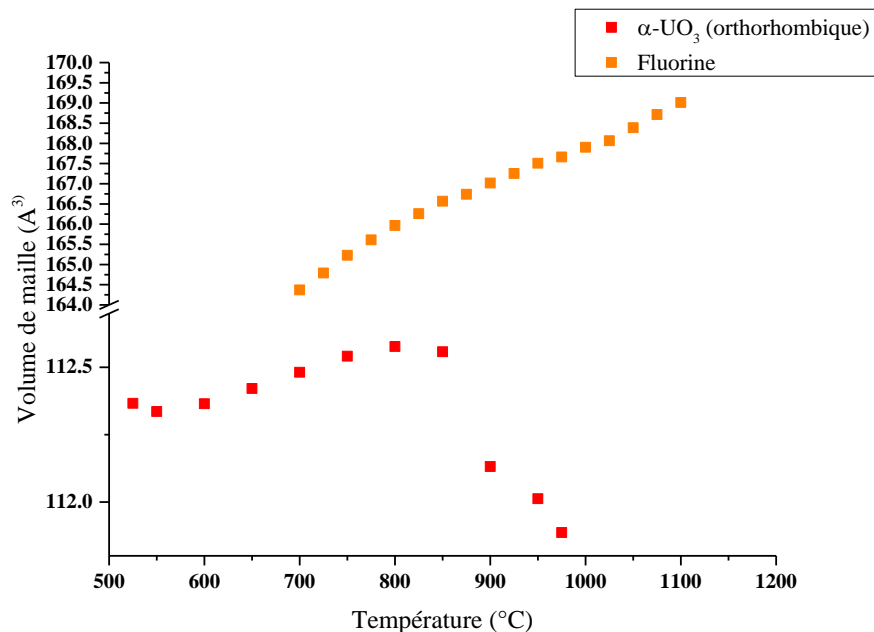


Figure 69. Evolution du volume de maille en fonction de la température lors de la décomposition thermique d'U32R_Ce sous azote

II.1.4. Phases obtenues après refroidissement à la température ambiante

La Figure 70 présente les résultats des affinements des paramètres de maille des poudres issues de la décomposition thermique sous azote après refroidissement à la température ambiante. Les trois diagrammes de diffractions X indiquent la présence d'une seule phase de type fluorine. Les pics supplémentaires sur la Figure 70.a et c correspondent aux pics de diffraction du support en alumine.

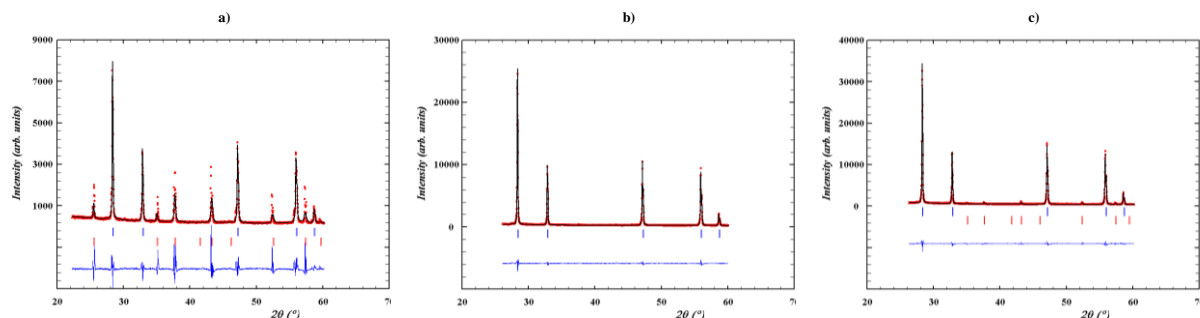


Figure 70. Affinement des paramètres de maille des poudres issues de la décomposition thermique sous azote, après refroidissement à la température ambiante d'U32R_NH₄ (a), U32R_Nd (b) et U32R_Ce (c). Les diagrammes X sont en pointilles rouge, le diagramme calculé est en noir, les positions de Bragg pour la phase de type fluorine sont en bleu, les positions de Bragg en rouge sont celles correspondant au porte échantillon en alumine Al₂O₃

Les valeurs des paramètres de maille des oxydes sont présentées dans le Tableau 17. Le paramètre de maille du dioxyde d'uranium ($a = 5,4452(6) \text{ \AA}$) indique qu'il est légèrement surstoechiométrique (UO_2 stœchiométrique : $a = 5,470 \text{ \AA}$). Les valeurs des oxydes mixtes ($a = 5,4464(1) \text{ \AA}$ et $a = 5,4535(1) \text{ \AA}$) indiquent bien la présence du néodyme et du cérium au sein de la structure fluorine témoignant l'effet des lacunes en oxygène (caractéristique lors de l'insertion d'un élément trivalent dans une structure fluorine) ainsi que l'effet de la taille des cations.

Tableau 17. Paramètres de maille de la phase fluorine des oxydes résultant de la calcination à 1100°C sous azote

UO_2 Ex-U32R_NH ₄	$(\text{Nd}_{0,26}\text{U}_{0,74})\text{O}_{2-x}$ Ex-U32R_Nd	$(\text{Ce}_{0,26}\text{U}_{0,74})\text{O}_2$ Ex-U32R_Ce
$a = 5,4452(6) \text{ \AA}$	$a = 5,4464(1) \text{ \AA}$	$a = 5,4535(1) \text{ \AA}$

II.1.5. Récapitulatif des phases obtenues lors de la décomposition thermique sous atmosphère inerte

Le Tableau 18 rassemble les domaines de stabilité des phases formées lors de la décomposition thermique sous flux d'azote.

Une faible pression partielle en oxygène ne modifie pas les mécanismes de dégradation des peroxy-hydroxydes d'uranyle (les départs des espèces volatiles demeurent dans les mêmes gammes de températures) ainsi que la température de début de cristallisation et cela quelle que soit la composition initiale du produit. Un oxyde binaire ou ternaire adoptant le type structural $\alpha\text{-UO}_3$ (groupe d'espace orthorhombique $Amm2$) débute la cristallisation vers 550°C . Pour le système binaire uranium-oxygène, lorsque la température augmente, le type structural $\alpha'\text{-U}_3\text{O}_8$ est observé puis le type fluorine. La réduction sous atmosphère inerte induit une stabilisation de la phase fluorine qui apparaît pour de plus basses températures que lors du traitement sous air.

Avec la présence de néodyme ou de cérium, la phase $\alpha\text{-UO}_3$ est stabilisée et la phase $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ n'est pas visible. A haute température (1075°C), une phase unique de type fluorine est présente.

Tableau 18. Domaines de stabilités des phases cristallines lors de la décomposition thermique sous azote des poudres U32R_NH4, U32R_Nd et U32R_Ce

U32R_NH4		U32R_Nd		U32R_Ce	
Température de stabilité	Structure cristalline	Température de stabilité	Structure cristalline	Température de stabilité	Structure cristalline
25-525°C	Amorphe	50-550°C	Amorphe	50-475°C	Amorphe
550-575°C	α -UO ₃ (Amm2)	575-1050°C	α -UO ₃ (Amm2)	500-1025	α -UO ₃ (Amm2)
600-1050°C	α' -U ₃ O ₈ (P6 $\bar{2}$ m)	725-1100°C	Fluorine (Fm $\bar{3}$ m)	700-1100°C	Fluorine (Fm $\bar{3}$ m)
950-1100°C	Fluorine (Fm $\bar{3}$ m)				

III- Décomposition thermique sous atmosphère réductrice

Cette partie traite l'étude de la décomposition thermique d'U32R_NH4, U32R_Nd et U32R_Ce sous atmosphère réductrice. Pour cela, des analyses par diffraction des rayons X haute température ainsi que des ATG-ATD ont été réalisées. Le composé est placé sous un flux d'azote hydrogéné (2 %) de 5 L/h, avec une montée en température entre chaque enregistrement de 5°C/min. Un diffractogramme est réalisé tous les 25°C (des analyses ont également été réalisées tous les 5°C), (de 50 à 800°C) avec un pas de 0,02° entre 5 et 60°. Les analyses ATG/ATD ont été réalisées sous flux d'argon hydrogéné (2 %) (5 L/h) avec une rampe de montée en température de 5°C/min. Les produits utilisés sont issus des lots identiques à ceux utilisés lors des études en température sous air et sous gaz neutre, c'est-à-dire, un taux d'insertion en néodyme et cérium de l'ordre de 26 % atomique.

III.1. Décomposition thermique d'U32R_NH4

III.1.1. Diffraction des rayons X haute température

Les mesures effectuées sous atmosphère réductrice (Figure 71) montrent que le produit demeure amorphe de la température ambiante à 480°C. La cristallisation débute à 485°C. Les raies de diffraction s'indexent avec une structure type α -UO₃ (qui cristallise dans le groupe

d'espace orthorhombique $Amm2$) avec les paramètres de mailles affinés, $a = 4,1280(2)$ Å, $b = 6,8491(3)$ Å $c = 3,912(2)$ Å à 490°C. Dès 500°C, les pics d'une phase de type fluorine apparaissent. A 520°C, les diagrammes DRX montrent la présence d'une seule phase de type fluorine (système cubique, groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ de paramètre de maille, $a = 5,494(8)$ Å à 600°C).

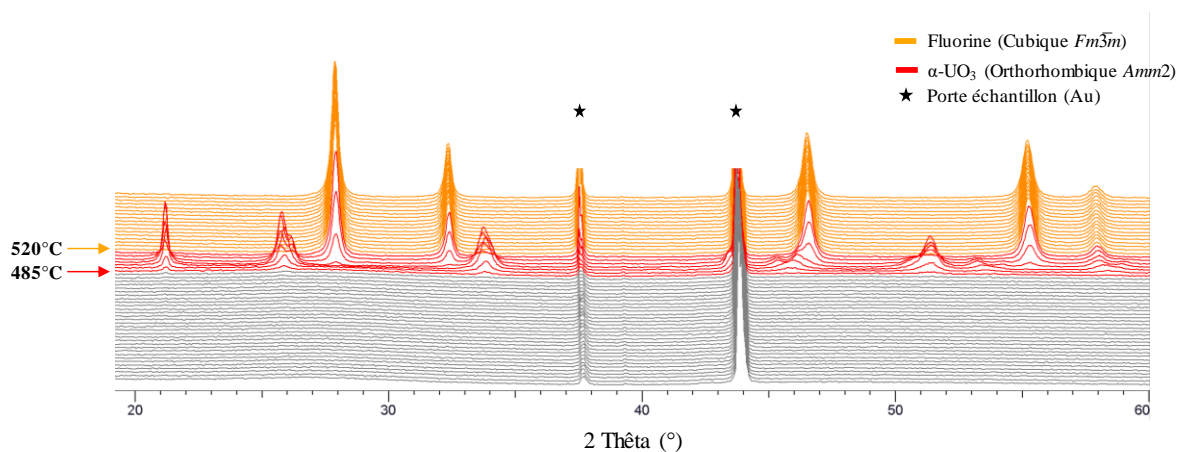


Figure 71. Diffraction des rayons X haute température d'U32R_NH4 sous N2/H2(2 %)

Après affinement des paramètres de maille lors de la décomposition thermique d'U32R_NH4 sous atmosphère réductrice, la croissance du volume de maille de 500 à 600°C, suggère une évolution de la poudre uniquement due à l'effet de la dilatation thermique (Figure 72.a).

Fahey *et al*¹⁴⁴ ont reporté des données expérimentales des coefficients de dilatation thermique de dioxydes d'actinides (du thorium au berkélium). D'après ces données, l'évolution avec la température des paramètres de mailles des dioxydes d'actinides peut être décrite par un polynôme du deuxième ou du troisième degré. Martin¹⁴⁵ décrit la dilatation thermique du composé UO₂ par deux équations (1) et (2) reportées ci-dessous, respectivement pour des domaines de températures compris entre 273 à 923 K d'une part, et de 923 à 3120 K d'autre part :

$$a = a_{273\text{ K}} (9,9734 \cdot 10^{-1} + 9,802 \cdot 10^{-6} \times T - 2,705 \cdot 10^{-10} \times T^2 + 4,391 \cdot 10^{-13} \times T^3) \quad (1)$$

$$a = a_{273\text{ K}} (9,9672 \cdot 10^{-1} + 1,179 \cdot 10^{-5} \times T - 2,429 \cdot 10^{-9} \times T^2 + 1,219 \cdot 10^{-12} \times T^3) \quad (2)$$

La Figure 72 présente les paramètres de mailles d'UO₂ selon les équations polynomiales proposés par Martin (par simplicité de comparaison, les températures ont été converties en

degrés Celsius), avec ceux déterminés lors des affinements des diagrammes X en température obtenus sous azote hydrogéné. A 600°C, un écart de 0,15 % sépare la valeur du paramètre de maille suggérant des valeurs cohérentes (coefficient directeur de la droite similaire).

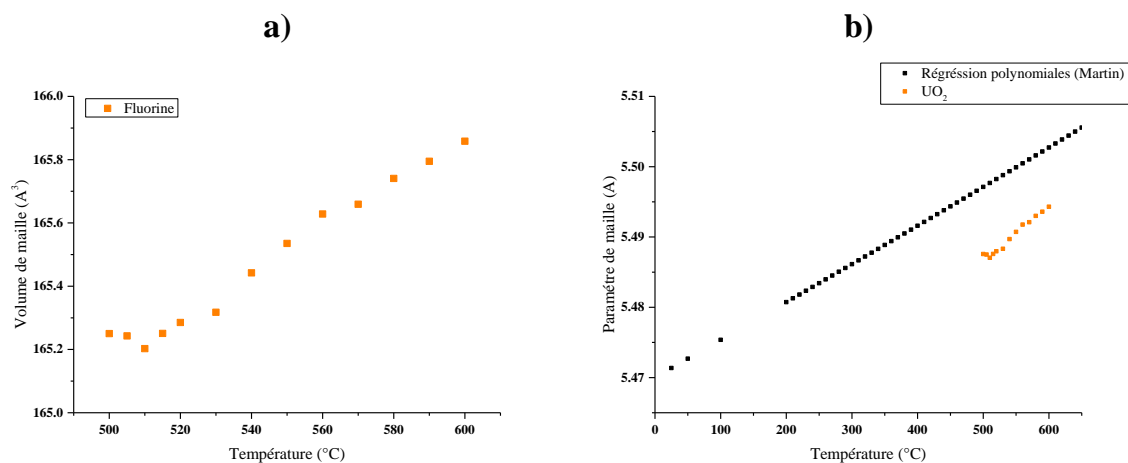


Figure 72. Evolution du volume de maille d'UO₂ en fonction de la température (a) et évolution du paramètre de maille en fonction de la température d'UO₂ lors de la décomposition thermique sous atmosphère réductrice (orange) comparé à ceux déterminés par Martin (noir) (b)

III.1.2. ATG-ATD

La Figure 73 présente les analyses ATG-ATD du peroxy-hydroxyde U32R_NH₄ sous argon hydrogène 2 %. La perte de masse de 14,3 % matérialisée par un faible endotherme à 90°C et un exotherme à 150°C, traduit la déshydratation, le départ des hydroxydes et la décomposition des peroxydes. Le large pic endothermique vers 250°C correspondant à une perte de masse de 4,8 % traduit les départs des espèces azotées. La dernière perte de masse (6,9 %) à 550°C correspond à la réduction de la phase α -UO₃ en UO₂, elle est accompagnée d'un exotherme. Théoriquement, la réduction α -UO₃ en UO₂ correspond à une perte de masse de 5,6 %. Cette dernière perte de masse est en deux parties. Il est possible que l'inflexion reflète une phase intermédiaire transitoire lors de la réduction d' α -UO₃ en UO₂.

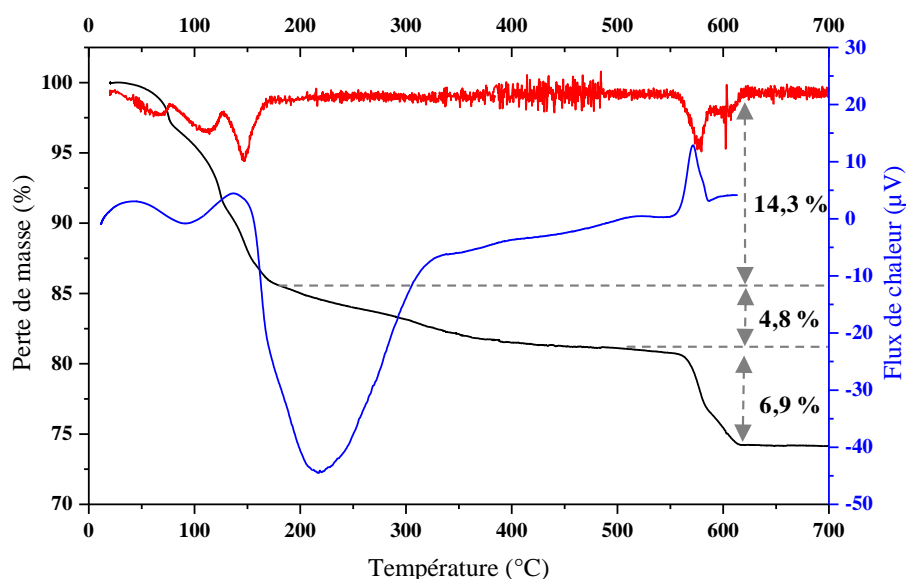


Figure 73. ATG-ATD sous argon hydrogéné (2 %) d'U32R_NH4. La courbe noire est la courbe ATG, la courbe bleue est la courbe ATD, la dérivée de la courbe ATG est en rouge

Sous atmosphère réductrice, la perte de masse expérimentale de 26 % conduisant au dioxyde d'uranium concorde avec la décomposition thermique d'une couronne de formule $(\text{NH}_4)_{1,25}[(\text{UO}_2)(\text{O}_2)_{1,25}(\text{OH})_{0,75}] \cdot 1,1\text{H}_2\text{O}$.

III.2. Décomposition thermique d'U32R_Nd

III.2.1. Diffraction des rayons X haute température

La Figure 74 présente les résultats de la DRX-HT sous atmosphère réductrice d'U32R_Nd. Ils indiquent une phase amorphe de la température ambiante à 525°C. A 550°C, une phase de type fluorine (cubique de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) cristallise avec le paramètre de maille $a = 5,4829(9)$ à 550°C. La cristallisation directe de la fluorine sans démixtion et l'absence de phase intermédiaire indique que le néodyme stabilise la phase fluorine. La croissance directe de cette phase de type fluorine indique aussi que le néodyme et l'uranium sont sous la forme d'une solution solide de type fluorine dès 550°C. La collecte tous les 5°C dans la zone de température 535-570°C, montre l'absence d'une autre phase cristalline que celle de type fluorine.

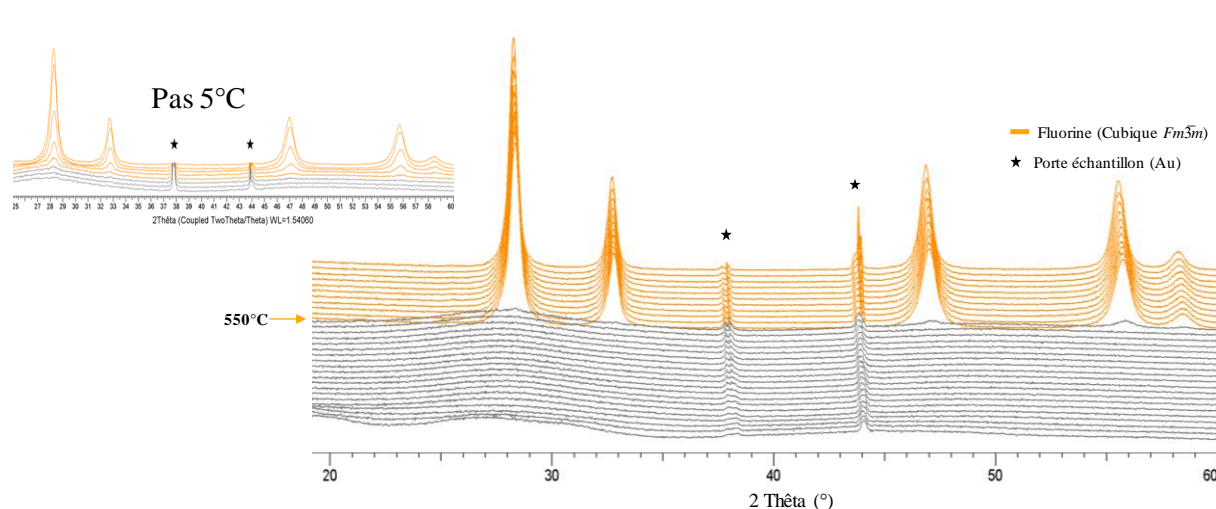


Figure 74. Diffraction des rayons X haute température d' $U_{32}R_{Nd}$ sous $N_2/H_2(2\%)$, et dans l'encart en haut à gauche, diagrammes de diffractions X collectés tous les $5^\circ C$ dans la zone de température ($535-570^\circ C$)

III.2.2. ATG-ATD

L'analyse ATG-ATD est présentée sur la Figure 75. La première perte de masse de 13,7 % résulte de la déshydratation (pic endothermique à $90^\circ C$) et la perte des hydroxydes et des peroxydes (pic exothermique à $150^\circ C$). Sous atmosphère réductrice, deux pics endothermiques non visibles sous air et sous argon à 200 et $380^\circ C$ sont présents entraînant une perte de masse de 3,8 % jusqu'à $500^\circ C$ (perte des espèces volatiles jusqu'à un oxyde mixte amorphe). A partir de $500^\circ C$, une perte de masse progressive puis une perte plus brutale vers $600^\circ C$ (pic exothermique) de 6,5 % traduit la cristallisation et la réduction de la phase amorphe en fluorine. Cette perte de masse en deux temps peut être causée par une phase fluorine avec une stœchiométrie plus importante en oxygène avant d'être réduite.

La perte de masse expérimentale de 24 % conduisant au dioxyde d'uranium mixte ($Nd_{0,26}U_{0,74}O_{1,87}$) concorde avec la décomposition thermique d'une couronne de formule $Nd_{0,37}(NH_4)_{0,14}[(UO_2)(O_2)_{1,25}(OH)_{0,75}].3H_2O$.

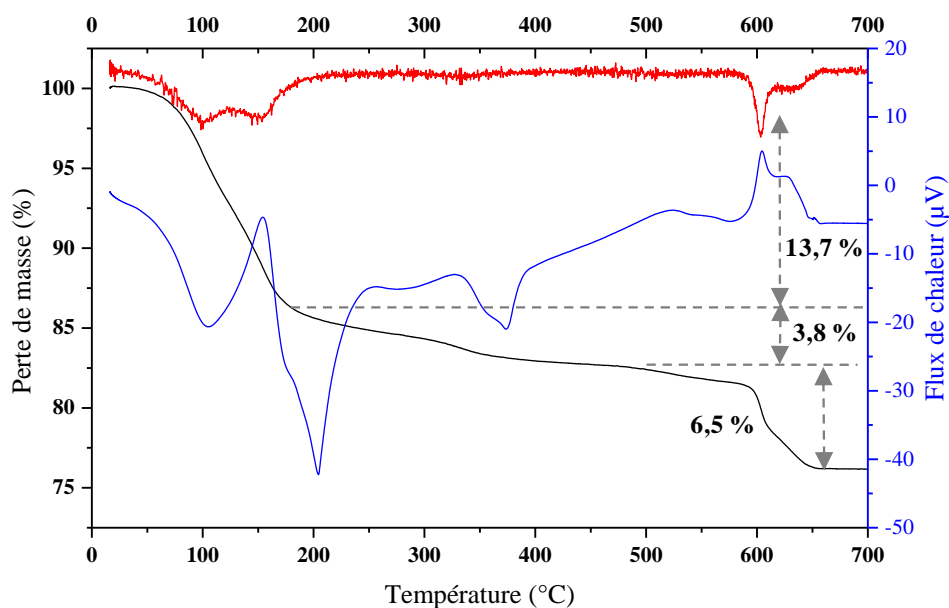


Figure 75. ATG-ATD sous argon hydrogéné (2 %) d'U₃2R_Nd. La courbe noire est la courbe ATG, la courbe bleue est la courbe ATD, la dérivée de la courbe ATG est en rouge

III.3. Décomposition thermique d'U₃2R_Ce

III.3.1. Diffraction des rayons X haute température

Les mesures effectuées sous atmosphère réductrice (Figure 76) montrent que le produit demeure amorphe de la température ambiante à 450°C. La cristallisation débute à 475°C, avec la présence d'un système biphasique. Les raies de diffraction s'indexent avec une structure de type α -UO₃ (qui cristallise dans un système orthorhombique de groupe d'espace $Amm2$) en mélange avec une phase de type fluorine (système cubique, groupe d'espace $Fm\bar{3}m$). A 525°C, les diagrammes DRX montrent la présence d'une seule phase de type fluorine de paramètre de maille, $a = 5,5072(8)$ Å à 600°C.

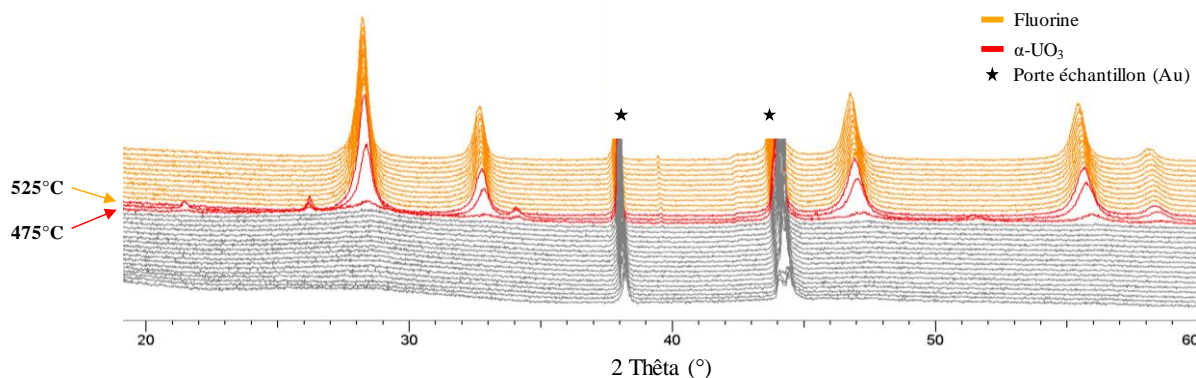


Figure 76. Diffraction des rayons X haute température d'U32R_Ce sous N₂/H₂ (2 %)

III.3.2. ATG-ATD

L'analyse ATG-ATD est présentée sur la Figure 77. Un large pic endothermique de 90 à 300°C caractérise une perte de masse de 12,8 %. Cette perte de masse correspond à la déshydratation, la décomposition des peroxydes, ainsi que le départ des hydroxydes et des ions ammonium. Entre 300 et environ 500°C, l'évolution de la phase amorphe implique une perte de masse de 1,8 % sans accident thermique notable. Deux pertes successives sont ensuite visibles, la première entre 500 et 600°C et la seconde entre 600 et 650°C, caractérisant la réduction de la phase α -UO₃ en un oxyde mixte de type fluorine. Cette réduction engendre une perte de masse de 4,9 % et est traduite par deux pics exothermiques.

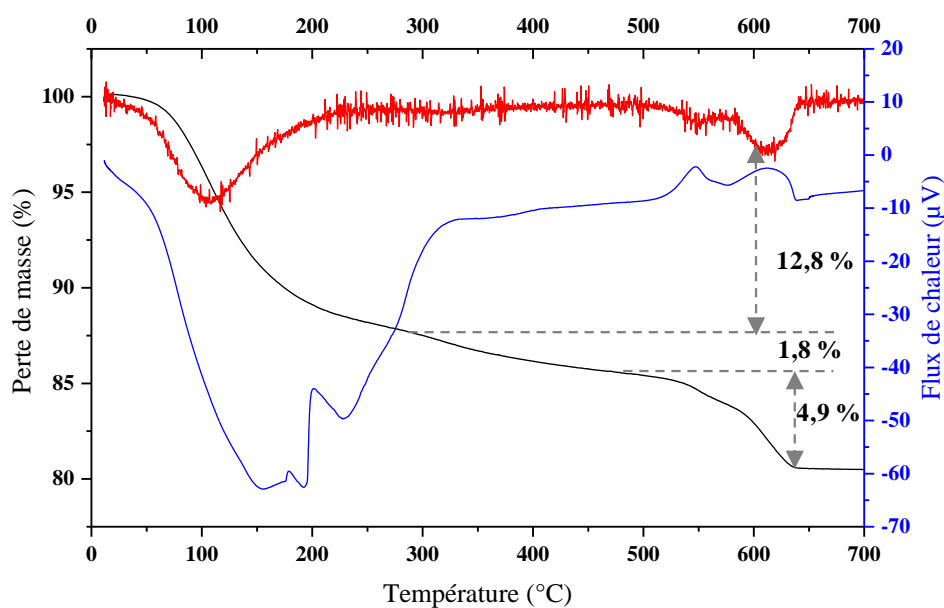


Figure 77. ATG-ATD sous argon hydrogéné (2 %) d'U32R_Ce. La courbe noire est la courbe ATG, la courbe bleue est la courbe ATD, la dérivée de la courbe ATG est en rouge

La perte de masse expérimentale de 19,5 % conduisant au dioxyde d'uranium mixte $(\text{Ce}_{0,26}\text{U}_{0,74})\text{O}_2$ concorde avec la décomposition thermique d'une couronne de formule $\text{Ce}_{0,37}(\text{NH}_4)_{0,14}[(\text{UO}_2)(\text{O}_2)_{1,25}(\text{OH})_{0,75}] \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$.

III.4. Caractérisation des poudres après refroidissement à la température ambiante

La Figure 78 présente les résultats des affinements des paramètres de maille des poudres issues de la décomposition thermique sous atmosphère réductrice après refroidissement à la température ambiante. Quelle que soit la composition de la poudre, lors du retour à la température ambiante, les diagrammes de diffractions X des produits indiquent la présence d'une seule phase de type fluorine. Les pics supplémentaires sur la Figure 78.b correspondent aux pics de diffraction du support en or.

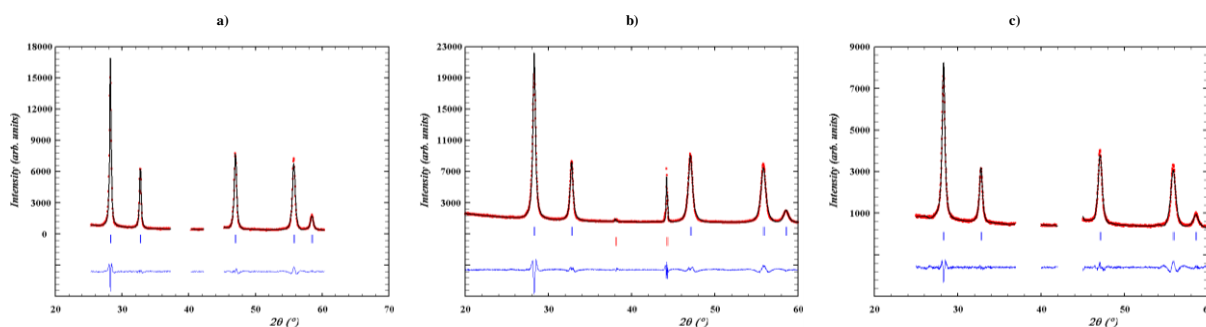


Figure 78. Affinement des paramètres de maille des poudres issues de la décomposition thermique sous azote hydrogéné (2 %), après refroidissement à la température ambiante d' $\text{U}_{32}\text{R}_{\text{NH}_4}$ (a), $\text{U}_{32}\text{R}_{\text{Nd}}$ (b) et $\text{U}_{32}\text{R}_{\text{Ce}}$ (c). Les diagrammes X sont en pointilles rouge, le diagramme calculé est en noir, les positions de Bragg pour la phase de type fluorine sont en bleu, les positions de Bragg en rouge sont celles correspondant au porte échantillon en or

Les valeurs des paramètres de maille des oxydes sont présentées dans le Tableau 19. Le paramètre de maille du dioxyde ($a = 5,4685(4) \text{ \AA}$) indique qu'il est quasi stœchiométrique (UO_2 stœchiométrique $a = 5,470 \text{ \AA}$). Les valeurs des paramètres de maille des oxydes mixtes ($\text{Nd}_{0,26}\text{U}_{0,74})\text{O}_{1,87}$ $a = 5,4597(7) \text{ \AA}$ et $(\text{Ce}_{0,26}\text{U}_{0,74})\text{O}_2$ $a = 5,4590(7) \text{ \AA}$ inférieures à celles du dioxyde d'uranium indiquent la présence du néodyme et du cérium au sein de la structure fluorine. Pour le système ternaire U-Nd-O, aucune démixtion n'est observée après retour à la température ambiante contrairement à ce qui est quelques fois observé⁸⁴.

Tableau 19. Paramètre de maille de la phase fluorine des oxydes résultant de la calcination à 1100°C sous azote hydrogéné (2%)

UO₂ Ex-U32R_NH₄	(Nd_{0,26}U_{0,74})O_{2-x} Ex-U32R_Nd	(Ce_{0,26}U_{0,74})O₂ Ex-U32R_Ce
$a = 5,4685(4) \text{ \AA}$	$a = 5,4597(7) \text{ \AA}$	$a = 5,4590(7) \text{ \AA}$

III.5. Récapitulatif des phases obtenues lors de la décomposition thermique sous atmosphère réductrice

Le Tableau 20 rassemble les stabilités thermiques des phases formées lors de la décomposition thermique sous azote.

Tableau 20. Domaines de stabilité des phases cristallines lors de la décomposition thermique sous atmosphère réductrice des poudres U32R_NH₄, U32R_Nd et U32R_Ce

U32R_NH₄		U32R_Nd		U32R_Ce	
Température de stabilité	Structure Cristalline	Température de stabilité	Structure cristalline	Température de stabilité	Structure cristalline
25-480°C	Amorphe	50-525°C	Amorphe	50-450°C	Amorphe
485-515°C	α-UO₃ (<i>Amm2</i>)	550-800°C	Fluorine (<i>Fm$\bar{3}$m</i>)	475-525°C	α-UO₃ (<i>Amm2</i>)
500-800°C	Fluorine (<i>Fm$\bar{3}$m</i>)			475-800°C	Fluorine (<i>Fm$\bar{3}$m</i>)

Une atmosphère réductrice favorise fortement la formation d'une phase de type fluorine. En effet, cette phase apparaît à 500°C pour le composé non substitué, 550°C pour le composé dopé au néodyme et dès 475°C pour celui au cérium. Cette phase fluorine est en mélange avec une phase de type α -UO₃ pour l'échantillon non dopé et pour celui avec du cérium jusqu'à 515 et 525°C respectivement. En revanche, la cristallisation sous forme de fluorine de la poudre U32R_Nd se fait directement sans intermédiaire réactionnel.

L'étude en température et sous différentes atmosphères du précurseur peroxyde d'uranyle U32R_NH₄ et des peroxydes d'uranyles mixtes, U32R_Nd et U32R_Ce permet de définir l'atmosphère et la température appropriées permettant l'obtention du dioxyde d'uranium

ou des dioxydes mixtes d'uranium de type fluorine. Les conditions retenues sont un traitement sous atmosphère réductrice à la température de 560°C.

III.6. Détermination de la surstœchiométrie en oxygène

Après une calcination sous atmosphère réductrice, le dioxyde d'uranium obtenu est quasiment stœchiométrique. Afin de déterminer l'oxydation de la poudre après calcination sous atmosphère réductrice puis stockage à l'air pendant environ 3 semaines, une analyse ATG-ATD sous argon hydrogéné (2 %) a été réalisée (Figure 79).

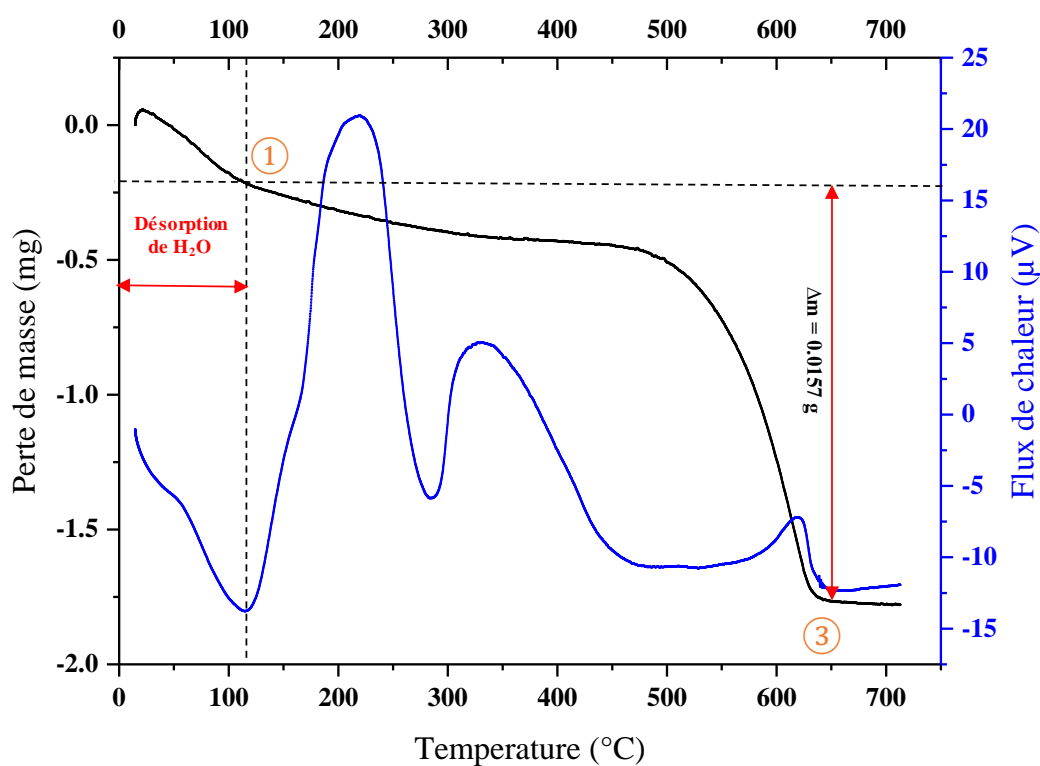


Figure 79. ATG-ATD sous atmosphère réductrice de la poudre UO_2 stockée sous air

L'analyse de la perte de masse indique que la poudre de dioxyde d'uranium est légèrement surstœchiométrique après stockage à l'air pendant plusieurs semaines. Il est de la forme de $UO_{2,082}$.

Conclusion chapitre III

Les analyses *in-situ* par diffraction des rayons X en température et par analyses thermiques ont permis de déterminer les domaines de stabilité des différentes phases intermédiaires de la décomposition thermique sous différentes atmosphères (oxydante, inerte et réductrice) des poudres U₃R₂NH₄, U₃R₂Nd et U₃R₂Ce. Les analyses thermogravimétriques et différentielles couplées à la spectrométrie de masse ont permis de déterminer les températures de départ des espèces volatiles des phases amorphes principalement. Les analyses en diffraction X ont mis en évidence l'évolution des systèmes cristallins.

Dès le début du chauffage, l'organisation en couronne des uranyles se dégrade et les solides perdent leur cristallinité. Ces phases amorphes sont le siège des départs des espèces volatiles qui débutent par de la déshydratation dès 90°C. Le départ des hydroxydes et des peroxydes intervient vers 170°C, puis celui des espèces azotées entre 300 et 500°C. L'ensemble des dégagements correspond à une perte de masse de l'ordre de 23 % (en fonction du taux d'hydratation). Le produit final de ces décompositions est très probablement une phase de type UO₃ amorphe anhydre. Il est remarquable de noter que quel que soit l'atmosphère ce mécanisme décrivant les départs successifs est très proche et cela pour les 3 sels étudiés.

Autre élément remarquable, quel que soit l'atmosphère et la composition du précurseur, la cristallisation débute à une température voisine de 525°C. En présence de cérium, la cristallisation est observée à une température légèrement inférieure de l'ordre de 475°C, alors qu'en présence de néodyme, elle est légèrement retardée, apparaissant pour une température de l'ordre de 550°C.

Sous air, le précurseur non substitué présente une succession de systèmes cristallins débutant par α -UO₃, puis à 600°C par α' -U₃O₈ (dans une maille hexagonale, qui est la forme haute température de U₃O₈). Cette phase demeure stable jusqu'à 850°C. A 875°C, le système évolue vers une forme proche du type δ -U₂O₅ de symétrie orthorhombique qui demeure jusqu'à 1100°C.

Lors de la décomposition thermique sous air des précurseurs mixtes, Les domaines de stabilité des formes α -UO₃ et fluorine sont étendus au détriment des formes α' -U₃O₈ et U₂O₅ qui voient leur domaine de stabilité réduit. Un système biphasique avec la croissance d'une phase de type fluorine est obtenu à 875°C pour celui au néodyme et dès 700°C pour celui avec du cérium.

Cette tendance est encore plus marquée pour les systèmes ternaires lors de la décomposition thermique sous atmosphère inerte. On remarque une stabilisation des formes α - UO_3 et fluorine au détriment des phases α' - U_3O_8 et U_2O_5 . Pour ces systèmes ternaires, les domaines d'équilibre entre α - UO_3 et UO_2 sont étendus et donnent lieu à une diffusion des cations lanthanides entre ces deux structures.

Sous atmosphère réductrice, le précurseur dopé au néodyme cristallise dès 550°C sous la forme d'une seule phase de type fluorine. Le précurseur non substitué et celui avec du cérium passe au préalable par un système biphasique avec α - UO_3 en mélange avec une phase de type fluorine mais dès 525°C , une phase fluorine seule est stabilisée. La présence du néodyme et du cérium dans la structure fluorine formant une solution solide a été mise en évidence par un volume de maille inférieur à celui de l'oxyde non substitué.

Lors des décompositions thermiques, les sels peroxy-hydroxydes d'uranyle avec des éléments trivalents, semblent suivre le même schéma de décomposition thermique : La formation d'une solution solide dès la cristallisation, puis la migration de ce cation dans une phase de type fluorine.

Ces analyses *in-situ* nous ont permis de voir l'effet de l'atmosphère sur la stabilité thermique des phases. L'atmosphère réductrice est l'atmosphère qui permet d'obtenir une poudre de type fluorine à plus basse température. C'est pourquoi, dans la suite des travaux, les oxydes d'uranium et les oxydes mixtes dopés au néodyme et au cérium seront produits par calcination sous atmosphère réductrice (argon hydrogéné (2 %) à 560°C).

Chapitre IV

**Calcination et propriétés
granulaires des poudres
d'oxyde d'uranium et
d'oxydes mixtes d'uranium
et de terre-rare**

Chapitre IV : Calcination et propriétés granulaires des poudres d'oxyde d'uranium et d'oxydes mixtes d'uranium et de terre-rare

Ce chapitre est consacré à la description de la conversion des précurseurs pour obtenir une poudre apte au frittage d'oxyde UO_2 et d'oxydes mixtes $(U_{1-x}TR_x)O_2$, avec $TR = Ce, Nd$. Les caractérisations morphologiques relatives à l'analyse de la taille et de la forme des particules ont été réalisées pour deux étapes du processus, c'est-à-dire à l'issue du traitement thermique et à la suite d'une étape de post-traitement par broyage. Pour rappel, industriellement, la poudre UO_2 avant pastillage présente une surface spécifique de l'ordre de 2 à 6 m^2/g . C'est une poudre fine, composée d'agrégats de quelques dizaines de micromètres, eux même composés de grains (cristallites) de quelques centaines de nanomètres.

I- Conversion thermique des précurseurs mixtes peroxy-hydroxyde d'uranyle et d'ions ammonium ou d'ions terres rares (néodyme ou cérium) sous atmosphère réductrice

Les conclusions du chapitre précédent ont permis de sélectionner les conditions expérimentales de conversion pour l'obtention d'oxydes de type fluorine. Le protocole expérimental comprend deux étapes, un temps de séchage à l'air libre et à température ambiante, suivi d'une calcination. Pour cela la poudre séchée est placée dans un creuset en alumine. L'ensemble est introduit dans un tube en silice. La température est maintenue à 560°C pendant 2 heures (avec une rampe de montée en température de 5°C/minute) sous balayage d'argon hydrogéné à 2 % ayant un débit de 30 L/h. Le montage expérimental est présenté sur la Figure 80. Chaque calcination a été réalisée pour une quantité d'environ 10g de poudre, donnant environ 7g de poudres finales. Cette quantité est suffisante pour la réalisation de plusieurs pastilles issues d'un même lot.



Figure 80. Photographie du four de calcination utilisé pour la conversion en oxyde

Après chaque calcination, un diagramme de diffraction X est collecté afin de s'assurer de la conversion totale en une phase de type fluorine.

La Figure 81 présente les particules d'une poudre $U_{32}R_{NH_4}$ avant et après traitement thermique.

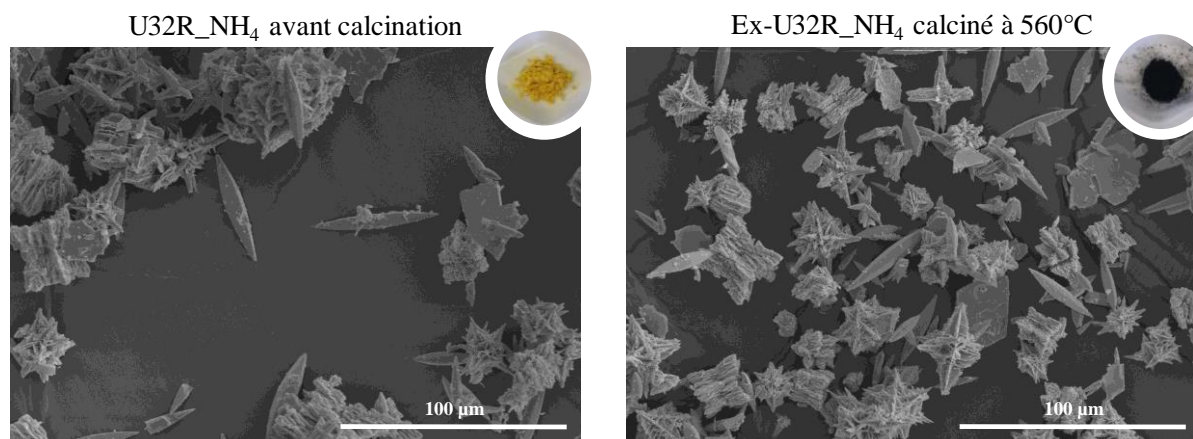


Figure 81. Images MEB d'une poudre $U_{32}R_{NH_4}$ avant (gauche) et après (droite) traitement thermique à 560°C sous $Ar-H_2$ (2 %) pendant 2 heures

Ni la taille ni les formes caractéristiques des particules ne semblent être modifiées par la conversion. Comme sous air, sous atmosphère $Ar-H_2$ (2 %), la conversion en oxydes présente les caractéristiques d'une conversion isomorphe, c'est-à-dire que la calcination n'engendre aucune modification de la morphologie de la poudre (Figure 81).

II- Caractérisations physiques des poudres brutes de calcination

Pour ces analyses, au moins trois lots de chaque composition ont été analysés. Pour les lots de précurseurs mixtes, la teneur en ions terres rares a été déterminée par ICP-AES (Tableau 21). A l'exception du lot n°1 en Nd, ces mesures montrent que le taux d'incorporation en ions terres rares est reproductible et qu'il est proche du taux maximal théorique d'insertion en ions trivalents, soit 29,4 % at. Le taux d'incorporation en Nd légèrement inférieur pour le lot 1 peut être attribué à la concentration de nitrate de Nd légèrement inférieure à [0,05 M] de la solution employée pour l'échange.

Tableau 21. Taux d'incorporation en terre rare dans les oxydes mixtes après calcination déterminé par ICP-AES

Lot 1	$(U_{0,76}Nd_{0,24})O_2$	$(U_{0,73}Ce_{0,27})O_2$
Lot 2	$(U_{0,72}Nd_{0,28})O_2$	$(U_{0,72}Ce_{0,28})O_2$
Lot 3	$(U_{0,71}Nd_{0,29})O_2$	$(U_{0,74}Ce_{0,26})O_2$

L'étude de la morphologie a été réalisée en couplant les analyses d'images MEB et MO ainsi que par BET. Ces analyses ont été réalisées sur des poudres brutes non tamisées. Elles ont été complétées par des mesures de pycnométrie hélium dans le but de déduire une tendance au tassement. Il est à noter que les gros agglomérats ou amas (supérieurs à 100 μm) ont été écartés lors de l'échantillonnage bien que leur présence soit avérée comme le montre la Figure 82.

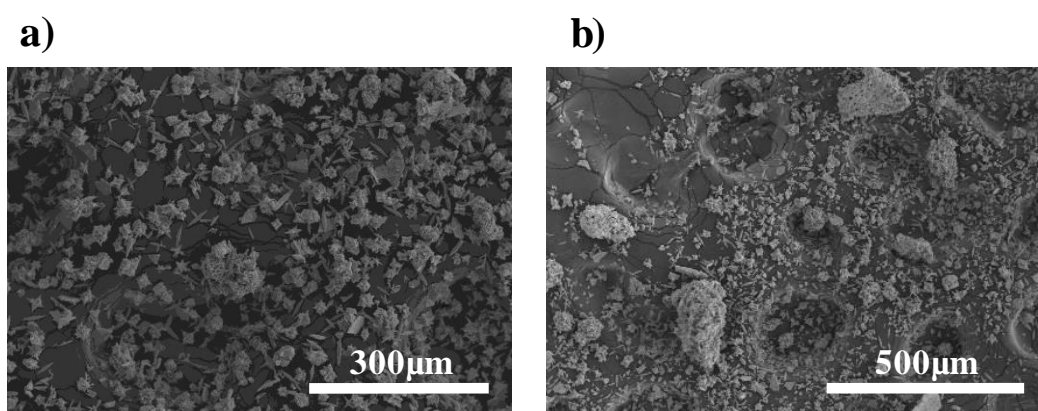


Figure 82. Micrographies MEB d'une poudre UO_2 (a) et $(U_{1-x}Ce_x)O_2$ (b) brute de calcination obtenue sous atmosphère réductrice à 560°C pendant 2 heures

II.1. Caractérisations MEB

Le microscope électronique à balayage a été employé pour caractériser les particules de poudre les plus fines. L'échantillonnage a consisté à retirer les plus gros agglomérats par action mécanique.

La Figure 83 présente les micrographies de trois lots de poudre d' UO_2 brute de calcination.

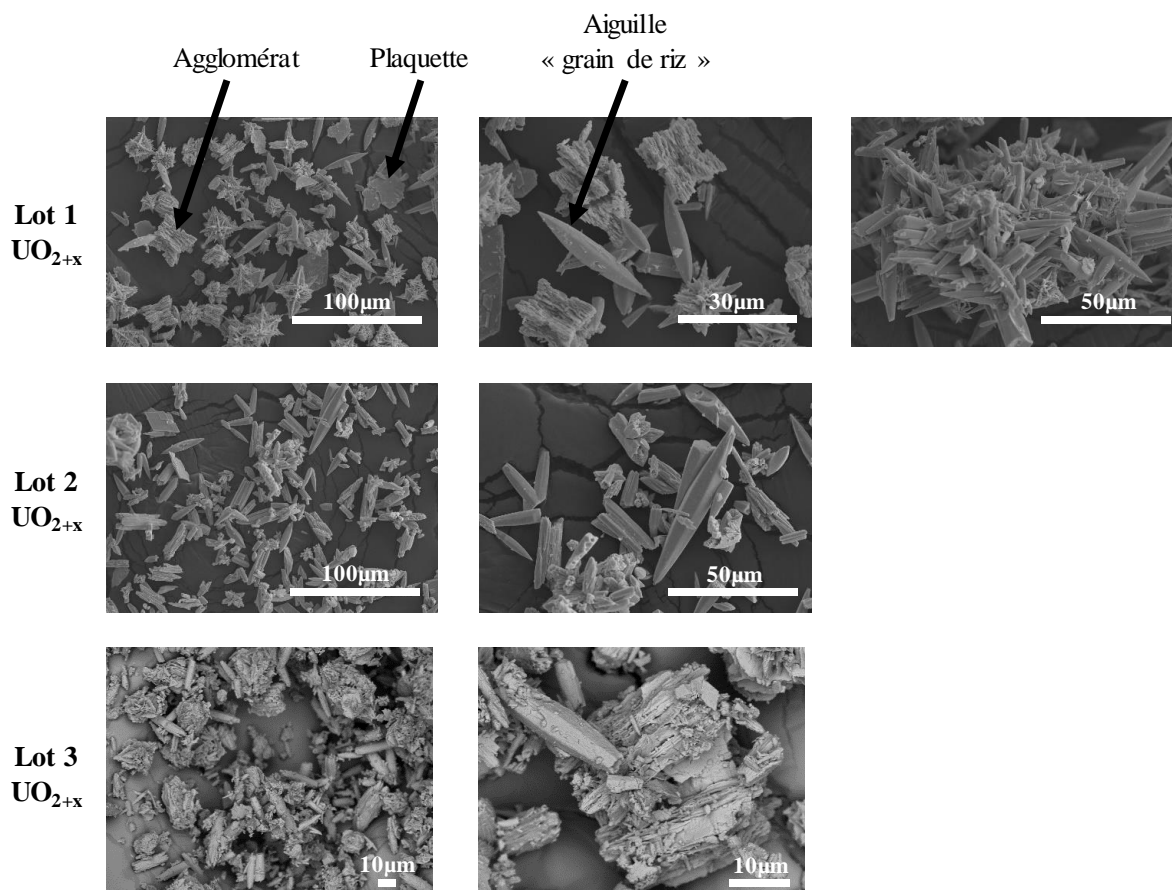


Figure 83. Micrographies MEB des 3 lots de poudre d'oxyde UO_2 brute de calcination sous atmosphère réductrice pendant 2 heures à 560°C

L'aspect global de la poudre est similaire pour ces trois lots. Ils apparaissent constitués de fines plaquettes et d'aiguilles en forme de bâtonnet ou de grain de riz. En grande majorité ces aiguilles ont une taille comprise entre 3 à $50\ \mu\text{m}$ et les plaquettes une taille de 5 à $50\ \mu\text{m}$. Les images montrent la formation de cous de matière entre les particules ce qui indique bien la formation d'agglomérats issus d'une croissance simultanée et localisée sur des germes initiaux. La taille de ces agglomérats peut être importante et atteindre une dimension de plusieurs centaines de μm . L'agglomération des plaquettes conduit à des amas plus denses que ceux

constitués d'aiguilles. En revanche, le nombre d'aiguilles isolées est plus important que celui de plaquettes.

La Figure 84 présente les micrographies de trois lots de poudre $(U_{1-x}Nd_x)O_2$ brute de calcination.

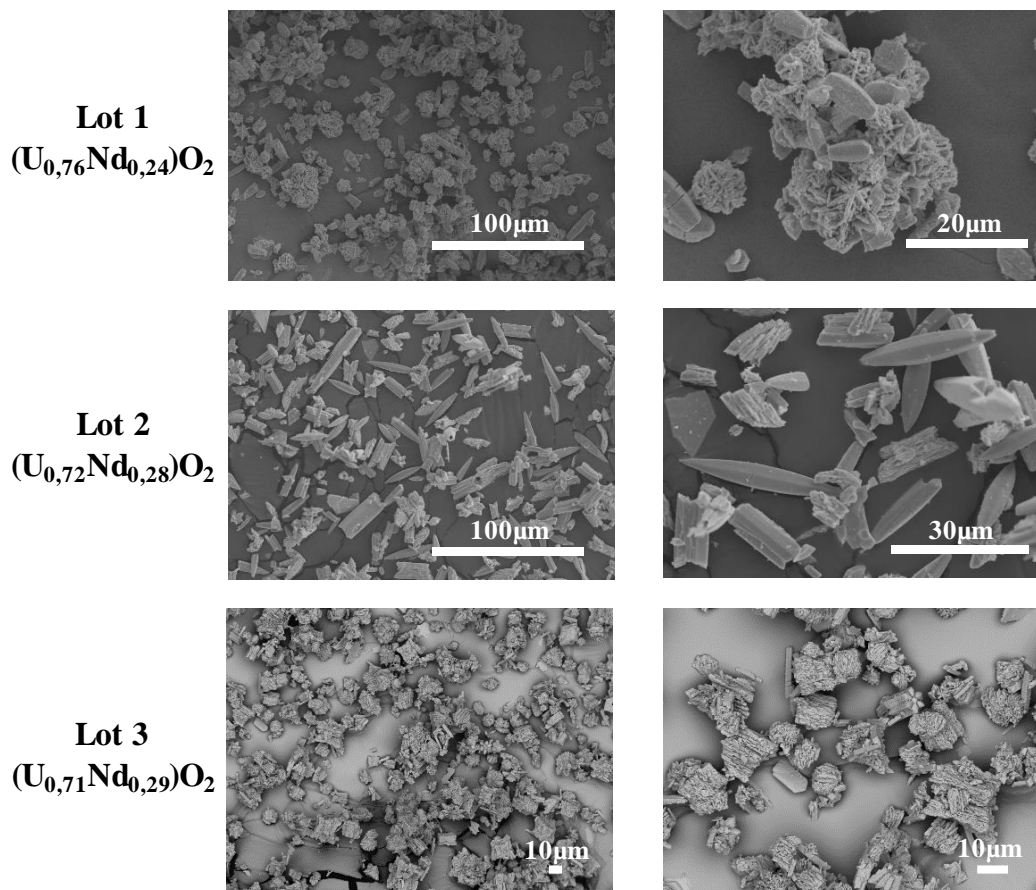


Figure 84. Micrographies MEB des 3 lots d'oxyde mixte $(U_xNd_{1-x})O_2$ après calcination sous atmosphère réductrice pendant 2 heures à $560^\circ C$

La poudre des lots d'oxydes mixtes $(U_{1-x}Nd_x)O_2$ présente des caractéristiques morphologiques semblables à celles de la poudre UO_2 . Les poudres sont constituées de particules en bâtonnet et en plaquette qui s'agglomèrent. (Figure 84).

Des pointés X-EDS (Figure 85) ont été effectués à la surface des aiguilles isolées et des plaquettes agglomérées. Bien que ces pointés ne soient pas révélateurs du taux réel en néodyme, ils attestent de la présence de cet élément dans ces particules. Le taux mesuré est similaire pour les deux formes de particules indiquant une répartition homogène en Nd au sein de la poudre.

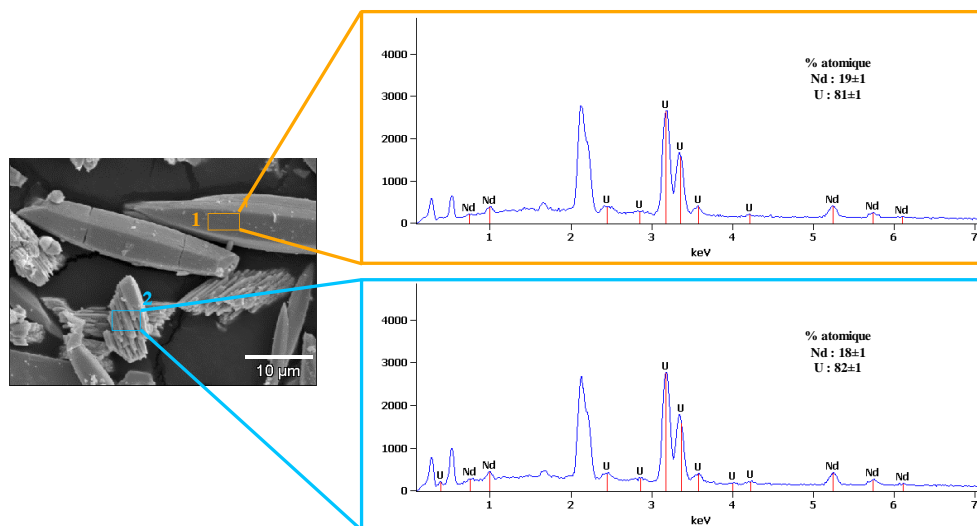


Figure 85. Pointés X-EDS sur deux formes caractéristiques de la poudre d'oxyde mixte $(U,Nd)O_2$ du lot 2

Les photographies MEB (Figure 86) réalisées sur la poudre d'oxyde mixte $(U_{1-x}Ce_x)O_2$ présentent des caractéristiques morphologiques semblables aux poudres UO_2 et $(U_{1-x}Nd_x)O_2$.

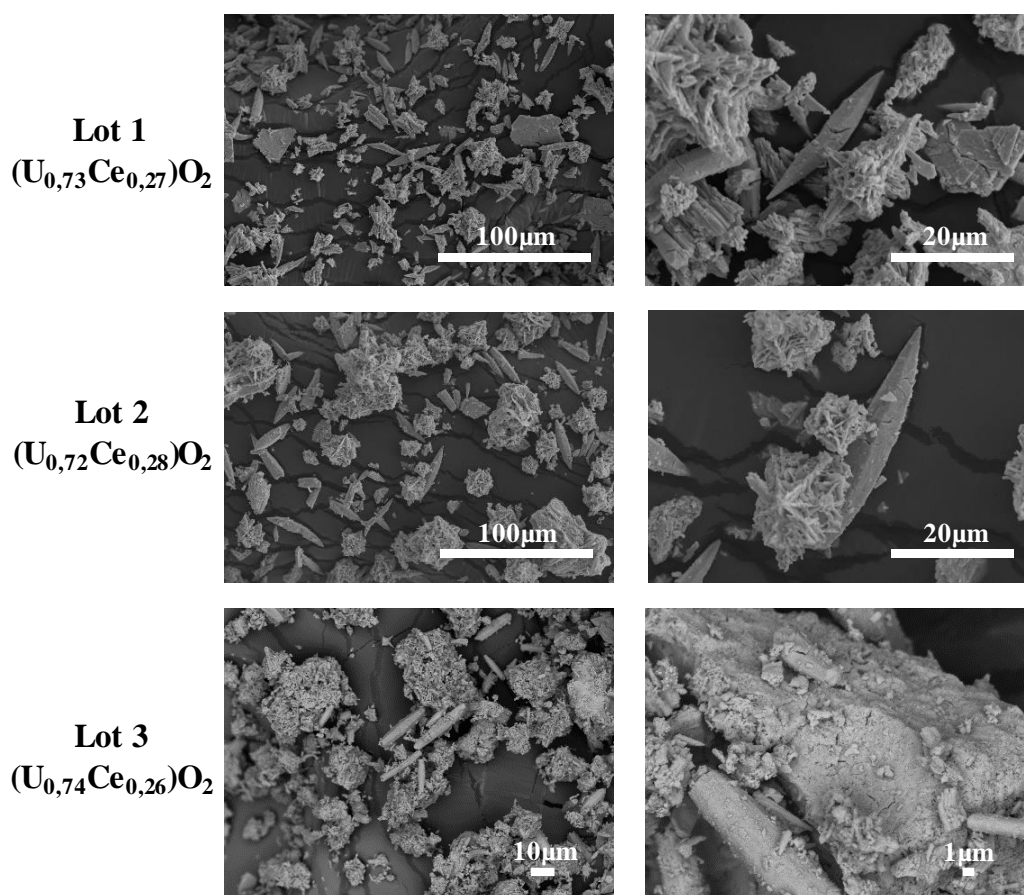


Figure 86. Micrographies MEB des 3 lots d'oxyde mixte $(U_{1-x}Ce_x)O_2$ après calcination sous atmosphère réductrice pendant 2 heures à $560^\circ C$

Les pointés X-EDS (Figure 87) indiquent un taux en cérium similaire pour les mesures réalisées sur des grains allongés et les agglomérats constitués de plaquettes suggérant une répartition homogène du cérium au sein de la poudre.

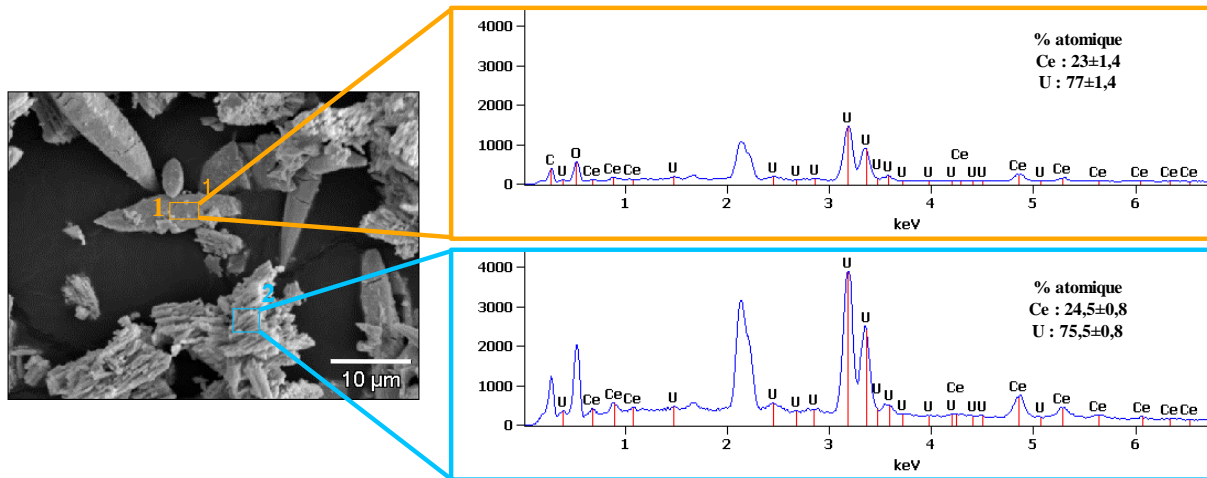


Figure 87. Pointés X-EDS sur deux grains de poudre d'oxyde mixte U-Ce du lot 2

Les 9 lots de poudres UO_2 , $(\text{U}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{O}_2$ et $(\text{U}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ examinés présentent de très légères différences morphologiques indiquant que l'étape d'imprégnation en ions terres-rares n'influence ni la taille ni la forme des grains. L'origine des caractéristiques morphologiques semble être directement liée à la synthèse du sel initial, U32R_NH_4 . La température de précipitation, la vitesse d'agitation, d'ajout des réactifs, leurs concentrations entre autres peuvent avoir de fortes influences sur les caractéristiques physiques de la poudre. Pour tous les lots examinés des différences morphologiques minimales sont observées, mais sans qu'elles puissent être quantifiées. Le taux d'incorporation en ions terre rare au sein des particules semble homogène pour un lot donné.

II.2. Distribution morphologique des poudres brutes de calcination

II.2.1. Détermination des facteurs de forme

La quantification en forme et en nombre des particules constituant les lots de poudre a été effectuée à partir de l'analyse automatisée d'images optiques à l'aide d'un morphogranulomètre Malvern G3SE.

Une quantité de 1 mm^3 de poudre est dispersée dans 5 mL d'isooctane, puis mise en suspension grâce à une agitation forte maintenue pendant environ 15 minutes. Un volume de

0,5 mL du mélange isooctane/poudre est déposé sur une lame de verre. L'isooctane est évaporé à température ambiante. Cette méthode permet de disperser les particules de poudre à analyser mais écarte les gros agglomérats (supérieurs à ~50 μm) et présente les particules sur leur plus grande surface.

Cette méthode automatisée de quantification et de classification en forme des poudres élimine les petites particules (surface < 0,31 μm^2), ainsi que les particules se chevauchant, comme par exemple deux aiguilles qui se croisent (circularité ~ 0,8 correspondant à une forme irrégulière (Tableau 22)). L'analyse des particules après filtration permet un classement selon leur taille et leur forme. D'après les observations par MEB, les distributions des poudres sont hétérogènes, avec principalement des aiguilles isolées et des agglomérats de tailles variés. Les facteurs de forme¹⁴⁶ retenus sont l'élongation, la circularité, la convexité et le diamètre équivalent (Tableau 22).

Les aiguilles sont caractérisées par une forte élongation ($E > 0,55$) et une circularité relativement faible ($c \leq 0,6$). Les agglomérats sont caractérisés par une faible élongation ($E < 0,55$), une circularité ($c > 0,6$) et suivant leur diamètre équivalent, les agglomérats sont considérés comme gros ou petits. Les bornes d'élongation et de circularité ont été déterminées expérimentalement lors des traitements des images optiques. En revanche, une analyse par MEB est indispensable pour pouvoir déterminer les tailles des plus petites particules. La taille minimale pouvant être mesurée en imagerie optique est de 1,57 μm et 100 μm au maximum dans nos conditions d'échantillonnage.

Tableau 22. Définitions des facteurs de forme

	Définition ¹⁴⁷	Formule
Convexité	Rapport entre le périmètre P_c de l'enveloppe convexe de la particule et le périmètre P de la forme projetée	$\frac{P_c}{P}$
Diamètre équivalent (d_{eq})	Diamètre du cercle de même surface (S) que la particule. Avec S la surface projetée de la particule	$d_{eq} = \left(\frac{4 \cdot S}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$
Facteur de forme : Circularité (C)	Rapport de la surface de la particule (S) par rapport à la surface développée à partir du périmètre (P) du cercle équivalent. Avec P le périmètre de l'image projetée de la particule ² $C = 1$: la particule est de forme circulaire $0,8 < C < 1$: la particule a une forme proche du cercle $0,6 < C < 0,8$: la particule a une forme irrégulière $C < 0,6$ la particule est de forme allongée (aiguille)	$\frac{4 \cdot \pi \cdot S}{P^2}$
Facteur de forme : Elongation (E)	Rapport entre la longueur et la largeur de la particule $E > 0,55$ la particule a une forme allongée (aiguille) $E < 0,55$: la particule est de forme circulaire	$1 - \frac{\text{largeur}}{\text{longueur}}$

II.2.2. Détermination des classes

Les particules peuvent être séparées en trois classes : aiguille, agglomérat et particule circulaire (Tableau 23), (Figure 88). Ces classes paraissent le mieux adaptées pour définir l'ensemble de la poudre. En revanche ces classes présentent des limites, elles ne permettent pas de distinguer :

- Les agglomérats formés d'aiguilles ou de plaquettes.
- Les agglomérats de diamètre équivalent inférieur à 10 μm des particules isolées ou de plaquettes (quadrilatère), de tailles similaires.

Tableau 23. Classement des particules en fonction de leur taille et de leur morphologie

	Aiguille	Particule circulaire	Agglomérat
Diamètre équivalent (μm)	[1,57 - 100]	[1,57 – 10[[10 - 100]
Convexité	≥ 0,8	≥ 0,8	≥ 0,8
Elongation	≥ 0,55	< 0,55	< 0,55
Circularité	< 0,6	> 0,6	> 0,6

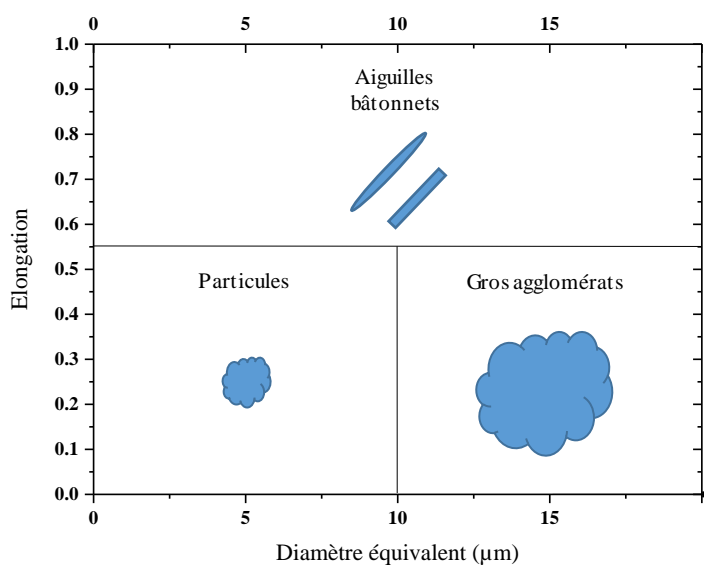


Figure 88. Schéma des différentes classes morphologiques pour les lots de poudre d'oxydes

La Figure 89 présente les formes caractéristiques des aiguilles et des agglomérats après application des filtres.

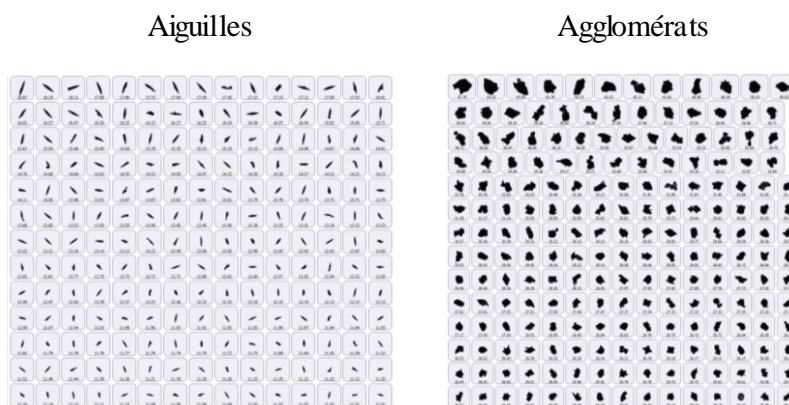


Figure 89. Photographies des particules du lot 1 (UO₂) après classification

II.2.3. Quantification par morphogranulométrie optique

La Figure 90 présente les distributions granulaires en volume des lots de poudre 1 de chaque composition.

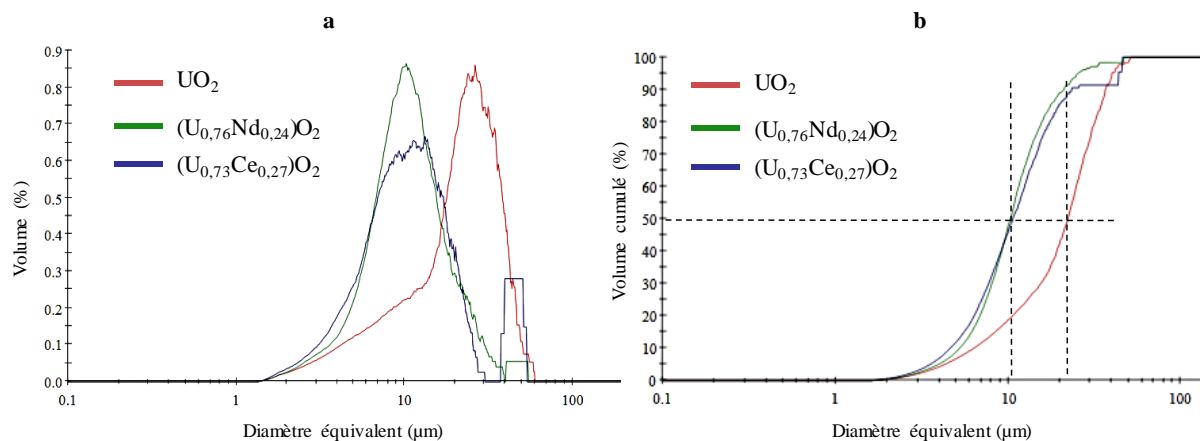


Figure 90. Distribution en volume de la poudre des lots 1 (a) et volume cumulé de celles-ci (b) UO_2 courbe rouge, $(\text{U}_{0,76}\text{Nd}_{0,24})\text{O}_2$ courbe verte et $(\text{U}_{0,73}\text{Ce}_{0,27})\text{O}_2$ courbe bleue

La distribution en volume des diamètres équivalents de trois lots de poudres, UO_2 , $(\text{U}_{0,76}\text{Nd}_{0,24})\text{O}_2$ et $(\text{U}_{0,73}\text{Ce}_{0,27})\text{O}_2$ est présentée sur la Figure 90.a. L'absence d'une distribution purement gaussienne confirme l'hétérogénéité déduite des observations MEB. Cette caractéristique est d'autant plus marquée pour la poudre UO_2 qui est constituée d'une minorité de particules ayant un diamètre équivalent de l'ordre de 10 μm et d'une majorité d'agglomérats proches de 30 μm . A l'inverse, les oxydes mixtes $(\text{U}_{0,76}\text{Nd}_{0,24})\text{O}_2$ et $(\text{U}_{0,73}\text{Ce}_{0,27})\text{O}_2$ sont en majorité constitués de particules ayant un diamètre équivalent de 10 μm avec la présence d'agrégats plus gros de l'ordre de 40 μm . 50 % de la poudre UO_2 a un diamètre équivalent supérieur à 23 μm et 50 % des poudres $(\text{U}_{0,76}\text{Nd}_{0,24})\text{O}_2$ et $(\text{U}_{0,73}\text{Ce}_{0,27})\text{O}_2$ ont un diamètre équivalent supérieur à 11 μm (Figure 90 b).

Le Tableau 24 présente la répartition de chaque classe en pourcentage volumique du lot 1 de chaque composition. Le Tableau 25 présente les valeurs minimales, médianes et maximales des diamètres équivalents de chacune des classes.

Tableau 24. Distribution morphologique en volume des différentes classes dans le lot 1 des poudres d'oxydes

	Aiguilles	Particules	Agglomérats
UO₂	6,5 %	16,6 %	76,9 %
(U_{0,76}Nd_{0,24})	6,6 %	43,8 %	49,6 %
(U_{0,73}Ce_{0,27})	18 %	38 %	44 %

Tableau 25. Diamètres équivalents de la poudre des lots 1 dans les différentes classes

	Aiguilles	Particules	Agglomérats
UO₂	$d_{\min} = 1,57$	$d_{\min} = 1,57$	$d_{\min} = 10,00$
	$d_{50} = 12,77$	$d_{50} = 5,82$	$d_{50} = 25,10$
	$d_{\max} = 35,52$	$d_{\max} = 9,89$	$d_{\max} = 51,70$
(U_{0,76}Nd_{0,24})O₂	$d_{\min} = 1,57$	$d_{\min} = 1,57$	$d_{\min} = 10,00$
	$d_{50} = 10,18$	$d_{50} = 7,22$	$d_{50} = 14,10$
	$d_{\max} = 20,6$	$d_{\max} = 9,99$	$d_{\max} = 46,50$
(U_{0,73}Ce_{0,27})O₂	$d_{\min} = 1,57$	$d_{\min} = 1,57$	$d_{\min} = 10,00$
	$d_{50} = 11,05$	$d_{50} = 6,48$	$d_{50} = 15,80$
	$d_{\max} = 23,63$	$d_{\max} = 9,97$	$d_{\max} = 46,13$

Les analyses montrent que les poudres sont constituées à plus de 75 % d'agglomérats pour UO₂, et d'environ 50 % pour les poudres (U_{0,76}Nd_{0,24})O₂ et (U_{0,73}Ce_{0,27})O₂. Le reste de la poudre est constituée de particules fines et d'aiguilles isolées.

La poudre d'oxyde mixte d'uranium et de cérium se distingue par son volume d'aiguilles plus important. En effet, 18 % du volume de cette poudre sont des aiguilles présentant un diamètre équivalent médian de 11,05 µm.

L'analyse des images MEB et la répartition en classes par morphogranulométrie montrent que d'un point de vue global, la morphologie est proche quels que soient le lot et la composition chimique mais la répartition en classe est différente. L'étape d'imprégnation diminue le nombre de gros agglomérats. Pour rappel, le murissement du précurseur peroxy-hydroxyde d'ammonium avant échange (U₃₂R_NH₄) est obtenu sans agitation magnétique, alors que l'étape d'imprégnation est réalisée sous agitation pendant 1 heure. L'agitation semble casser les agglomérats en particules (la proportion en particules des

peroxo-hydroxydes mixtes avec du néodyme ou du cérium est supérieure à celle de la poudre avant imprégnation). Cette observation suggère que les agglomérats sont fragiles et ainsi favorables à une bonne compression¹⁴⁸.

Pour les lots 1 de poudre d'oxydes, les poudres UO_2 et $(\text{U}_{0,73}\text{Ce}_{0,27})\text{O}_2$ semblent être les moins favorables pour un frittage^{149,150}. En effet, le volume élevé d'aiguilles pour la poudre contenant du cérium et la plus grande dispersion des poudres UO_2 peuvent être un frein à la densification.

II.3. Détermination de la surface spécifique par la méthode BET

Les surfaces spécifiques des différents lots de poudres ont été mesurées par la méthode BET à l'aide d'un appareil micromeritics FlowSorb III 2305/2310 monopoint. Le Tableau 26 présente les résultats de ces mesures pour les trois lots de poudres de chaque composition, UO_2 , $(\text{U},\text{Nd})\text{O}_2$ et $(\text{U},\text{Ce})\text{O}_2$.

Tableau 26. Surfaces spécifiques de différents lots de poudre d'oxyde UO_2 et d'oxydes mixtes contenant des ions néodyme et cérium

	UO_2	$(\text{U-Nd})\text{O}_2$	$(\text{U-Ce})\text{O}_2$
Lot 1	$11,1 \pm 0,2 \text{ m}^2/\text{g}$	$28,3 \pm 0,6 \text{ m}^2/\text{g}$	$5,7 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$
Lot 2	$15,4 \pm 0,3 \text{ m}^2/\text{g}$	$30,0 \pm 0,6 \text{ m}^2/\text{g}$	$7,4 \pm 0,2 \text{ m}^2/\text{g}$
Lot 3	$6,1 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$	$30,7 \pm 0,6 \text{ m}^2/\text{g}$	$11,5 \pm 0,2 \text{ m}^2/\text{g}$

Les poudres d'oxydes mixtes dopés au néodyme présentent les surfaces spécifiques les plus constantes et les plus élevées. Elles sont de l'ordre de $30 \text{ m}^2/\text{g}$ quel que soit le lot. Les poudres UO_2 et celles dopées au cérium ont des surfaces spécifiques significativement inférieures avec des écarts notables d'un lot à l'autre. Ces différences entre les mesures des différents lots de UO_2 et de $(\text{U},\text{Ce})\text{O}_2$ peuvent s'expliquer à partir des observations visuelles des images MEB. En effet des différences morphologiques (relativement minimales) existent entre des lots issus de différentes synthèses. La quantité d'aiguilles ou d'agglomérats pouvant fluctuer d'un lot à l'autre influencerait les valeurs de surface spécifique des échantillons.

Concernant les lots de poudre $(\text{U},\text{Nd})\text{O}_2$, la variation de la surface spécifique par rapport à celle des autres lots de poudre d'oxyde ne peut pas s'expliquer par la seule considération de

la morphologie des particules. L'origine de cette augmentation significative (d'un facteur 2 à 5) ne peut être liée qu'à un paramètre externe. Le pH de la solution de nitrate de néodyme, légèrement plus acide que celle à base de cérium, pourrait modifier l'état de surface des grains, par un mécanisme de piquage (attaque corrosive à l'échelle atomique) par exemple, et ainsi conduire à une plus grande rugosité. L'image MEB réalisée à très fort grossissement de la surface des grains est présentée sur la Figure 91.

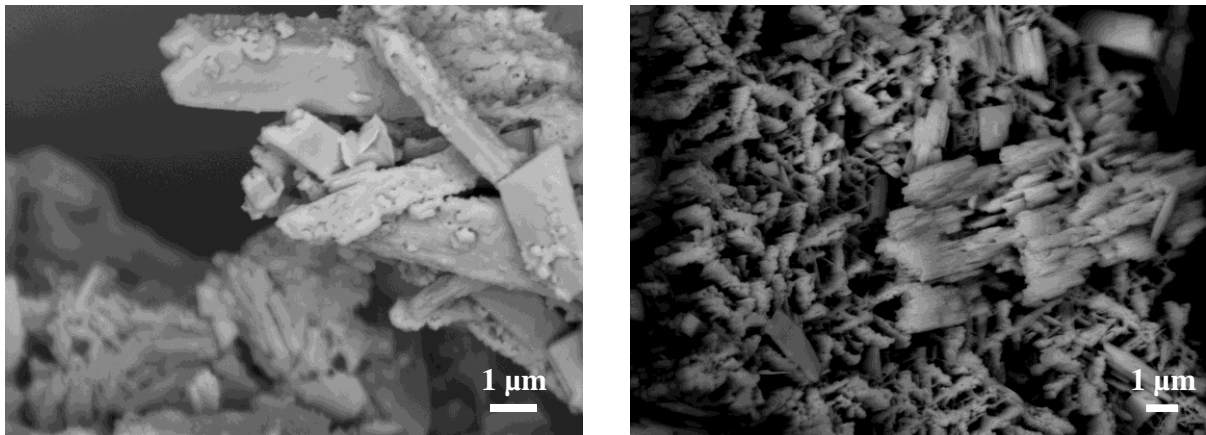


Figure 91. Micrographies MEB de la surface des grains d'(U,Nd)O₂

La micrographie MEB révèle la présence de rugosité pouvant être la cause des valeurs de surface spécifique systématiquement plus élevées pour les lots de poudres contenant du néodyme.

L'ordre de grandeur de ces surfaces spécifiques est acceptable pour un frittage de céramiques nucléaires. Pour rappel, la surface spécifique des poudres UO₂ issues de la conversion directe (ex-ammonium uranyle carbonate ou ex-ammonium diuranate)¹⁵¹ est comprise entre 2 et 6 m²/g. Toutefois, la distribution morphologique très hétérogène de nos poudres n'est pas adaptée. Un broyage permettant d'homogénéiser au moins en forme la poudre semble nécessaire. Ce broyage permettra un meilleur empilement granulaire lors de la mise en forme des crus et ainsi favoriser la densification lors du frittage.

II.4. Mesure de la masse volumique

Le Tableau 27 rassemble les valeurs de masse volumique déterminées par pycnométrie hélium des différents lots de poudres après calcination. Ces mesures sont comparées aux valeurs théoriques calculées avec un taux d'incorporation maximum de 29,4 % en ions terre rare.

Tableau 27. Masse volumique des lots de poudres d'oxydes d'uranium et d'oxydes mixtes uranium, de néodyme ou de cérium

	UO ₂	(U-Nd)O ₂	(U-Ce)O ₂
Lot 1	11,4 g/cm ³	9,3 g/cm ³	8,8 g/cm ³
Lot 2	11,9 g/cm ³	9,6 g/cm ³	8,6 g/cm ³
Lot 3	11,5 g/cm ³	9,6 g/cm ³	8,9 g/cm ³
Théorique (29,4 % en TR)	10,97 g/cm ³	9,85 g/cm ³	9,84 g/cm ³

Les valeurs mesurées pour les poudres avec néodyme sont très proches des valeurs théoriques. Chaque lot d'UO₂ présente une valeur légèrement supérieure à celle attendue. La raison la plus probable est l'effet d'une surstoéchiométrie en oxygène des poudres d'oxydes. La masse volumique théorique d'UO_{2,1} est de 11,05 g.cm⁻¹. Cette valeur conforte l'hypothèse d'une poudre UO₂ surstoéchiométrique (résultant du stockage à l'air des poudres d'oxydes avant mise en forme).

En revanche, les trois lots d'oxydes dopés au cérium ont quant à eux une valeur de masse volumique inférieure à celle attendue théoriquement. Cet écart pourrait être expliqué par la présence d'aiguilles creuses (et étanches) comme observé sur des images MEB.

III- Broyage mécanique des poudres calcinées sous atmosphère réductrice

III.1. Protocole expérimental

L'homogénéisation de la morphologie des poudres a été réalisée par broyage mécanique dans un broyeur planétaire. Une quantité d'environ 7g de poudre a été placée dans une jarre de broyage en zircone. Le broyage a été effectué avec 7 billes en zircone de 1 cm de diamètre. Le

temps d'homogénéisation et la vitesse de rotation ont été fixés respectivement à 30 minutes et 600 tours par minute. Les broyages ont été réalisés à sec sans ajout de solvant.

III.2. Effet du broyage mécanique

III.2.1. Caractérisations MEB

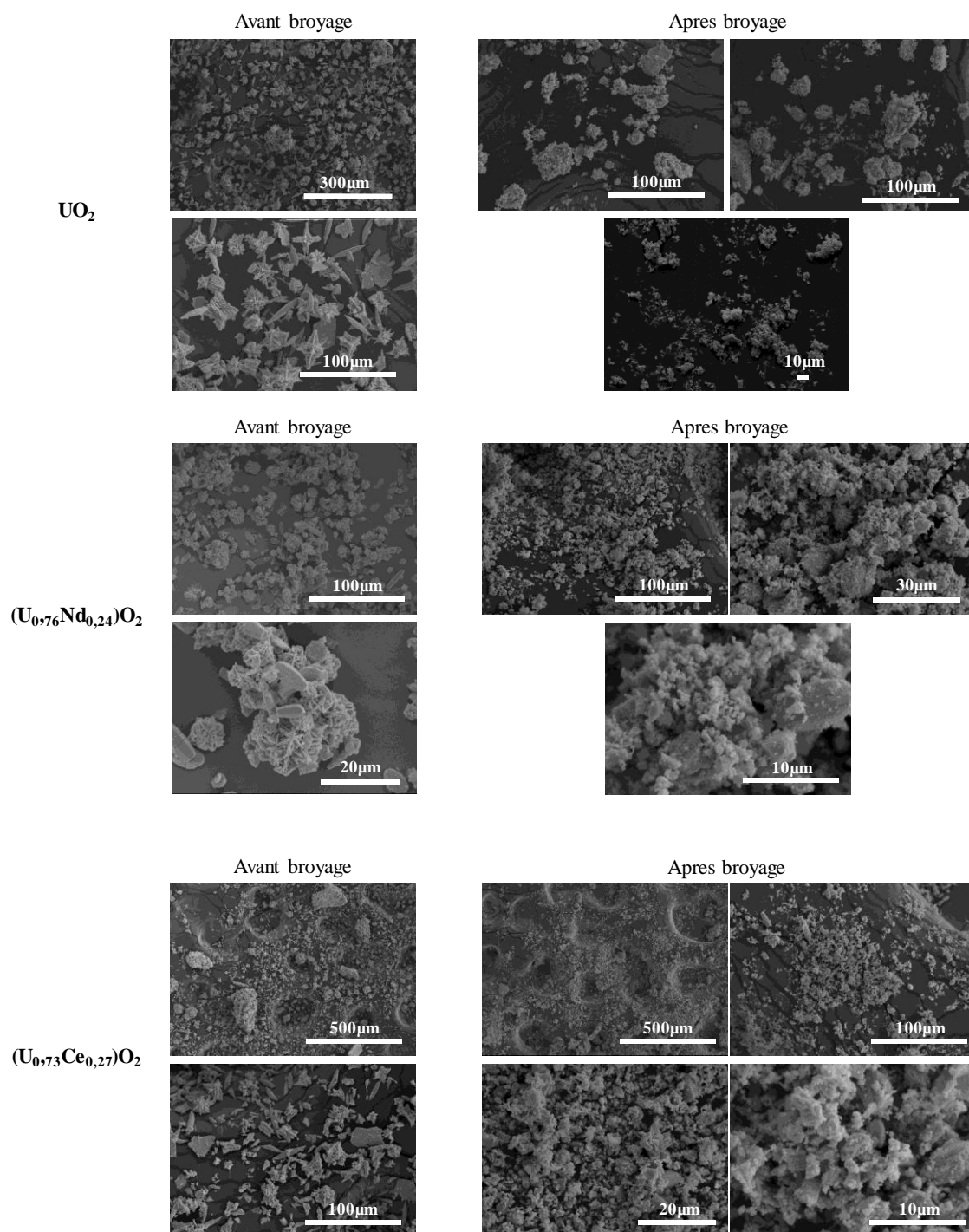


Figure 92. Micrographies MEB des poudres UO_2 , $(U_{0,76}Nd_{0,24})O_2$ et $(U_{0,73}Ce_{0,27})O_2$ avant et après broyage mécanique de 30 minutes à 600 trs.min^{-1}

L'examen visuel des images MEB (Figure 92) indique une morphologie similaire pour les lots de poudres broyées. Elles sont constituées d'agrégats et de particules fines. Les monocristaux micrométriques de forme allongée ressemblant à des grains de riz ont été cassés et plus aucun agglomérat supérieur à 100 μm n'est observé. Cette désagglomération partielle conduit à l'apparition de particules fines de taille submicronique.

III.2.3. Distribution granulométrique après broyage

La Figure 93 présente les distributions en volume et les volumes cumulés des lots 1 de chaque composition après broyage.

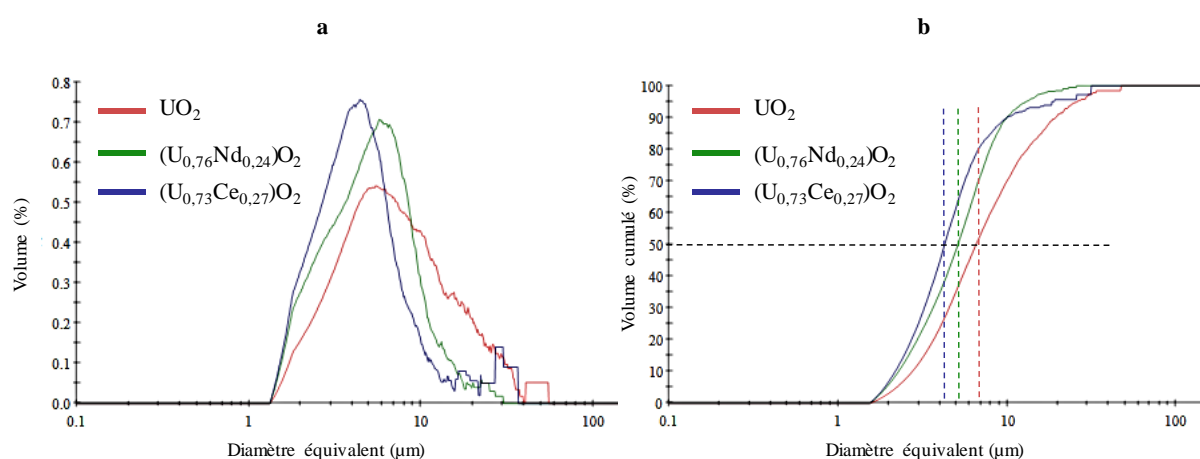


Figure 93. Distribution en volume de la poudre après broyage des lots 1 (a) et volume cumulé de celles-ci (b). UO_2 courbe rouge, $(\text{U}_{0,76}\text{Nd}_{0,24})\text{O}_2$ courbe verte et $(\text{U}_{0,73}\text{Ce}_{0,27})\text{O}_2$ courbe bleue

Malgré la présence d'une très faible quantité d'agglomérats supérieurs à 30 μm (2,5 % pour la poudre d' UO_2 et 5 % pour la poudre d'oxyde mixte d'uranium et de cérium), après broyage, les poudres présentent une distribution gaussienne tronquée aux faibles valeurs. 50 % de la poudre UO_2 a un diamètre équivalent supérieur à 6,6 μm et 50 % des poudres $(\text{U}_{0,76}\text{Nd}_{0,24})\text{O}_2$ et $(\text{U}_{0,73}\text{Ce}_{0,27})\text{O}_2$ ont un diamètre équivalent supérieur respectivement à 5,1 et 4,3 μm (Figure 93.b). Comme avant broyage, la poudre UO_2 présente une distribution granulométrique un peu plus large que les poudres d'oxydes mixtes. En effet, environ 90 % de la poudre des oxydes mixtes a un diamètre équivalent inférieur à 10 μm contre 70 % pour la poudre UO_2 .

La contribution des particules fines est mal considérée sur les courbes de distribution granulométrique en raison de la limite de détection associée aux longueurs d'onde du visible. Néanmoins, l'allure du pied des courbes (Figure 93.a) aux faibles valeurs, laisse présager d'un volume assez important de particules fines. Ce phénomène semble plus conséquent pour les poudres d'oxydes mixtes.

Le broyage a conduit à une diminution de la taille médiane des poudres et à un rétrécissement de la dispersion sans qu'il y ait toutefois d'évolution significative du span. La Figure 94 et le Tableau 28 illustrent cette évolution pour chaque lot de poudre étudiée. La diminution en taille la plus importante est observée pour la poudre UO_2 . Ceci conforte l'hypothèse sur la fragilité des gros agglomérats émise à la suite de l'observation de l'influence de l'agitation magnétique à l'étape d'imprégnation qui est nécessaire à l'obtention des sels mixtes d'uranyle et d'ions terres-rares.

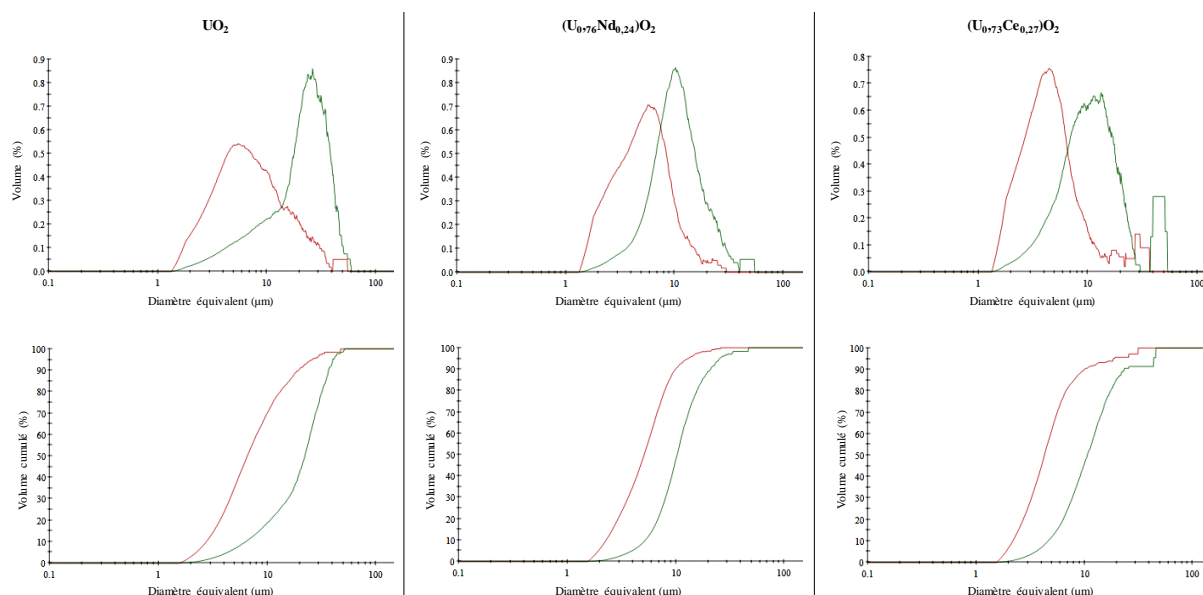


Figure 94. Distribution en volume de la poudre avant (courbe verte) et après (courbe rouge) broyage et volume cumulé pour les poudres UO_2 , $(U_{0,76}Nd_{0,24})O_2$ et $(U_{0,73}Ce_{0,27})O_2$

Tableau 28. Diamètre équivalent médian des particules avant et après broyage

	UO_2	$(U_{0,76}Nd_{0,24})O_2$	$(U_{0,73}Ce_{0,27})O_2$
Avant broyage	23 μm span = 1,36	11 μm span = 1,53	11 μm span = 1,75
Après broyage	6,6 μm span = 2,41	5,1 μm span = 1,50	4,3 μm span = 1,82

Le broyage conduit à une homogénéisation en forme et en taille des poudres, la rendant plus favorable à un bon comportement au frittage^{148,152}.

III.2.4. Effet du broyage sur la surface spécifique

Le Tableau 29 présente les valeurs de surface spécifique de deux lots de poudre broyée pour chaque composition. Une faible diminution de la surface spécifique est observée pour les lots UO_2 et $(\text{U}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{O}_2$ mais une légère augmentation est observée pour les lots d'oxydes mixtes $(\text{U}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$. La surface spécifique d'un matériau étant dépendante principalement de la taille des particules, de la rugosité de surface et de la porosité ouverte, le broyage léger appliqué aux différents lots de poudre a un effet antagoniste sur ces paramètres. Comme indiqué précédemment, le broyage contribue à diminuer la taille des particules (effet bénéfique *a priori*) mais rend plus régulières les particules conduisant à une diminution de la porosité accessible (effet délétère *a priori*). Il peut être considéré que pour les poudres $(\text{U}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$, qui initialement ont la plus petite valeur de surface spécifique, le gain lié à la diminution de la taille des particules est supérieur à la perte de l'irrégularité des particules, alors que pour les poudres UO_2 et $(\text{U}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{O}_2$ qui affichent les surfaces spécifiques initiales les plus fortes, la perte liée à des particules plus régulières est supérieure au gain de la diminution de taille. Ces effets antagonistes se compensant grandement, l'effet du broyage sur l'évolution de la surface spécifique demeure modeste.

Néanmoins, il peut être envisagé que pour les poudres $(\text{U}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$, les effets cumulés d'une homogénéisation morphologique et de l'augmentation de la réactivité de surface seront des atouts pour le frittage.

Tableau 29. Surface spécifique des poudres d'oxydes et oxydes mixtes avant et après broyage

	UO_2		$(\text{U,Nd})\text{O}_2$		$(\text{U,Ce})\text{O}_2$	
	Lot 1	Lot 2	Lot 1	Lot 2	Lot 1	Lot 2
Avant broyage (m^2/g)	$11,1 \pm 0,2$	$15,4 \pm 0,3$	$28,3 \pm 0,6$	$30,0 \pm 0,6$	$5,7 \pm 0,1$	$7,4 \pm 0,1$
Après broyage (m^2/g)	$10,7 \pm 0,2$	$13,5 \pm 0,3$	$25,6 \pm 0,5$	$25,2 \pm 0,5$	$6,2 \pm 0,1$	$8,2 \pm 0,1$

IV- Poudres calcinées sous air : effet de la température et de l'atmosphère

Cette partie traite de l'analyse des poudres d'oxydes issues de la calcination sous air décrite au chapitre II. Ces poudres ont été chauffées sous air à 1100°C pendant 16 heures. Après refroidissement, les diagrammes de diffraction X indiquent une phase α -U₃O₈ pour le précurseur sans terre rare (U32R_NH₄) et un mélange de phase composé d' α' -U₃O₈ ayant une faible teneur en néodyme et une phase de type fluorine plus riche en néodyme pour le précurseur dopé (U32R_Nd). Pour les 2 types de poudre, une consolidation des grains (phénomène de frittage) est observée (Figure 95). En revanche, la morphologie et la taille des particules sont identiques à celles déterminées pour les poudres issues de la calcination sous atmosphère réductrice.

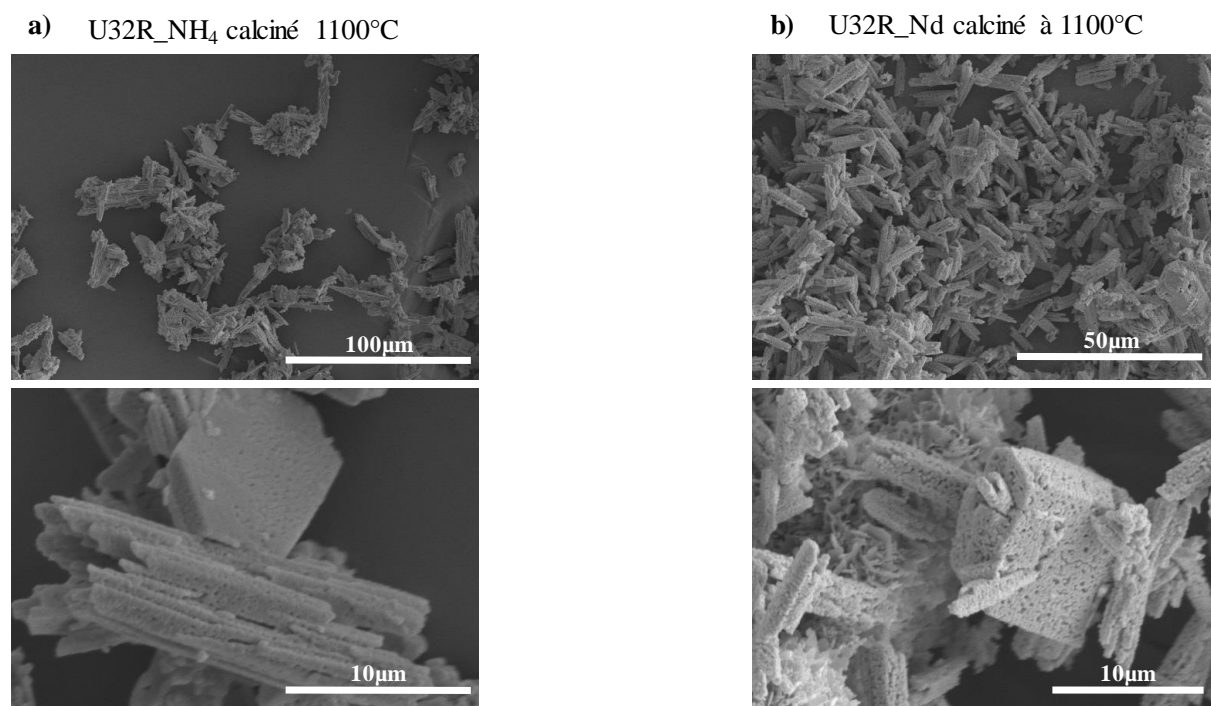


Figure 95. Micrographies MEB des poudres ex-U32R_NH₄ et ex-U32R_Nd calcinées sous air à 1100°C pendant 16 heures

Les mesures de surface spécifique conduisent à des valeurs faibles, de l'ordre du 1 m²/g (Tableau 30), pour les deux types de poudre. Cette réduction conséquente de la surface spécifique par rapport aux poudres calcinées à 560°C sous atmosphère Ar/H₂ (2 %) durant 2

heures est à rapprocher de la formation de ponts solides entre les grains entraînant l'élimination de la porosité intergranulaire.

Afin d'augmenter la réactivité de ces poudres, une succession de broyages courts (10 minutes) a été effectuée. Chaque séquence de broyage conduit à la disparition des particules anguleuses, à l'apparition de particules submicroniques, comme montré sur la Figure 96, et à une augmentation graduelle de la surface spécifique (Tableau 30). Au bout de 40 minutes de broyage, les poudres ont une surface spécifique 3 fois plus grande que les poudres brutes de calcination.

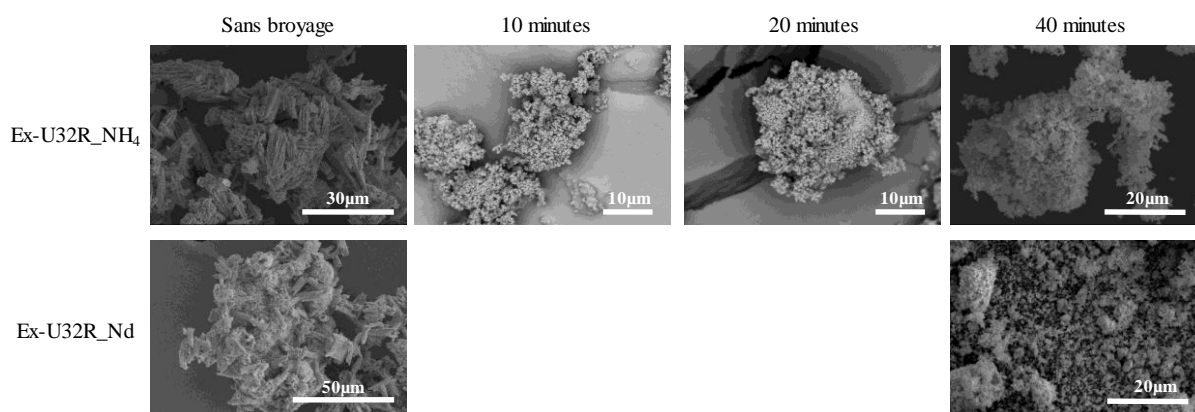


Figure 96. Micrographies MEB des poudres *ex-U32R_NH₄* et *ex-U32R_Nd* sans broyage, après 10 minutes, 20 minutes et 40 minutes de broyage à 600 tours/minutes

Tableau 30. Evolution de la surface spécifique en fonction du temps de broyage pour les poudres *ex-U32R_NH₄* et *ex-U32R_Nd*

	Ex-U32R_NH₄	Ex-U32R_Nd
Sans broyage	1,1 ± 0,2 m ² /g	1,0 ± 0,2 m ² /g
10 minutes	2,2 ± 0,4 m ² /g	2,6 ± 0,4 m ² /g
20 minutes	3,4 ± 0,6 m ² /g	2,9 ± 0,6 m ² /g
40 minutes	4,1 ± 0,8 m ² /g	3,5 ± 0,8 m ² /g

Conclusion chapitre IV

Les distributions en taille et en forme des poudres traitées thermiquement pendant 2 heures sous atmosphère réductrice (560°C) ont été déterminées grâce aux observations MEB et en microscopie optique. Les trois types de poudres, UO_2 , $(\text{U,Nd})\text{O}_2$ et $(\text{U,Ce})\text{O}_2$ présentent de grandes similitudes. A l'état brut de calcination, elles sont constituées d'agrégats de tailles variées (10 à 300 μm) majoritaires (~ 75 % en volume pour la poudre UO_2 , et de l'ordre de 50 % pour celles dopées) et de particules micrométriques de forme allongée ressemblant à des grains de riz en proportion minoritaire (~ 18 % en volume pour les poudres $(\text{U,Ce})\text{O}_2$ et ~ 7 % pour les poudres UO_2 et $(\text{U,Nd})\text{O}_2$). Cette forte hétérogénéité semble être liée aux conditions d'élaboration du précurseur U32R_NH_4 et serait indépendante de l'imprégnation et des traitements thermiques.

La taille médiane des particules est de l'ordre de 22 μm pour l'oxyde d'uranium, et environ 10 μm pour $(\text{U,Nd})\text{O}_2$ et $(\text{U,Ce})\text{O}_2$.

De manière surprenante, la valeur de la surface spécifique du composé $(\text{U,Nd})\text{O}_2$ de l'ordre de 30 m^2/g est de deux à cinq fois supérieure à celle des poudres UO_2 et $(\text{U,Ce})\text{O}_2$. L'origine de cette différence significative pourrait être liée à la modification de l'état de surface des grains (rugosité) lors de l'étape d'imprégnation. A noter que ces poudres présentent des valeurs relativement élevées pour des céramiques nucléaires.

Afin d'homogénéiser la distribution en taille et en forme des poudres, une courte étape de broyage mécanique a été effectuée. La morphologie des poudres broyées est constituée seulement d'agglomérats de forme indéfinie mais présentant une dispersion plus étroite. La taille médiane des particules est de 6,6, 5,1 et 4,3 μm , pour UO_2 , $(\text{U,Nd})\text{O}_2$ et $(\text{U,Ce})\text{O}_2$ respectivement. Également, le broyage fait apparaître des particules submicroniques. La surface spécifique des poudres après broyage est de l'ordre de 25 m^2/g pour les oxydes mixtes à base d'ions uranium et néodyme et de l'ordre de 10 m^2/g pour les oxydes UO_2 et ceux contenant les ions uranium et cérium. Le broyage conduit à une homogénéité de la morphologie des poudres, une réduction de la taille des particules, mais ne modifie que modestement les valeurs de surface spécifique. L'absence de variation de la surface spécifique avant et après broyage peut être attribuée à des effets antagonistes du broyage sur la taille des particules (effet bénéfique) et sur la disparition des porosités ouvertes (effet néfaste).

Des lots de poudres avec et sans néodyme, calcinés sous air 1100°C pendant 16 heures, ont été également analysés. Les tailles et les morphologies sont du même ordre de grandeur que celles déterminées pour les poudres issues du traitement thermique sous atmosphère réductrice. Le traitement thermique long et à haute température entraîne la formation de ponts entre les grains de poudre et à un début de résorption de la porosité. Ces poudres présentent des surfaces spécifiques beaucoup plus faibles (de l'ordre de 1 m²/g). Un broyage de 40 minutes conduit à des poudres constituées d'agglomérats, de particules submicroniques et de particules fines. Le broyage augmente la surface spécifique d'un facteur 3,5 pour atteindre des valeurs d'environ 4 m²/g (lors d'un broyage à 600 tours par minute pendant 40 minutes).

L'étude de la calcination et des propriétés granulaires montrent que la morphologie des poudres d'oxydes est essentiellement contrôlée par les conditions de précipitation du sel de peroxy-hydroxyde d'uranyle et d'ammonium initial. L'étape d'imprégnation n'aurait une influence que dans le cas du néodyme, en modifiant l'état de surface de grains, ce qui entraîne une augmentation majeure de la surface spécifique. Également, les conditions de calcination (température et atmosphère) n'ont pas une influence significative sur la morphologie des particules de poudre, mais elles ont une très forte influence sur la réactivité de surface de celle-ci. La calcination à haute température (et sous air) entraîne une chute importante de la surface spécifique des poudres par rapport à une calcination à température intermédiaire (et sous Ar/H₂).

Chapitre V

**Frittage de poudres d'oxydes
*ex peroxo-hydroxyde***

Chapitre V : Frittage de poudre d'oxydes ex peroxy-hydroxyde

Ce chapitre décrit le protocole de mise en forme des poudres d'oxydes d'uranium et d'oxydes mixtes d'uranium et de néodyme ou de cérium ainsi que leur densification par traitement thermique. Il présente une analyse phénoménologique du frittage sur trois lots de poudres de type UO_2 , $(U_{1-x}Nd_x)O_{2+y}$, $(U_{1-x}Ce_x)O_2$, avec des teneurs en terres rares comprises entre 24 et 28 % at. Cette étude utilise des poudres brutes de calcination, ou avec une légère homogénéisation par broyage mécanique, mais sans aucun ajout d'additif permettant d'améliorer la compaction ni de substances porogènes. Le cycle de frittage a été déduit d'une étude dilatométrique préalable. Ce chapitre présente également un test de frittage de poudres d'oxydes mixtes dont la teneur en terres-rares a été ajustée avec de l' UO_2 , et également le résultat de traitement thermique d'une poudre calcinée sous air à 1100°C (poudre biphasique constituée d'une phase de type $\alpha-U_3O_8$ en mélange avec une phase de type fluorine contenant du néodyme).

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer l'aptitude au frittage des poudres ex peroxy-hydroxydes obtenues par traitement thermique et d'analyser la microstructure des pastilles, en portant une attention particulière au taux de densification, à la taille des grains, à la nature de la porosité et à l'homogénéité cationique.

I- Mise en forme et pressage des crus

I.1. Mise en forme par pressage uniaxial

Lors de ces travaux, les crus ont été obtenus par pressage uniaxial, à l'aide d'une presse hydraulique manuelle et d'un moule à pastiller cylindrique de 8 mm de diamètre de manière à obtenir des comprimés d'environ 1,5 g (Figure 97). La pression appliquée a varié entre 250 et 400 MPa pour une durée de compaction de 5 minutes. Aucun additif n'a été ajouté à la poudre initiale tant pour la mise en forme (liant) ou le contrôle de la porosité (porogène). De l'acide stéarique est appliqué sur les parois du moule et les faces des enclumes afin de garantir une lubrification adaptée lors du cycle de pressage.

Le contrôle du taux de compaction a été réalisé par mesure géométrique (à l'aide d'un pied à coulisse pour déterminer la largeur ($2R$) et la hauteur (h) du comprimé) suivant la relation

$$\text{suivante : } \tau = \frac{\rho(\text{géométrique})}{\rho(\text{théorique})} \times 100$$

$$\text{Où } \rho(\text{géométrique}) = \frac{\text{masse du comprimé (g)}}{\pi \times R^2 \times h}$$

$\rho(\text{théorique})$ est la masse volumique théorique du comprimé, soit $10,97 \text{ g.cm}^{-3}$ pour UO_2 . Les masses volumiques des oxydes mixtes à base de néodyme et de cérium ont été déterminées de la façon suivante :

$$\rho(\text{U}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{O}_{2+y} = 1-x \rho(\text{UO}_2) + x \rho(\text{Nd}_2\text{O}_3) \text{ avec } \rho(\text{Nd}_2\text{O}_3)^{135} = 7,32 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$\rho(\text{U}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2 = 1-x \rho(\text{UO}_2) + x \rho(\text{CeO}_2) \text{ avec } \rho(\text{CeO}_2)^{153} = 7,21 \text{ g.cm}^{-3}$$

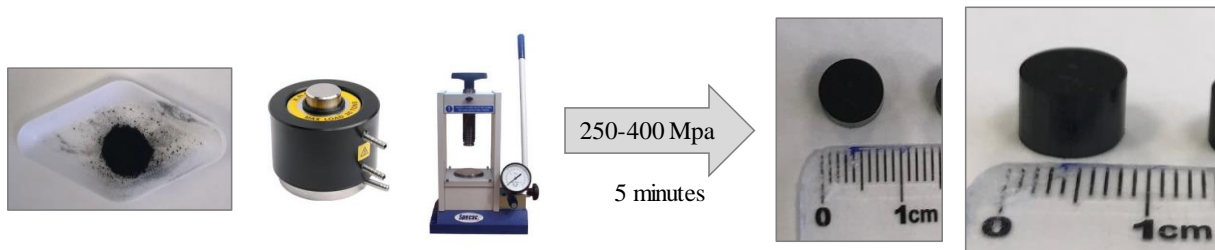


Figure 97. Illustration du protocole de mise en forme des crus par pressage uniaxial. De gauche à droite : Poudre d'oxyde, moule à pastiller avec piston de diamètre 8mm, presse hydraulique uniaxiale et photographies d'un cru

I.2. Taux de compaction des corps crus

Le Tableau 31 présente les taux de compaction obtenus pour l'oxyde d'uranium et les oxydes mixtes d'uranium avec du néodyme ou du cérium sous l'effet de deux pressions, 250 et 400 MPa. Les poudres sont soit brutes de calcination soit désagglomérées mécaniquement. Le choix de la pression appliquée a été arbitraire. Il visait à obtenir des comprimés se tenant mécaniquement tout en permettant de voir une influence de la pression sur le taux de compaction (industriellement la pression de compactage des crus est comprise entre 150 et 500 MPa⁹⁵)

Tableau 31. Taux de compaction des comprimés obtenus par pressage uniaxial de poudres d'oxydes d'uranium et d'oxydes mixtes uranium/terres rares ayant subi un broyage de 30 minutes ou brutes de calcination. L'incertitude sur les valeurs est de 0,1 %

	UO ₂		(U,Nd)O ₂		(U,Ce)O ₂	
	Sans broyage	Avec broyage	Sans broyage	Avec broyage	Sans broyage	Avec broyage
250 MPa	48 %	/	44 %	/	50 %	/
400 MPa	50 %	55 %	46 %	52 %	53 %	56 %

La pression appliquée a peu d'influence sur la compaction des crus pour un type de poudre donnée. Pour rappel, la morphologie des poudres a été homogénéisée par un broyage mécanique de 30 minutes en broyeur planétaire conduisant à la fragmentation des agrégats et des particules de forme allongée. Ce broyage mécanique de la poudre est à l'origine de la meilleure compaction des crus produits avec les lots de poudres homogénéisées. De plus, l'apparition de particules fines lors du broyage induit un meilleur empilement lors de la phase de réarrangement au cours du compactage. En effet, elles permettent de combler des espaces entre les agrégats ou agglomérats¹⁵⁴.

Les taux de compaction des crus (de l'ordre de 50 %) sont typiques de ceux obtenus industriellement lors de la mise en forme des comprimés d'UO₂ ou de MOX avant traitement thermique (compris entre 50 et 60 %)⁹⁵.

II- Détermination des conditions de frittage

Des analyses dilatométriques ont été menées afin de déterminer la température favorable à la densification des échantillons, avec les taux de retraits associés. Pour cela, les comprimés ont été traités thermiquement pendant 12 heures à 1550°C (température maximale de fonctionnement de l'appareillage) sous flux d'argon (1,3 L/h) avec une rampe de montée et de descente en température de 5°C/min.

II.1. Etude dilatométrique des crus issus de poudres non broyées

Les comprimés UO_2 , $(\text{U}_{0,71}\text{Nd}_{0,29})\text{O}_2$ et $(\text{U}_{0,74}\text{Ce}_{0,26})\text{O}_2$ ont été obtenus suivant le protocole décrit dans le paragraphe I.1. Ils résultent de poudres brutes de calcination, et suite à la mise en forme, ils ont un taux de compaction initial de 50(0,1), 46(0,1) et 53(0,1) % respectivement.

Les variations du retrait linéaire relatif ont été suivies en fonction de la température (Figure 98.a). La Figure 98 (b) représente le retrait linéaire relatif mesuré en fonction de la durée du palier isotherme, de 12 heures à 1550°C , et la Figure 98 (c) représente quant à elle le taux de la densification relative en fonction de la température du traitement thermique.

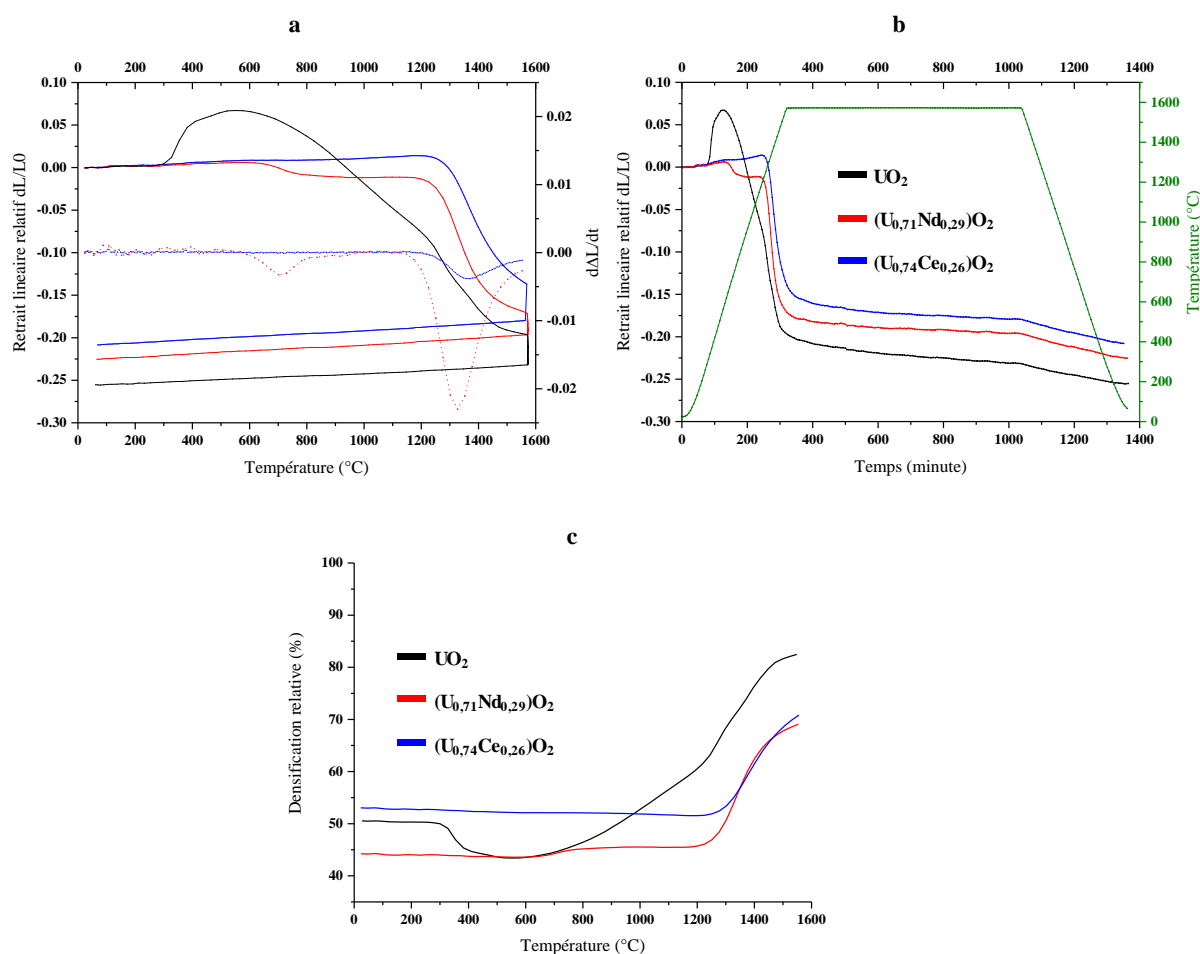


Figure 98. Variation du retrait linéaire relatif en fonction de la température (a), variation du retrait linéaire relatif en fonction de la durée de calcination à 1550°C (b) et densification relative en fonction de la température (c) lors d'un traitement thermique sous argon ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) de poudres non broyées UO_2 (—), $(\text{U}_{0,71}\text{Nd}_{0,29})\text{O}_2$ (—) et $(\text{U}_{0,74}\text{Ce}_{0,26})\text{O}_2$ (—) (les courbes en pointillés correspondent aux cinétiques de retrait)

L'évolution du retrait (Figure 98.a) des oxydes mixtes $(\text{U}_{0,71}\text{Nd}_{0,29})\text{O}_2$ et $(\text{U}_{0,74}\text{Ce}_{0,26})\text{O}_2$ est proche lors du traitement thermique. Néanmoins, la montée en température pour le

comprimé à base de cérium montre le seul effet de la dilatation jusqu'à 1250°C. Cette expansion est régulière alors que l'évolution de $(U_{0,71}Nd_{0,29})O_2$ présente un retrait d'environ 2 % vers 600°C.

Ce retrait est certainement lié aux départs d'espèces volatiles adsorbées par la poudre lors de son stockage à l'air avant la mise en forme. En effet, les analyses ATG couplées à la spectrométrie de masse (cf chapitre III § II.1.1) ont révélé un départ d'oxydes azotés et carbonés vers 600°C.

Le début du retrait pour les oxydes $(U_{0,71}Nd_{0,29})O_2$ et $(U_{0,74}Ce_{0,26})O_2$ se situe vers 1250°C, et atteint sa vitesse de retrait maximale vers 1350°C indiquant les phénomènes de frittage (fusion des grains et densification). La présence d'un seul pic de retrait maximal (à 1350°C) pour les oxydes ternaires indique l'absence d'un frittage réactif^{110,155}. Ceci confirme également que la poudre employée correspond bien à une solution solide entre les cations au sein de la structure fluorine. Lors d'un frittage réactif, la dérivée des courbes de cinétiques de retrait présentent 2 pics, l'un lié à la densification des grains, l'autre à la formation de la solution solide.

L'allure de la courbe de retrait d' UO_2 est différente. Le retrait peut être décomposé en trois parties :

- Un gonflement traduisant une dilatation de la pastille à partir de 300°C. Cette dilatation atteint son maximum vers 550°C avec un gonflement relatif de 7 %. Cette dédensification ne peut pas être assimilée à la dilatation des grains lors de la montée en température. Cette valeur de l'expansion sur une plage étroite de température serait plutôt à associer à une réaction chimique.
- Un retrait quasi linéaire au-delà de 550°C et jusqu'à environ 1250°C. Ce retrait est de l'ordre de 9 %.
- Un deuxième retrait de 1250°C à 1550°C, englobant deux taux de retrait maximum, un à 1270°C et un à 1370°C. Le retrait total est de 11 %. (il correspond à une densification relative de 82 %).

Le gonflement de la pastille à 300°C pourrait être dû à une oxydation des grains d' UO_2 . Ce gonflement a déjà été observé dans la littérature mais lors d'étude en atmosphère oxydante, telle que celle de Kutty *et al*¹⁰⁷ sous CO_2 et celle de Berzati *et al*¹⁵⁵ réalisée sous argon + 500ppm d' O_2 . Les deux études révèlent une oxydation en surface d' UO_2 en U_3O_7 provoquant un gonflement du même ordre de grandeur que celui observé sur notre comprimé. En fin de cycle

de frittage cette pastille est fissurée. Ce résultat est assez étonnant car ce gonflement n'est observé que sur la pastille d' UO_2 et non sur les pastilles d'oxyde mixtes, qui à l'inverse présentent un retrait vers 600°C . Ce retrait est particulièrement marqué pour l'oxyde ternaire U-Nd-O.

Néanmoins, le retrait linéaire entre 550 et 1250°C de 9% témoigne du début de la densification avec une augmentation du retrait vers 1250°C .

La variation du retrait linéaire relatif en fonction du temps (Figure 98.b) montre que quel que soit l'oxyde, un retrait continu est présent durant toute la durée du palier de 12 heures (environ $2,5\%$ pour $(\text{U}_{0,71}\text{Nd}_{0,29})\text{O}_2$, $3,7\%$ pour UO_2 , et $4,5\%$ pour $(\text{U}_{0,74}\text{Ce}_{0,26})\text{O}_2$). L'observation des courbes lors du maintien en température isotherme, indique un frittage incomplet puisqu'aucun palier n'est atteint, y compris après 12 heures de traitement thermique. Un phénomène de densification est encore présent.

Les densifications relatives à la température la plus élevée (1550°C) au début du palier (Figure 98.c) sont de $82,0(1)$, $69,0(1)$ et $71,0(1)\%$ respectivement pour UO_2 , $(\text{U}_{0,71}\text{Nd}_{0,29})\text{O}_2$ et $(\text{U}_{0,74}\text{Ce}_{0,26})\text{O}_2$. Ces valeurs sont relativement faibles sachant que théoriquement l'élimination de la porosité ouverte se traduit par un taux de densification compris entre 92 et 95% (ces valeurs témoignent d'une densification non terminée lors du palier de maintien en température). Néanmoins, le taux de compaction initial ne semble pas modifier le taux de densification à la température maximale. En effet, la pastille $(\text{U},\text{Nd})\text{O}_2$ a le même taux de densification à 1550°C que la pastille $(\text{U},\text{Ce})\text{O}_2$ malgré une différence de compaction de 8% initialement.

II.2. Etude dilatométrique des crus issus de poudres broyées

Des études similaires ont été réalisées sur des échantillons ayant été homogénéisés par un broyage mécanique de 30 minutes. Les comprimés UO_2 , $(\text{U}_{0,72}\text{Nd}_{0,28})\text{O}_2$ et $(\text{U}_{0,72}\text{Ce}_{0,28})\text{O}_2$ avec un taux de compaction initial de $54,0(1)$, $52,0(1)$ et $56,0(1)\%$ respectivement ont été traités thermiquement à 1550°C pendant 12 heures (rampe de montée et descente de $5^\circ\text{C}/\text{min}$) sous flux d'argon ($1,3\text{ L/h}$).

La Figure 99 (a) présente le retrait linéaire relatif en fonction de la température, le retrait linéaire relatif en fonction du temps de traitement thermique est présenté sur la Figure 99 (b) et sur la Figure 99 (c), le taux de densification relatif en fonction de la température.

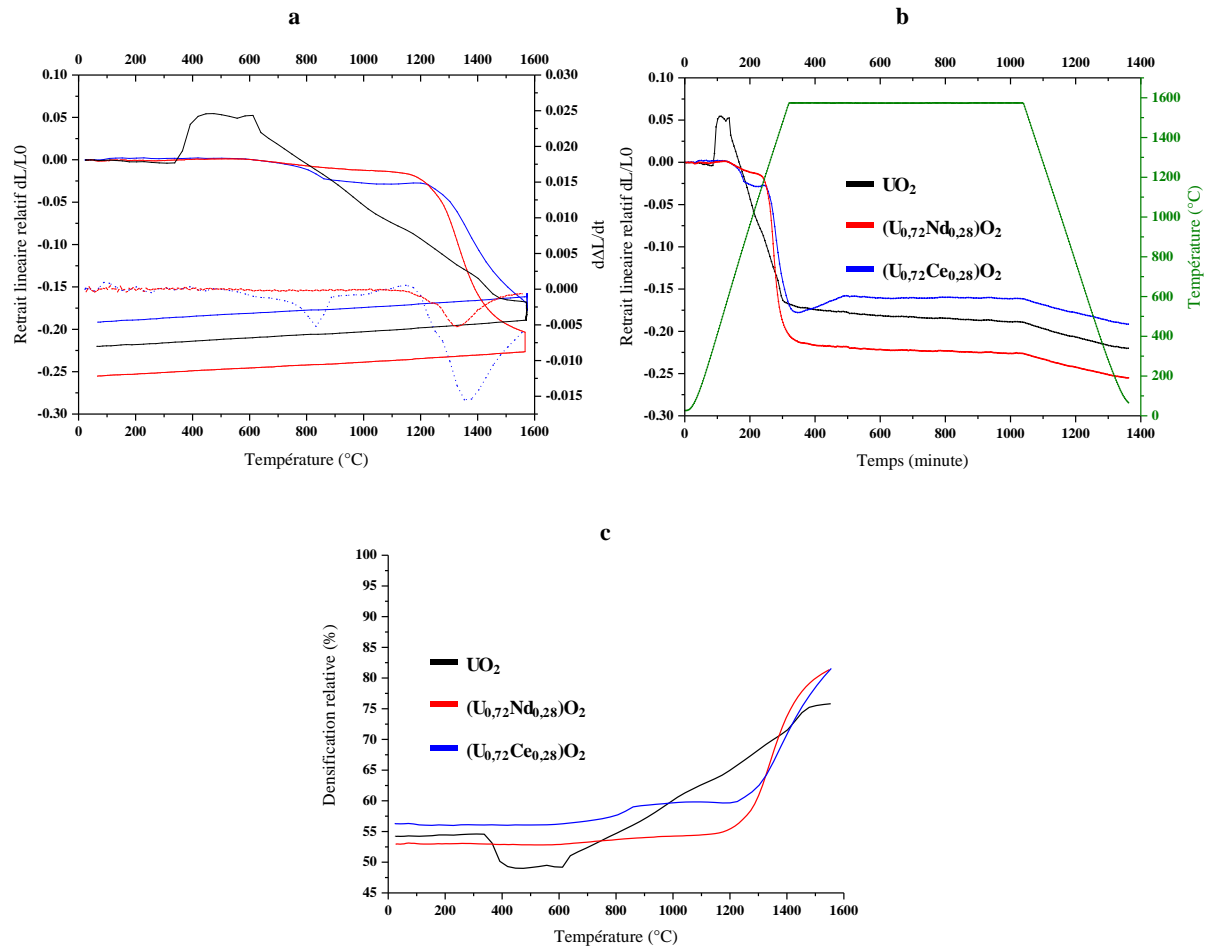


Figure 99. Variation du retrait linéaire relatif en fonction de la température (a), variation du retrait linéaire relatif fonction de la durée de calcination à 1550 $^{\circ}\text{C}$ (b) et densification relative en fonction de la température (c) lors d'un traitement thermique sous argon (5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) de poudres broyées UO_2 (—), $(\text{U}_{0,72}\text{Nd}_{0,28})\text{O}_2$ (—) et $(\text{U}_{0,72}\text{Ce}_{0,28})\text{O}_2$ (—) (les courbes en pointillés correspondent aux cinétiques de retrait)

L'allure des courbes dilatométriques des comprimés issus de poudres broyées est similaire à celle obtenue lors des compacts sans broyage. Le gonflement vers 300 $^{\circ}\text{C}$ pour l'oxyde UO_2 est également présent témoignant d'une réaction chimique d'oxydation. A la suite de ce gonflement, un retrait continu est observé de 500 à 1400 $^{\circ}\text{C}$. A 1400 $^{\circ}\text{C}$, le phénomène de retrait s'intensifie.

Les oxydes mixtes $(\text{U}_{0,72}\text{Nd}_{0,28})\text{O}_2$ et $(\text{U}_{0,72}\text{Ce}_{0,28})\text{O}_2$ présentent un retrait modéré à partir de 600 $^{\circ}\text{C}$ comme observé pour la poudre non broyée de composition $(\text{U}_{0,71}\text{Nd}_{0,29})\text{O}_2$. La température de début de retrait se situe vers 1200 $^{\circ}\text{C}$, et a une vitesse maximale vers 1350 $^{\circ}\text{C}$ pour les deux oxydes mixtes. Comme lors des études des poudres non broyées, une seule vitesse de retrait maximale est observée témoignant de l'absence de frittage réactif.

Les courbes de retrait en fonction du temps montrent que pour les oxydes UO_2 et $(\text{U}_{0,72}\text{Nd}_{0,28})\text{O}_2$, le retrait n'atteint pas un palier même au bout des 12 heures signifiant que la densification n'est pas terminée. Lors du palier de maintien à la température, un phénomène de gonflement est observé pour la pastille $(\text{U}_{0,72}\text{Ce}_{0,28})\text{O}_2$. Ce phénomène peut être associé à un phénomène appelé solarisation¹⁵⁶. Ce phénomène est activé thermiquement et se traduit par un gonflement de la pastille, causé par la dilatation de gaz contenus dans les pores fermés qui engendre une dédensification. Néanmoins, le taux de densification (de l'ordre de 80 %) en début de palier, lors du gonflement, est assez faible. La présence de porosité fermée est discutable.

Ces observations montrent que l'homogénéisation par broyage mécanique ne semble pas modifier les températures de densification (de l'ordre de 1250°C pour les oxydes issus de poudres non broyées), en revanche un taux de densification plus élevé est obtenu pour les poudres d'oxydes mixtes, de l'ordre de 80 % à la température maximale avant le palier contre 70 % (pour les poudres non broyées) (cf Figure 99.c).

La Figure 100 présente les analyses dilatométriques de deux pastilles $(\text{U}_{0,72}\text{Ce}_{0,28})\text{O}_2$ issues du même lot de poudre broyée pendant 30 minutes. La courbe noire présente l'analyse de la pastille $(\text{U}_{0,72}\text{Ce}_{0,28})\text{O}_2$ issue d'une poudre stockée (plusieurs semaines) à l'air avant mise en forme, alors que la courbe rouge est celle d'un comprimé issu de la poudre ayant été stockée en boîte à gant sous atmosphère contrôlée (argon, H_2O , $\text{O}_2 < 0,5$ ppm). Le comportement de ces deux comprimés est le même à l'exception du retrait de l'ordre de 2 % vers 600°C. Cette observation, montre que ce retrait est lié aux conditions de stockage de la poudre, et donc à la présence d'espèces adsorbées par celle-ci. La présence d'impuretés ne modifie pas la température de début de frittage.

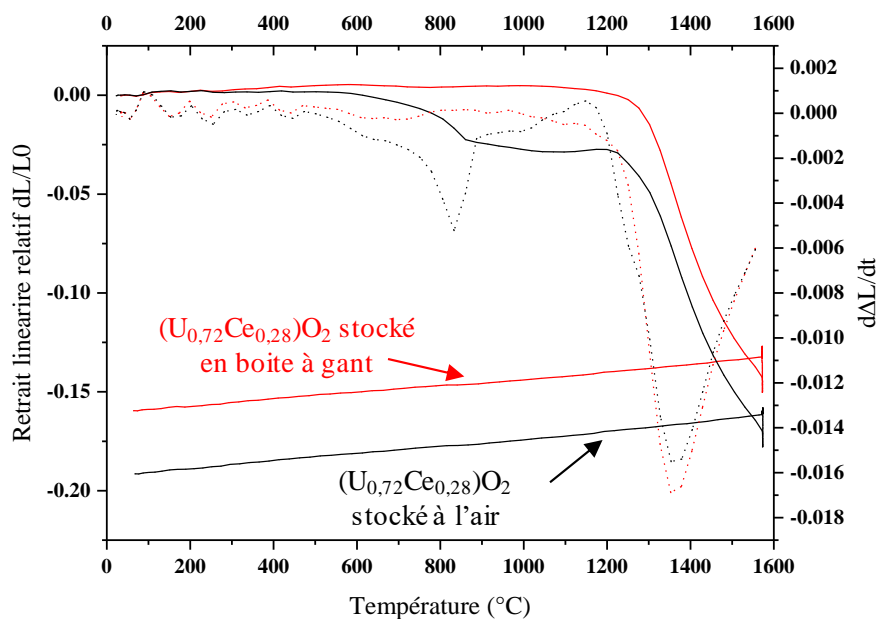


Figure 100. Analyse dilatométrique ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 1550°C , 12 heures sous argon) pour $(\text{U}_{0,72}\text{Ce}_{0,28})\text{O}_2$ d'une pastille issue d'une poudre stockée à l'air (—) et en boîte à gant sous atmosphère contrôlée (argon, H_2O , O_2 , $0,5 < \text{ppm}$) (—) (les courbes en pointillés correspondent aux cinétiques de retrait)

En dépit de modalités expérimentales similaires, tant sur la morphologie des poudres, que sur les caractéristiques des crus, ou sur les conditions de frittage, aucune analyse mathématique des données dilatométriques n'a été entreprise. Le concept de Master Sintering Curve permet d'accéder aux paramètres physiques de la densification et cela indépendamment des profils de chauffage⁹⁸ et a été appliqué avec succès aux céramiques nucléaires¹⁰⁶. Les trois raisons principales ayant conduit à l'arrêt de l'analyse des courbes reposent sur :

- La présence d'un gradient de compaction inhérent à la fabrication de comprimés d'une hauteur significative. Le transfert de pression est plus important à proximité des enclumes qu'au centre de la pastille. Ce phénomène est d'autant plus accentué que la poudre présente une distribution morphologique hétérogène et qu'aucun liant n'a été employé.
- La suspicion d'une réoxydation des comprimés UO_2 conduisant à un gonflement initial et à une évolution continue du retrait sur une plage de températures anormalement longue pour ne considérer que la densification ne dépend que des seuls effets de diffusion. Notre poudre UO_2 ne peut pas être employée pour extraire des valeurs de référence utiles à la comparaison avec les poudres d'oxydes ternaires, U, Nd et U, Ce.

- La densification insuffisante (70 à 80 %), trop éloignée de l'achèvement de l'étape de retrait pour permettre d'évaluer avec crédibilité le mode densifiant associé aux diffusions en volume ou aux joints de grains.

Dans la suite des travaux, que ce soit pour des crus issus de poudres broyées ou non, la température de frittage sera au minimum de 1650°C pour espérer atteindre la fin du processus de densification caractérisé par la résorption de la porosité ouverte.

III- Frittage sous atmosphère inerte ou réductrice des compacts issus de poudres broyées et non broyées : effet du temps de palier, de la rampe de montée en température, de la température de traitement et de l'atmosphère de conversion des peroxy-hydroxyde en oxyde

III.1. Frittage naturel sous atmosphère

La densification des crus s'effectue par traitement thermique sous atmosphère contrôlée (inerte ou réductrice). Une étape de détensionnement (Figure 101.c) à 1150°C (1/5^{ème} du temps du palier) est effectuée afin de limiter au maximum les effets des contraintes mécaniques résiduelles. La Figure 101 présente une photographie d'un cru avant et après traitement thermique et l'exemple d'un programme de frittage utilisé dans la suite de l'étude.

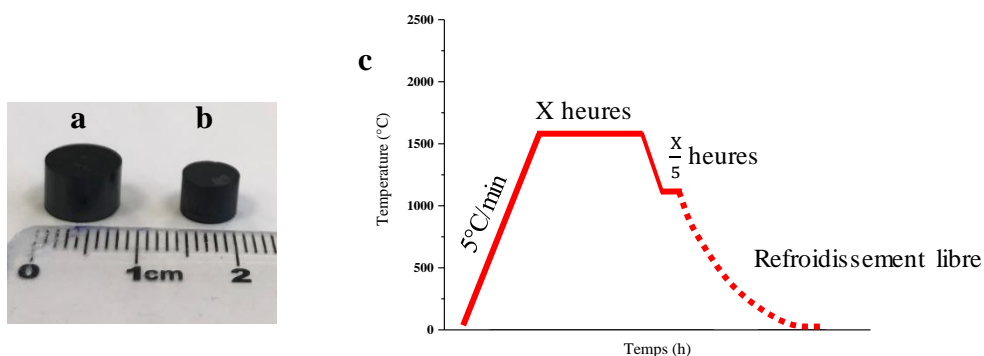


Figure 101. Photographie d'un corps cru avant (a) et après (b) traitement thermique à 1650°C pendant 8 heures sous argon et exemple d'un cycle de frittage utilisé pour la densification des corps crus (c)

Lors des traitements thermiques, une rampe de chauffage constante de 5°C/min a été utilisée. La totalité du cycle de frittage est réalisée sous flux de gaz au débit de 100 L/h. A la suite du plateau de détensionnement, le refroidissement est libre selon l'inertie du four.

III.2. Effet du traitement thermique sur la morphologie des grains

Cette partie présente l'effet du broyage et du temps de palier sur la densification, la porosité et la taille des grains. Pour cela, plusieurs paliers, 4, 8, 12 et 18 heures à 1650°C (rampe 5°C/minute) sous flux d'argon (100 L/h) ont été effectués. Les caractérisations ont été réalisées par observations MEB, la densification après traitement thermique a été déterminée par des mesures géométriques. L'ensemble des pastilles issues de poudres brutes de calcination sont de composition : UO_2 , $(\text{U}_{0,72}\text{Nd}_{0,28})\text{O}_2$ et $(\text{U}_{0,72}\text{Ce}_{0,28})\text{O}_2$. Celles ayant été homogénéisées par broyage mécanique de 30 minutes sont : UO_2 , $(\text{U}_{0,76}\text{Nd}_{0,24})\text{O}_2$ et $(\text{U}_{0,73}\text{Ce}_{0,27})\text{O}_2$.

III.2.1. Observation de la surface des pastilles par MEB obtenues à partir de poudres avec et sans broyage

La Figure 102 présente les microstructures de la surface des pastilles (issues de poudres brutes de calcination et broyées) frittées sous argon à 1650°C pendant 4, 8, 12 et 18 heures. La Figure 103 montre les micrographies MEB de la surface des pastilles mixtes uranium/néodyme $(\text{U}_{0,72}\text{Nd}_{0,28})\text{O}_2$ issues de poudres non broyées et $(\text{U}_{0,76}\text{Nd}_{0,24})\text{O}_2$ pour celles obtenues après broyage. La Figure 104 quant à elle présente la surface des pastilles $(\text{U}_{0,73}\text{Ce}_{0,27})\text{O}_2$ et $(\text{U}_{0,72}\text{Ce}_{0,28})\text{O}_2$ obtenues avec et sans broyage respectivement après frittage sous argon à 1650°C.

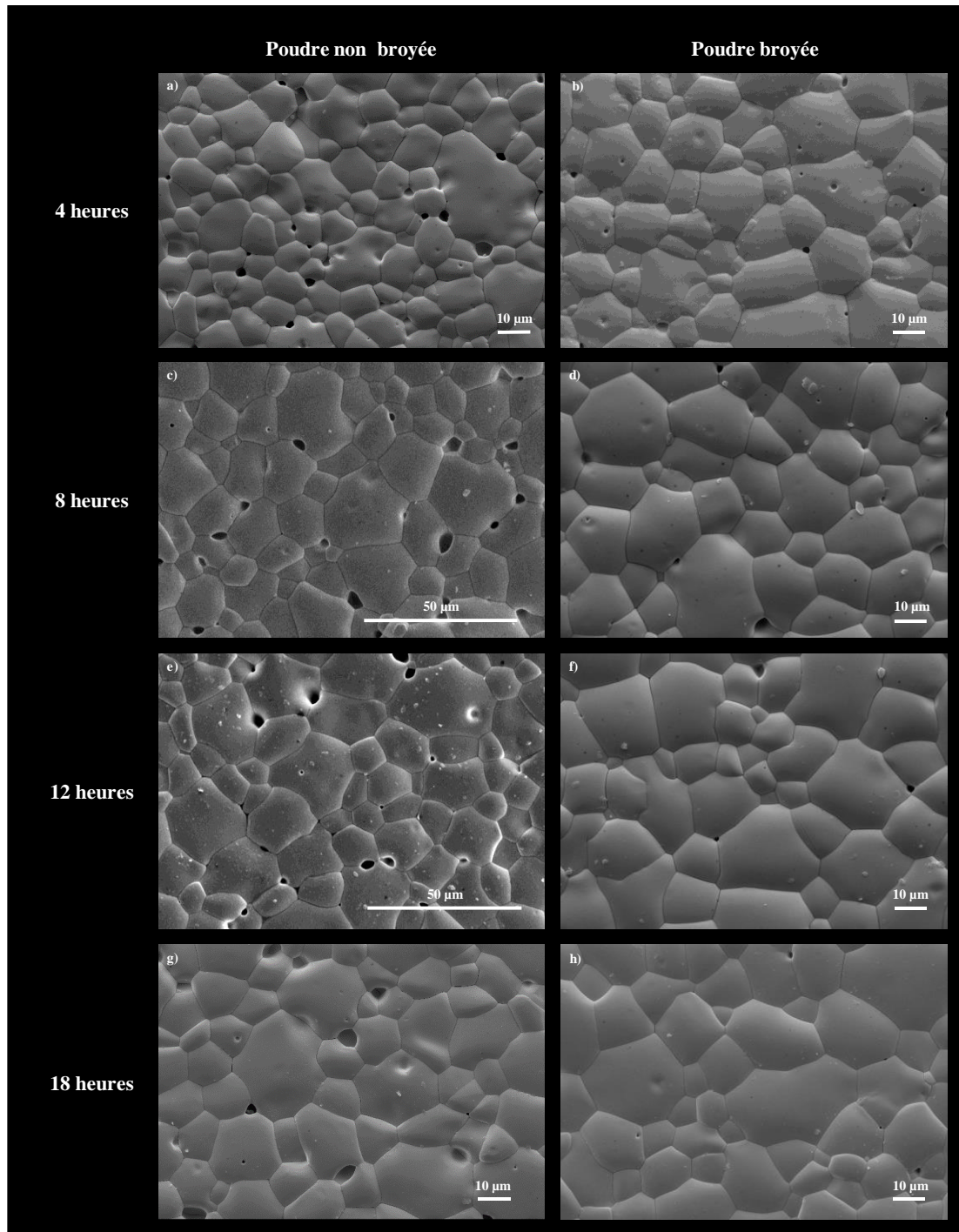


Figure 102. Photographies MEB de la surface des pastilles UO_2 (issues de poudres non broyées et broyées) frittées à $1650^{\circ}C$ sous argon pendant 4, 8, 12 et 18 heures

Visuellement, quel que soit le temps de frittage et ayant subi un broyage ou non, les microstructures des pastilles d' UO_2 (Figure 102) après traitement thermique à $1650^{\circ}C$ sont caractéristiques de pastilles densifiées (présence de joint de grains et de grains facettés). Néanmoins, les surfaces des pastilles issues de poudres broyées (Figure 102 droite) sont constituées de moins de pores.

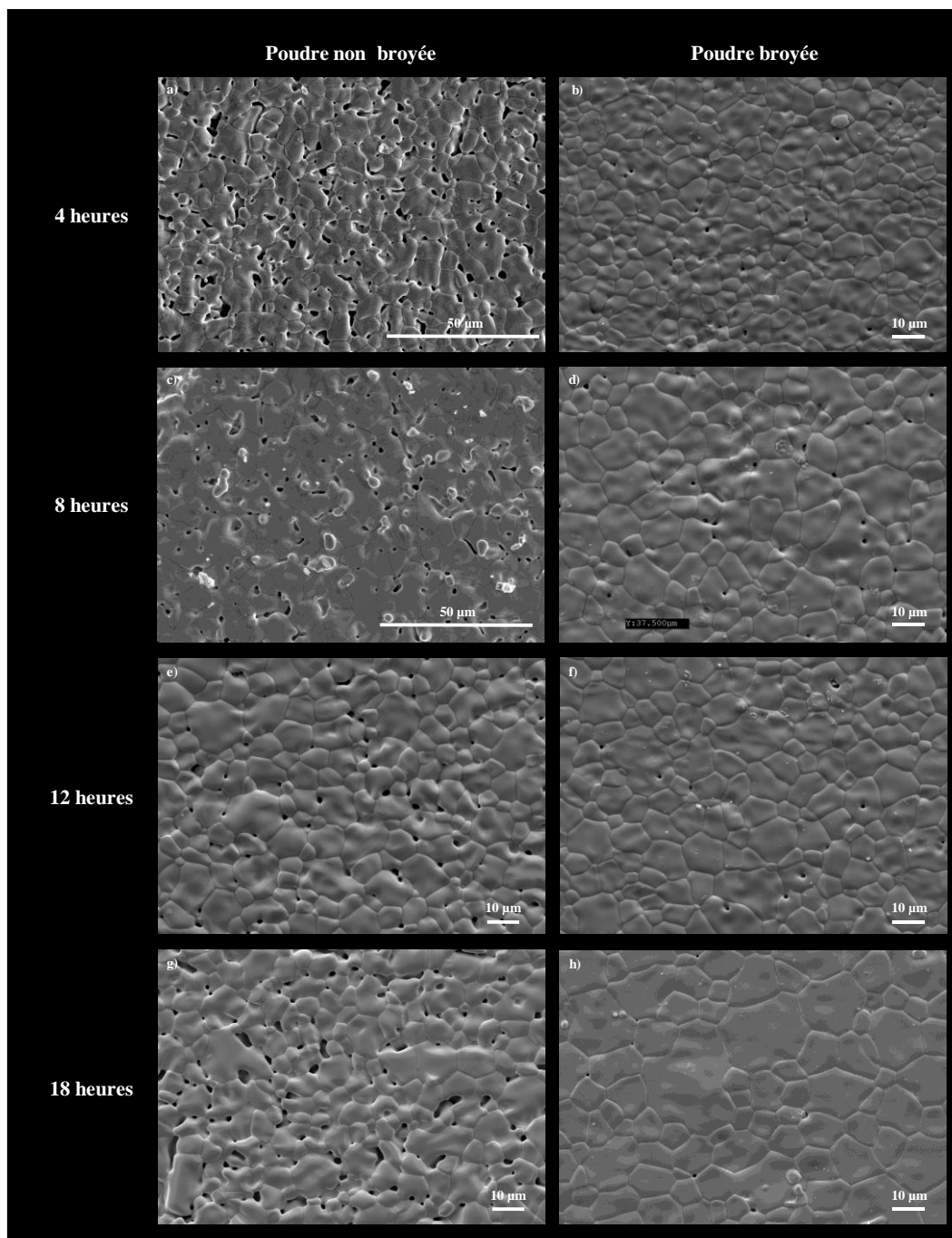


Figure 103. Photographies MEB de la surface des pastilles $(U_{1-x}Nd_x)O_2$ (issues de poudres non broyées et broyées) frittées à 1650°C sous argon pendant 4, 8, 12 et 18 heures

Les surfaces des pastilles issues des poudres sans broyage (Figure 103, gauche) sont caractérisées par de nombreux pores, et des grains très peu facettés témoignant d'une mauvaise densification (excepté celle frittée pendant 12 heures qui présente une morphologie typique d'un matériau plus densifié). En revanche, les surfaces des pastilles provenant de poudre broyée (Figure 103, droite) sont caractéristiques de matériaux denses avec une quasi absence de porosité et la présence de grains facettés.

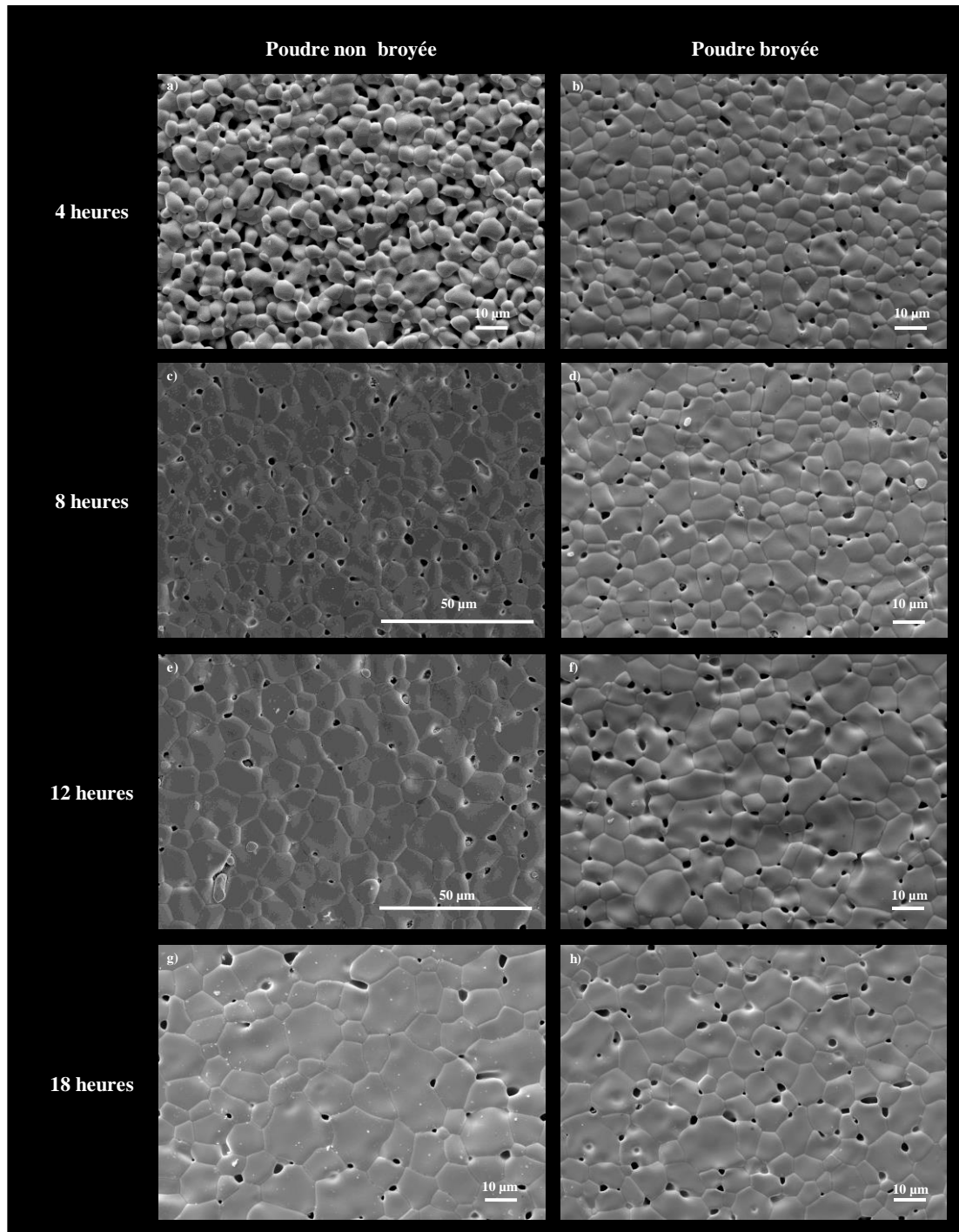


Figure 104. Photographies MEB de la surface des pastilles $(U_{1-x}Ce_x)O_2$ (issues de poudres non broyées et broyées) frittées à $1650^\circ C$ sous argon pendant 4, 8, 12 et 18 heures

La surface de la pastille frittée pendant 4 heures issue de poudre brute (Figure 104. a) présente la morphologie d'une très faible densification. A partir de 8 heures de traitement thermique pour les pastilles non broyées, et dès 4 heures pour les pastilles issues de poudres broyées, les surfaces des pastilles sont semblables, caractérisées par la présence de porosité et de grains facettés.

Le Tableau 32 présente les taux de densification des pastilles suite au traitement thermique sous argon à 1650°C en fonction du temps de maintien du traitement thermique. La densité relative a été déterminée suivant la relation suivante : $\tau = \frac{\rho(\text{géométrique})}{\rho(\text{théorique})} \times 100$.

Tableau 32. Densification relative des pastilles après frittage sous argon. Incertitude de 0,1 % sur les taux de densification

	UO ₂		(U _{1-x} Nd _x)O ₂		(U _{1-x} Ce _x)O ₂	
	Sans broyage	Avec broyage	Sans broyage	Avec broyage	Sans broyage	Avec broyage
4 heures	80 %	91 %	85 %	98 %	75 %	85,5 %
8 heures	86,5 %	92 %	87 %	98 %	84 %	85 %
12 heures	90,5 %	91 %	90,5 %	98 %	85 %	84 %
18 heures	87 %	91 %	95 %	99 %	87 %	85,5 %
	Augmente puis constant	Constant	Augmentation constante	Constant	Augmente puis constant	Constant

Les mesures de densification montrent que le taux de densification des pastilles d'UO₂ obtenues à partir de poudre brute, augmente avec la durée du maintien en température de l'ordre de 80 % lors d'un palier de 4 heures pour atteindre une densification de 90,5 % lors d'un maintien de 12 heures, puis une légère diminution de densification se produit lors d'un palier de température de 18 heures (87 % de densification). Une augmentation constante est observée lors du frittage des pastilles (U_{0,72}Nd_{0,28})O₂ issues de poudres non broyées avec un taux de densification de 85 % pour un palier de 4 heures, et de 95 % lors d'un palier de 18 heures. De la même manière, le taux de densification des pastilles (U_{0,72}Ce_{0,28})O₂ issues de poudre non broyée augmente en fonction de la durée du palier en température puis se stabilise à un taux de densification de l'ordre de 85 % à partir de 8 heures de palier.

En revanche, une densification constante en fonction du temps de maintien en température est observée lorsque les pastilles sont issues d'une poudre broyée, de l'ordre de 91 % pour UO₂, de l'ordre de 98 % pour les pastilles (U_{0,76}Nd_{0,24})O₂ et 85 % pour les pastilles (U_{0,73}Ce_{0,27})O₂.

L'effet de l'homogénéisation de la morphologie de la poudre initiale joue un rôle important sur la densification pour les courts temps de palier et cela quelle que soit la composition chimique. Cela suggère une très forte influence sur les premières étapes du frittage, en particulier sur la formation des ponts solides entre les grains, phénomène consolidant mais non densifiant contrôlé par une diffusion superficielle. L'homogénéisation de la poudre facilite le contact entre les grains et donc favorise le transport de la matière (par diffusion) pour former les joints de grains. De plus, lors de la densification, l'homogénéité (en taille et en forme) de la poudre va favoriser l'étape de densification en réduisant les défauts et ainsi favoriser la diffusion aux joints de grains ou en volume.

Néanmoins, une porosité plus importante est observée quelle que soit la durée du palier entre les pastilles issues de poudres non broyées et celles obtenues après un broyage. En plus d'avoir un fort impact sur le taux de densification, de manière générale, la surface des pastilles issues de poudres broyées présente des joints de grains fins et des grains facettés, ce qui témoigne d'une croissance cristalline. Une densification plus faible a été systématiquement obtenue pour les pastilles dopées au cérium. La forte porosité ouverte confirme cette faible densification (Figure 104). De manière générale, on constate que lors des paliers de temps de frittage supérieur à 8 heures, nous avons une densification qui a tendance à demeurer constante, voire à diminuer dans certains cas. Quelle que soit la composition de la pastille, l'observation des joints de grains montre que pour des temps de palier de 4 heures, les joints de grains présentent des rayons de courbure (indiquant un déplacement des joints de grains). Avec l'augmentation du temps de palier, ces rayons de courbures s'amenuisent, les joints de grains sont de plus en plus rectilignes. Ceci témoigne d'une croissance cristalline en cours, qui est particulièrement visible lors du palier de frittage court (4 heures).

Aucune étude quantitative sur les pores n'a été menée. Néanmoins, les pastilles issues de poudre brute de calcination sont constituées principalement de pores intergranulaires alors que les pastilles issues de poudres broyées, sont constituées de pores intergranulaires et également intragranulaires suggérant une croissance cristalline rapide. Cette observation est principalement visible sur les pastilles d' UO_2 et les pastilles de $(\text{U,Nd})\text{O}_2$, qui présentent les taux de densification les plus élevés. Ceci indique que l'étape de densification est en voie ou totalement aboutie, et que le processus de résorption de la porosité fermée est le phénomène dominant. Les pastilles issues de poudres broyées sont principalement constituées de pores de petite taille et de forme circulaire, qui sont principalement localisés aux points triples signifiant la fermeture de la porosité et la croissance granulaire (apport de la matière des grains vers les

joints de grains). A l'inverse, les surfaces des pastilles issues de poudres non broyées contiennent des pores de forme allongée, localisés le long des joints de grains indiquant un apport préférentiel de la matière des joints de grains vers les grains.

III.2.2. Taille des grains

La taille des grains à la surface des pastilles après traitement thermique a été déterminée par une étude statistique avec le logiciel ImageJ. Une conversion directe des images MEB en mode binaire permet un traitement automatisé, conduisant à la détermination des diamètres de Féret des grains. Le comptage a été réalisé pour plus de 100 grains de chaque pastille. Les distributions en nombre des diamètres de Féret sont présentées sur la Figure 105 pour UO_2 , Figure 106 pour $(\text{U}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{O}_2$ et Figure 107 pour $(\text{U}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$. Le Tableau 33 présente les diamètres de Féret médians déterminés après l'étude statistique de la surface des pastilles. Malgré les taux de densification relativement élevés obtenus pour les pastilles $(\text{U}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{O}_2$ issues de poudres non broyées (85 et 95 % respectivement), les micrographies MEB n'ont pas permis d'obtenir des images de qualité suffisante pour procéder à l'étude statistique de la taille des grains.

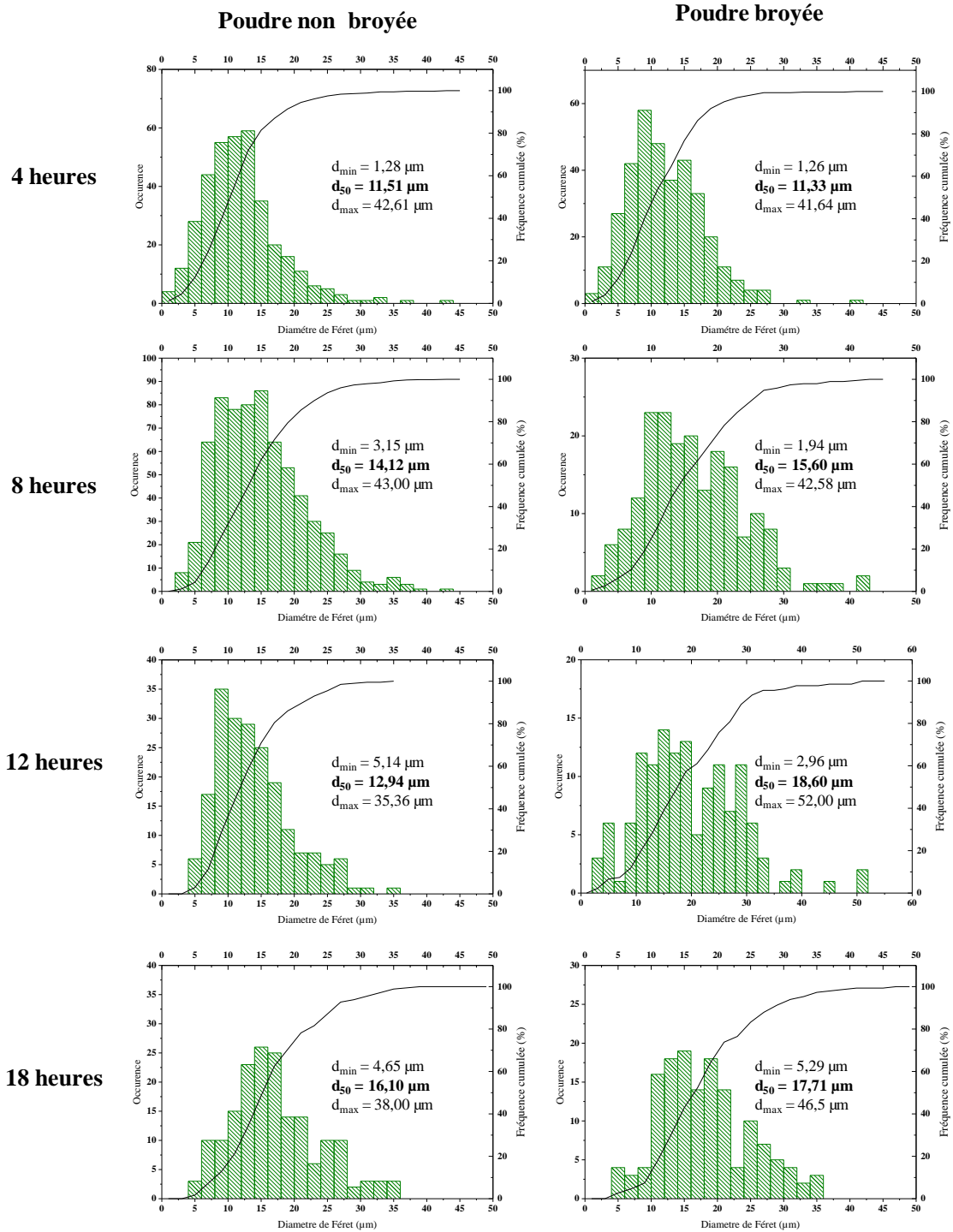


Figure 105. Distribution en nombre de la taille des grains lors du frittage d'UO₂

Les distributions en taille des grains des pastilles d'UO₂ issues de poudres non broyées et broyées (Figure 105) montrent qu'une distribution plus large est obtenue après homogénéisation morphologique par broyage. Le temps de palier ne modifie pas cette tendance.

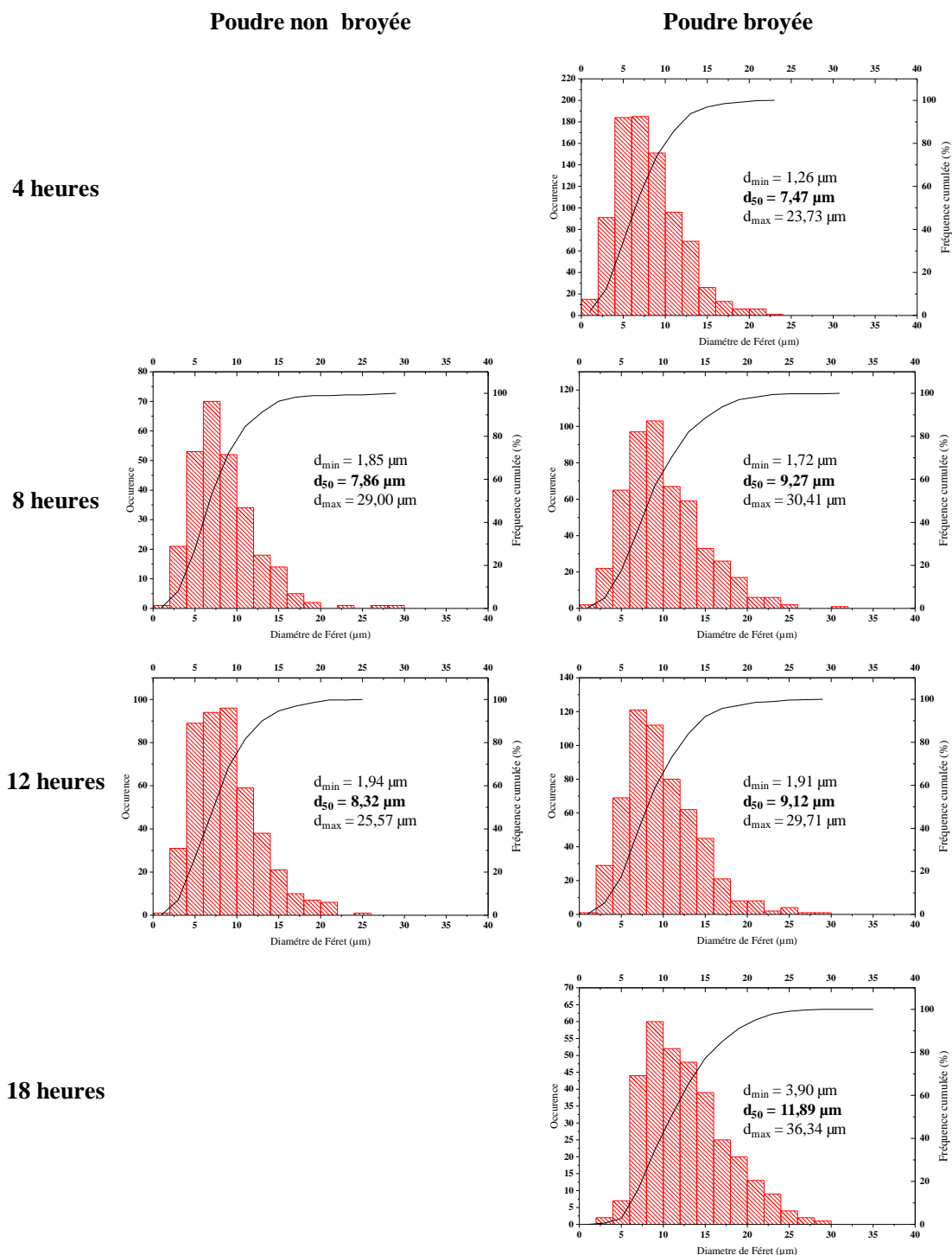


Figure 106. Distribution en nombre de la taille des grains lors du frittage de $(U_{1-x}Nd_x)O_2$

L'étude statistique de la distribution en taille des grains pour les pastilles $(U_{1-x}Nd_x)O_2$ (Figure 106) montre une même tendance quel que soit le traitement apporté à la poudre avant mise en forme. Une distribution homogène en taille caractérise ces pastilles.

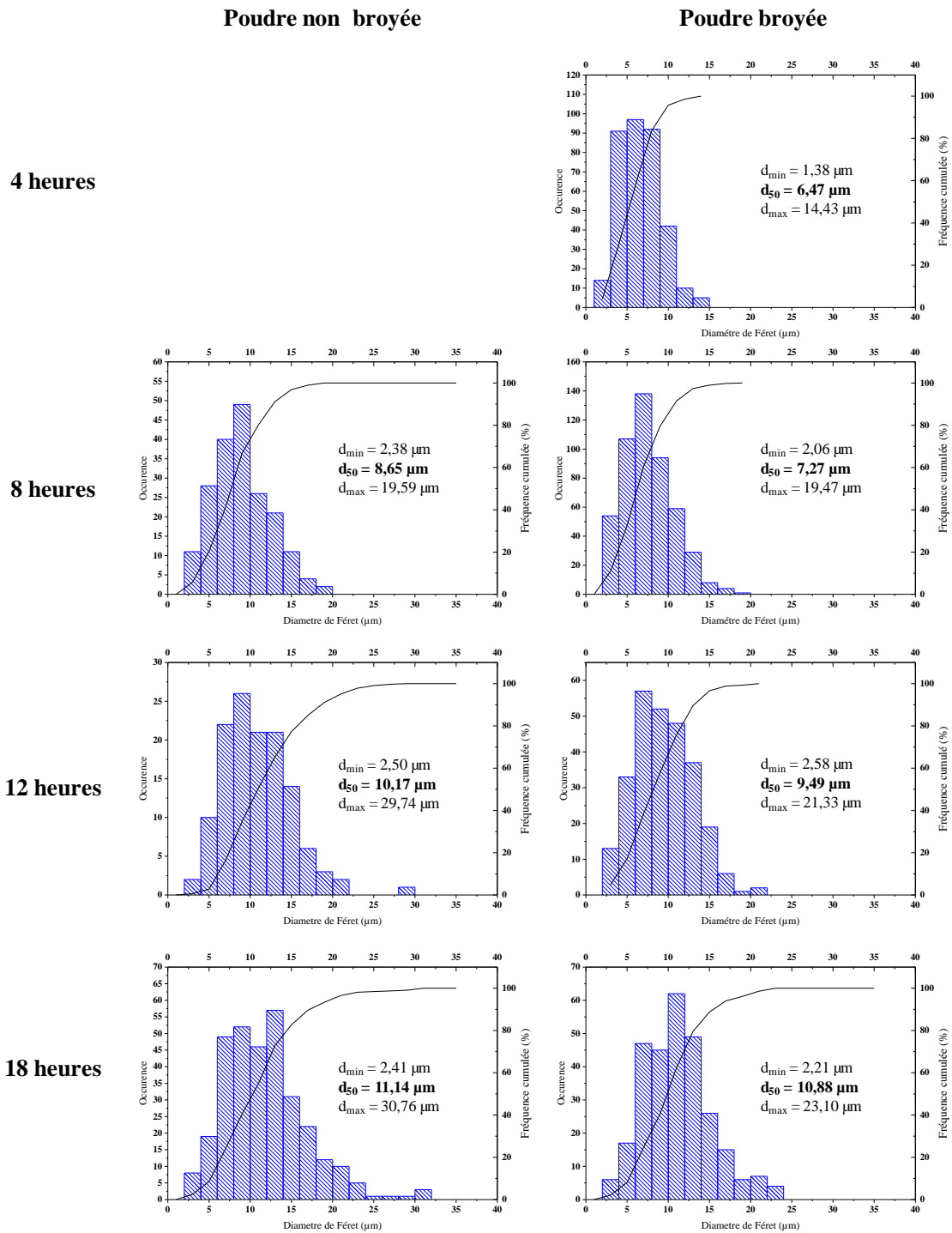


Figure 107. Distribution en nombre de la taille des grains lors du frittage de $(U_{1-x}Ce_x)O_2$

Pour le système ternaire au cérium, les courbes de distributions en taille des grains (Figure 107) montrent que l'homogénéisation de la poudre réduit la dispersion en taille des grains à la surface des pastilles frittées.

Le Tableau 33 présente les valeurs des diamètres médians déterminés par traitement statistique des grains à la surface des pastilles issues de poudres broyées et non broyées. Ces valeurs sont présentées en fonction des différents temps de maintien du traitement thermique.

Tableau 33. Diamètre de Féret médian et écart type lors des différents temps de frittage

	UO ₂		(U _{1-x} Nd _x)O ₂		(U _{1-x} Ce _x)O ₂	
	Sans broyage	Avec broyage	Sans broyage	Avec broyage	Sans broyage	Avec broyage
4 heures	11,5 µm σ = 5,9	11,3 µm σ = 5,9	-	7,5 µm σ = 3,7	Trop poreux	6,5 µm σ = 2,4
8 heures	14,1 µm σ = 6,8	15,6 µm σ = 7,6	7,86 µm σ = 3,9	9,3 µm σ = 4,5	8,6 µm σ = 2,1	7,3 µm σ = 3,0
12 heures	12,9 µm σ = 5,7	18,6 µm σ = 9,2	8,3 µm σ = 3,9	9,1 µm σ = 4,3	10,2 µm σ = 4,1	9,5 µm σ = 3,5
18 heures	16,1 µm σ = 6,9	17,7 µm σ = 7,6	-	11,9 µm σ = 4,9	11,1 µm σ = 4,9	10,9 µm σ = 4,1

De manière générale, la croissance granulaire augmente avec le temps de frittage (comme observé lors du frittage du MOX¹⁵⁷). La taille de grains est presque deux fois plus grande pour l'oxyde d'uranium que celle des oxydes mixtes au néodyme et au cérium. Cette observation est valable quel que soit le temps de maintien en température. En effet, la taille des grains des pastilles obtenues à partir d'une poudre non broyée est de l'ordre de 11 µm pour un frittage de 4 heures et de 16 µm lors d'un frittage de 18 heures pour UO₂. Pour les pastilles avec du néodyme et sans broyage, la taille des grains passe de 7,8 µm à 8,3 µm (entre 8 et 12 heures), et pour celles avec du cérium, de 8,6 à 11 µm (entre 8 heures et 18 heures de palier).

La même tendance d'augmentation de la taille des grains est constatée lorsque les pastilles proviennent d'une poudre homogénéisée par broyage. La taille des grains pour le système UO₂ varie entre 11 et 19 µm, pour les pastilles (U_{1-x}Nd_x)O₂, la taille varie entre 7,5 et 12 µm et pour les pastilles (U_{1-x}Ce_x)O₂ entre 6,5 et 11 µm.

Pour les systèmes UO_2 et $(\text{U}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{O}_2$, pour une même durée de palier de température, l'homogénéisation en taille de la poudre implique une augmentation de la taille des grains. Une faible diminution de la taille des grains est observée pour les pastilles $(\text{U}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$.

L'incorporation de terre rare a donc un impact sur la croissance cristalline et sur l'homogénéité en taille. Les distributions en taille des grains contenant des terres rares sont beaucoup plus restreintes (écart-type plus faible) que celles des grains d' UO_2 . Toutefois, l'incorporation de terres-rares semble être un frein dans la croissance cristalline.

III.2.3. Durée du palier de frittage

Comme décrit précédemment, pour les paliers supérieurs à 8 heures, le taux de densification a tendance à demeurer constant voire à diminuer. L'examen attentif des joints de grains des pastilles traitées pendant plus de 8 heures, (flèches rouge Figure 108 b et c) montre un creusement des scions intergranulaires. L'origine de ce déchaussement pourrait être liée à une ségrégation des défauts aux joints de grains.

La surface des grains présente des stries concentriques caractéristiques d'un phénomène d'évaporation/condensation depuis la surface. Ce type de transport de la matière est classiquement attendu pour un frittage naturel de céramiques (faible écoulement visqueux sous contrainte). Comme ce phénomène de diffusion est observé au milieu des grains mais aussi aux joints de grains, il est probable qu'il soit à l'origine de la consolidation des grains et de la création des joints de grains, ainsi que de la résorption de la porosité fermée.

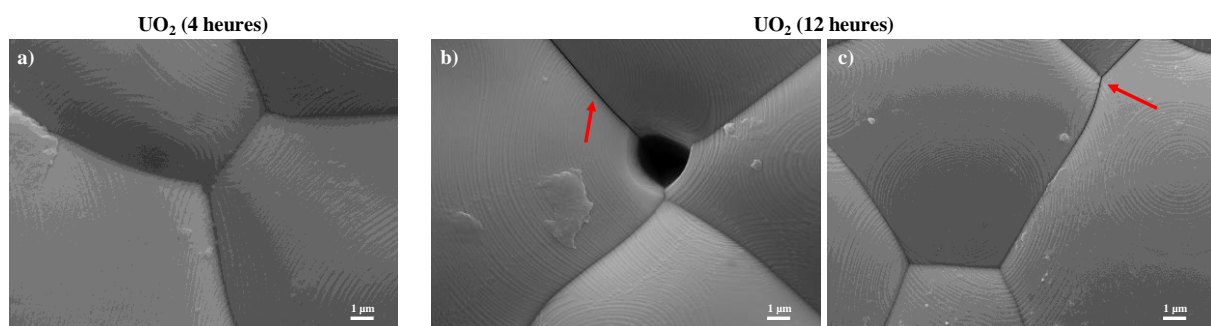


Figure 108. Micrographies MEB de la surface d'une pastille d' UO_2 frittée sous argon avec une durée de palier de 4 heures (a) et de 12 heures (b et c)

III.3. Effet d'une rampe de montée en température de 2°C/minute

Afin de voir l'impact de la rampe de montée en température sur le taux de densification et la taille des grains, un test de frittage à 1650°C sous argon (100 L/h) pendant 4 heures avec une rampe de montée en température de 2°C/minute a été réalisé sur des pastilles UO_2 , $(\text{U}_{0,72}\text{Nd}_{0,28})\text{O}_2$ et $(\text{U}_{0,72}\text{Ce}_{0,28})\text{O}_2$ issues de poudres homogénéisées par broyage mécanique.

Le Tableau 34 présente les taux de densification et les diamètres médians obtenus après traitement statistique des images, ainsi que ceux obtenus pour une rampe de 5°C/min. La pastille $(\text{U}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_2$ présente le taux de densification le plus bas (77 %), avec une taille de grain la plus petite. La pastille $(\text{U}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{O}_2$ présente quant à elle le taux de densification le plus haut avec 95 % de densification et une taille de grain moyenne d'environ 7 μm . La pastille d' UO_2 a un taux de densification de 86 % et une taille de grain de l'ordre de 12 μm . Quelle que soit la composition, de moins bon taux de densification et des tailles de grains inférieures (excepté pour UO_2) sont observés lors de la réduction de la rampe de montée en température.

Tableau 34. Taux de densification et diamètre médian des grains à la surface des pastilles UO_2 , $(\text{U}_{0,72}\text{Nd}_{0,28})\text{O}_2$ et $(\text{U}_{0,72}\text{Ce}_{0,28})\text{O}_2$ issues de poudres broyées frittées avec une rampe de montée en température de 2°C/min, comparés à ceux obtenus avec une rampe de montée de 5°C/min

	UO_2	$(\text{U}_{0,72}\text{Nd}_{0,28})\text{O}_2$	$(\text{U}_{0,72}\text{Ce}_{0,28})\text{O}_2$	
Rampe de montée : 2°C/min	Taux de compaction avant frittage	57,0(1) %	52,0(1) %	55,9(1) %
	Taux de densification après frittage	86,0(1) %	95,0(1) %	77,0(1) %
	Diamètre médian	11,9 μm $\sigma = 5,2$	6,8 μm $\sigma = 3,7$	5,8 μm $\sigma = 2,0$
Rampe de montée : 5°C/min	Taux de compaction avant frittage	54,0(1) %	51,8(1) %	55,8(1) %
	Taux de densification après frittage	91,0(1) %	98,0(1) %	85,5(1) %
	Diamètre médian	11,3 μm $\sigma = 5,9$	7,5 μm $\sigma = 3,7$	6,5 μm $\sigma = 2,4$

La Figure 109 présente les micrographies MEB des pastilles UO_2 , $(\text{U}_{0,72}\text{Nd}_{0,28})\text{O}_2$ et $(\text{U}_{0,72}\text{Ce}_{0,28})\text{O}_2$ issues de poudres homogénéisées par broyage mécanique et traitées

thermiquement sous argon à 1650°C (rampe de 2°C/min) pendant 4 heures. La surface de la pastille $(U_{0,72}Nd_{0,28})O_2$ est celle qui présente le moins de porosité (95 % de densification). Les pastilles UO_2 et $(U_{0,72}Ce_{0,28})O_2$ sont caractérisées par la forte présence de porosité principalement intergranulaire.

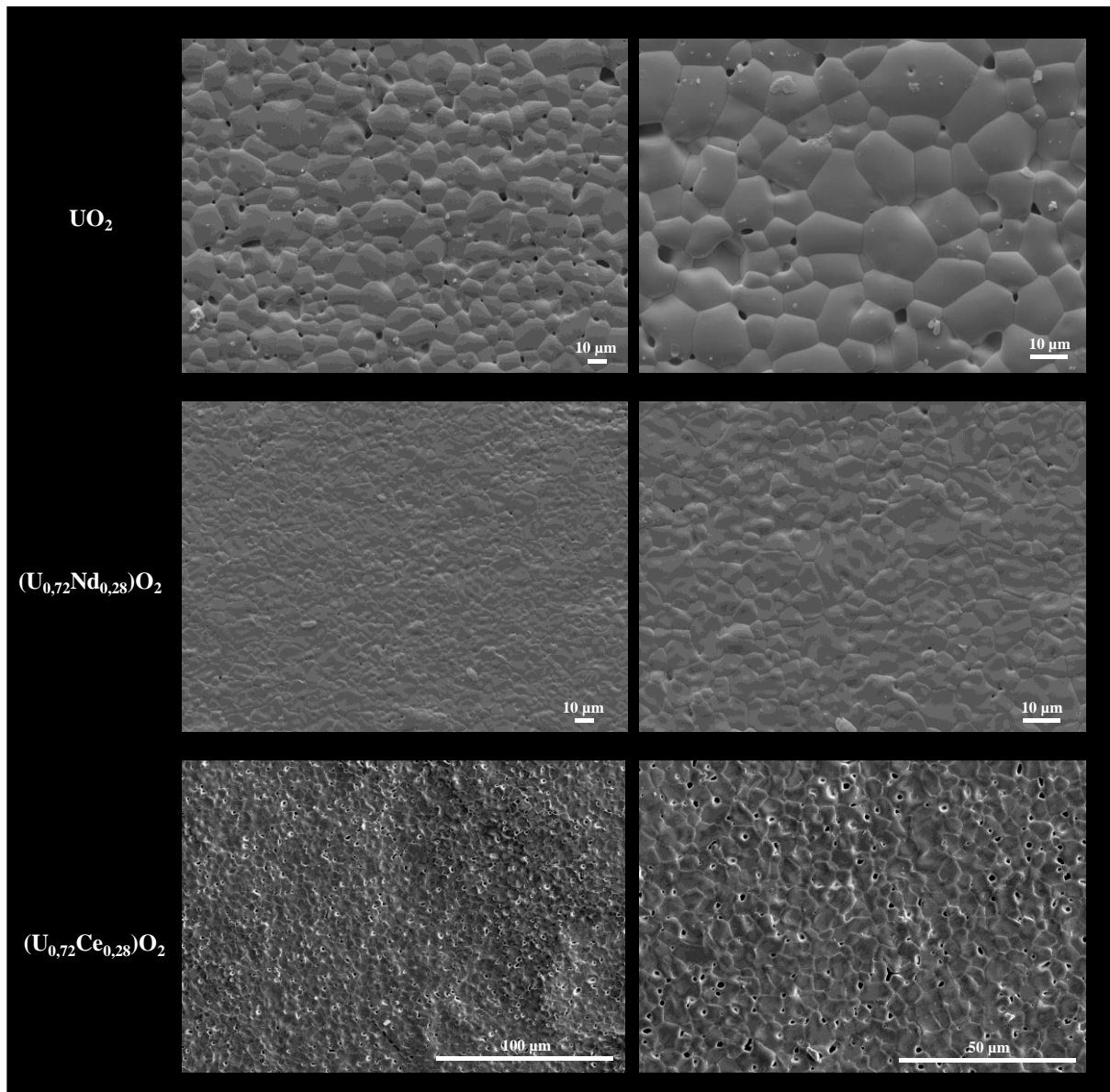


Figure 109. Micrographies MEB de la surface des pastilles UO_2 , $(U_{0,72}Nd_{0,28})O_2$ et $(U_{0,72}Ce_{0,28})O_2$ frittées pendant 4 heures sous argon avec une rampe de montée en température de 2°C/min

La Figure 110 présente les distributions en nombre de la taille des grains. La pastille $(U_{0,72}Ce_{0,28})O_2$ est celle qui présente une répartition granulaire la plus étroite alors que la pastille d' UO_2 présente la distribution la plus large en effet, la distribution granulaire s'étend de 2,5 à 30,5 µm.

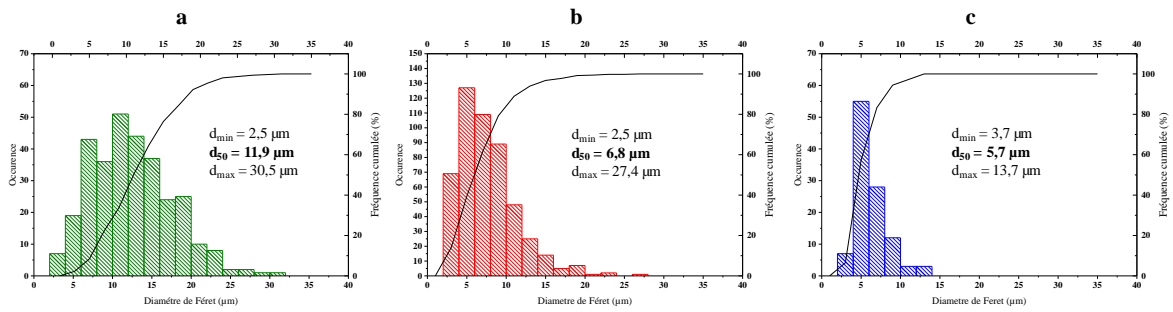


Figure 110. Distribution en nombre de la taille des grains des pastilles UO_2 (a), $(U_{0,72}Nd_{0,28})O_2$ (b) et $(U_{0,72}Ce_{0,28})O_2$ (c) frittées pendant 4 heures sous argon avec une rampe de montée en température de $2^\circ C/min$

Contrairement à ce qui pourrait être attendu, la diminution de la rampe de montée en température à $2^\circ C/min$ diminue le taux de densification et la taille des grains par rapport à une montée en température de $5^\circ C/min$. Généralement, la réduction de la vitesse de chauffe favorise un début de densification à plus basse température¹⁵⁸, et des changements bénéfiques sur la densification et la croissance cristalline sont attendus pour les paliers les plus courts.

III.4. Effet de la température de frittage

Un essai de frittage à $1750^\circ C$ (rampe de montée en température de $5^\circ C/min$) sous argon pendant 4 heures sur des pastilles UO_2 , $(U_{0,72}Nd_{0,28})O_2$ et $(U_{0,72}Ce_{0,28})O_2$ issues de poudres broyées (pressage 400 MPa pendant 5 minutes) a été réalisé afin de déterminer l'influence de la température du palier sur la densification et la structure de grains des pastilles. La Figure 111 présente la microstructure de la surface des pastilles par MEB pour les pastilles UO_2 et $(U_{0,72}Ce_{0,28})O_2$ et par optique pour la pastille $(U_{0,72}Nd_{0,28})O_2$.

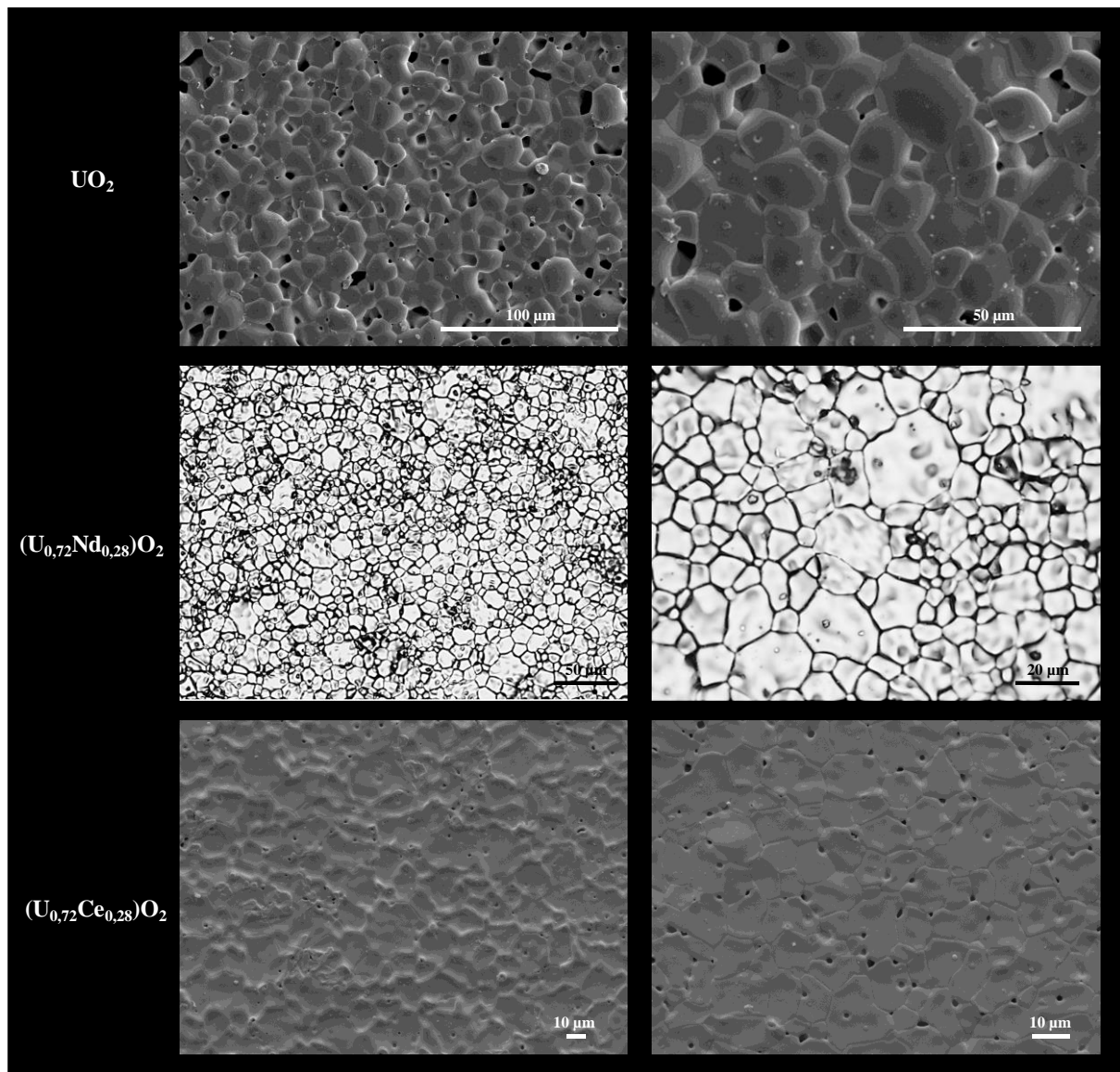


Figure 111. Micrographies de la surface des pastilles UO_2 , $(U_{0,72}Nd_{0,28})O_2$ et $(U_{0,72}Ce_{0,28})O_2$ frittées sous argon à $1750^\circ C$ ($5^\circ C/min$) pendant 4 heures

Les images des surfaces des pastilles UO_2 , $(U_{0,72}Nd_{0,28})O_2$ et $(U_{0,72}Ce_{0,28})O_2$ sont caractéristiques d'un matériau densifié. La surface de la pastille d' UO_2 présente des pores larges. La surface de la pastille $(U_{0,72}Nd_{0,28})O_2$ est caractéristique d'un échantillon quasiment non poreux. De très petits pores (de l'ordre du micron) intra et intergranulaires caractérisent la surface de la pastille $(U_{0,72}Ce_{0,28})O_2$.

Après traitement thermique, les taux de densification des pastilles suivent la même tendance que ceux obtenus lors des frittages à $1650^\circ C$: une densification plus élevée pour la pastille $(U_{1-x}Nd_x)O_2$ et des taux de densification un peu inférieurs pour celle d' UO_2 et de $(U_{1-x}Ce_x)O_2$. En effet, une densification de l'ordre de 84,5(1) % est obtenue pour la pastille

d'UO₂, 96,0(1) % pour (U_{0,72}Nd_{0,28})O₂ et 86,0(1) % pour (U_{0,72}Ce_{0,28})O₂. En dépit du fait que les déterminations de densité par des mesures géométriques sont légèrement sous-estimées par la présence très fréquente de fissures à la surface des pastilles impliquant une densification légèrement inférieure. L'augmentation de 100°C semble avoir une influence sur la morphologie des grains qui apparaît plus homogène pour les pastilles UO₂ et (U_{0,72}Ce_{0,28})O₂ et plus hétérogène pour la pastille (U_{0,72}Nd_{0,28})O₂. L'augmentation de la température de frittage a le plus d'impact sur les poudres dopées au cérium. L'apparition de pores intragranulaires témoigne d'une croissance granulaire rapide. Quelle que soit la durée du temps de frittage à 1650°C pour les pastilles d'uranium dopées au cérium, seuls des pores intergranulaires étaient présents à la surface. Cette observation peut être mise en relation avec les résultats dilatométriques présentés précédemment (cf Figure 99.a, § II.2.). Pour une température de 1550°C, la poudre dopée au cérium est celle qui présente un frittage le moins avancé (retrait moins important, avec absence du début du palier signifiant l'élimination de la porosité ouverte).

III.5. Effet de l'atmosphère de conversion des peroxy-hydroxydes en oxyde sur l'aptitude au frittage

Ce paragraphe présente le frittage sous argon (1650°C pendant 8 heures) d'une pastille issue d'une poudre ex-U32R_Nd calcinée sous air à 1100°C pendant 16 heures. Les propriétés granulaires de cette poudre ont été présentées dans le chapitre IV § IV. Pour rappel, cette poudre a subi 4 broyages de 10 minutes pour homogénéiser la distribution granulaire et augmenter la surface spécifique.

La Figure 112 présente des micrographies en optique de la pastille (U_{0,76}Nd_{0,24})O₂ frittée sous flux d'argon à 1650°C pendant 8 heures. Pour rappel, lors du compactage (400 MPa densification de 60,0(1) %), la poudre était constituée d'un mélange (U,Nd)₃O₈ et (U,Nd)O_{2±x}. La densification de cette pastille après frittage est de 99,5(1) %. Aucune porosité ouverte n'est visible à la surface. Le frittage de cette poudre issue de la calcination sous air (1100°C pendant 16 heures) présente la meilleure densification et la valeur de micro-dureté la plus élevée (6,83 GPa voir § V.3 du présent chapitre) de tous les essais réalisés lors de cette étude. La proportion certainement faible d'U₃O₈ par rapport à la fluorine n'a pas impliqué de déformation lors du frittage. En revanche, lors du frittage de la poudre U₃O₈ ex-U32R_NH₄ issue de la calcination

sous air à 1100°C pendant 16 heures, une très mauvaise densification (de l'ordre de 70 %) a été constatée.

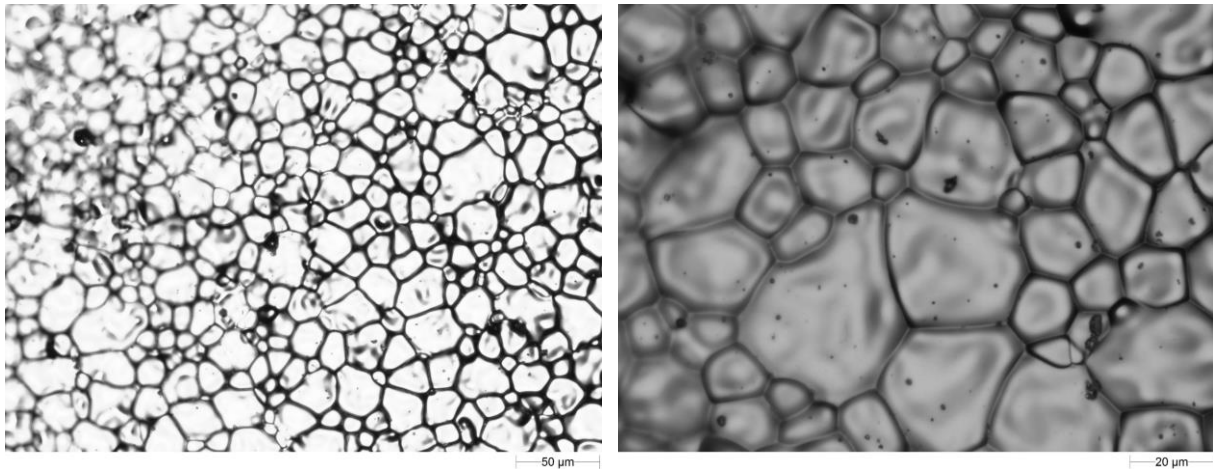


Figure 112. Micrographies optique de la surface de la pastille $(U_{0,76}Nd_{0,24})O_2$ frittée sous argon à 1650°C pendant 8 heures

IV- Frittage sous atmosphère réductrice

Cette partie présente des essais de frittage réalisés sous flux d'argon hydrogéné (2 %) (100 L/h) pendant 4 heures avec une rampe de chauffage de 5°C/minute. Les compacts sont issus de poudres broyées pendant 30 minutes.

Ces essais permettent de voir le comportement de ces poudres d'oxydes lors d'un frittage sous une atmosphère légèrement réductrice (sans ajout de vapeur d'eau) et ainsi se rapprocher un peu de l'atmosphère de frittage utilisée dans l'industrie¹ pour le frittage d' UO_2 .

IV.1. Effet de l'atmosphère

La Figure 113 présente les micrographies MEB des pastilles UO_2 et $(U_{0,72}Nd_{0,28})O_2$ après un traitement thermique sous atmosphère réductrice pendant 4 heures à 1650°C (5°C/min). La surface des pastilles semble être un peu moins homogène que celle obtenue lors de frittage sous argon, avec des zones très denses et des zones un peu plus poreuses.

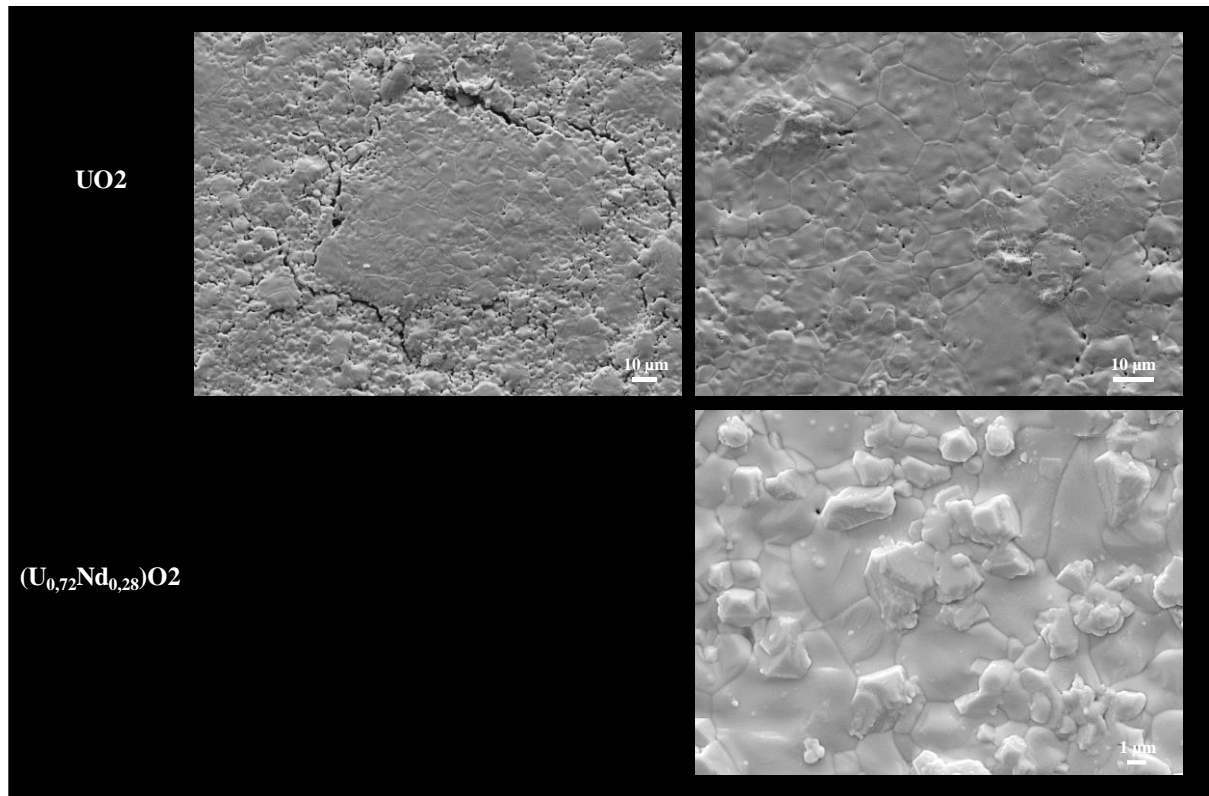


Figure 113. Micrographies MEB de la surfaces des pastilles d'UO₂ et (U_{0,72}Nd_{0,28})O₂ frittées pendant 4 heures à 1650°C sous argon hydrogéné (2 %)

La densification des pastilles UO₂ et (U_{0,72}Nd_{0,28})O₂ après un traitement thermique sous atmosphère réductrice pendant 4 heures est respectivement de 88,0(1) et 94,0(1) %. Comme l'a montré Kutty et *al*¹⁰⁷ lors d'une étude du frittage d'UO₂ pour six atmosphères différentes, ils obtiennent des températures de début de densification et des taux de densification similaires lors d'un frittage sous argon ou sous argon hydrogéné.

IV.2. Dilution en terre rare

Lors de l'échange cationique des ions ammonium par les cations terres-rares (néodyme et cérium), le taux d'incorporation est voisin de 30 %. Afin de comparer le comportement au frittage de ces poudres obtenues par voie chimique à celles utilisées industriellement par métallurgie des poudres, une dilution à 10 % (atomique) en terre rare a été réalisée.

IV.2.1. Protocole expérimental

La dilution en terre rare est réalisée par métallurgie des poudres. La poudre broyée contenant sous la forme d'une solution solide environ 30 % de terre rare est diluée par ajout d'une poudre d' UO_2 (issue de la décomposition thermique d' U_3O_8). La dilution par mélange est effectuée manuellement par « broyage » dans un mortier en agate pendant environ 10 minutes. Les propriétés granulaires des poudres utilisées pour réaliser ces dilutions sont celles présentées dans le chapitre IV § III.

A la suite du mélange, les poudres ont été mises en forme par pressage uniaxial (400 MPa) pendant 5 minutes. Les taux de compaction sont de 55,0(1) % pour $(\text{U}_{0,9}\text{Nd}_{0,1})\text{O}_2$ et 59,0(1) % pour $(\text{U}_{0,9}\text{Ce}_{0,1})\text{O}_2$.

IV.2.2. Caractérisation de la surface des pastilles après frittage sous atmosphère réductrice

La Figure 114 présente les micrographies MEB de la surface des pastilles $(\text{U}_{0,9}\text{Nd}_{0,1})\text{O}_2$ et $(\text{U}_{0,9}\text{Ce}_{0,1})\text{O}_2$ lors du frittage sous argon hydrogéné (2 %) pendant 4 heures à 1650°C (5°C/min). La densification de la pastille avec du néodyme est de 89,0(1) % et de 80,5(1) % pour celle contenant du cérium. La distribution en taille des grains est bimodale pour les deux pastilles, avec une partie des grains de l'ordre 5 μm et des grains beaucoup plus petits de tailles submicroniques. Des pointés X-EDS (Figure 115) sur les gros et les petits grains ont permis de déterminer une hétérogénéité cationique. Les plus gros grains sont constitués d'uranium et de néodyme ou cérium alors que les zones constituées de petits grains sont des grains d' UO_2 dans la pastille avec du cérium, et la présence d'uranium et de néodyme dans celle dopée avec du néodyme. Ce mélange initial de poudres conduit à un très faible grossissement granulaire et à peu, voire aucune, migration de terre rare entre les grains lors du traitement thermique.

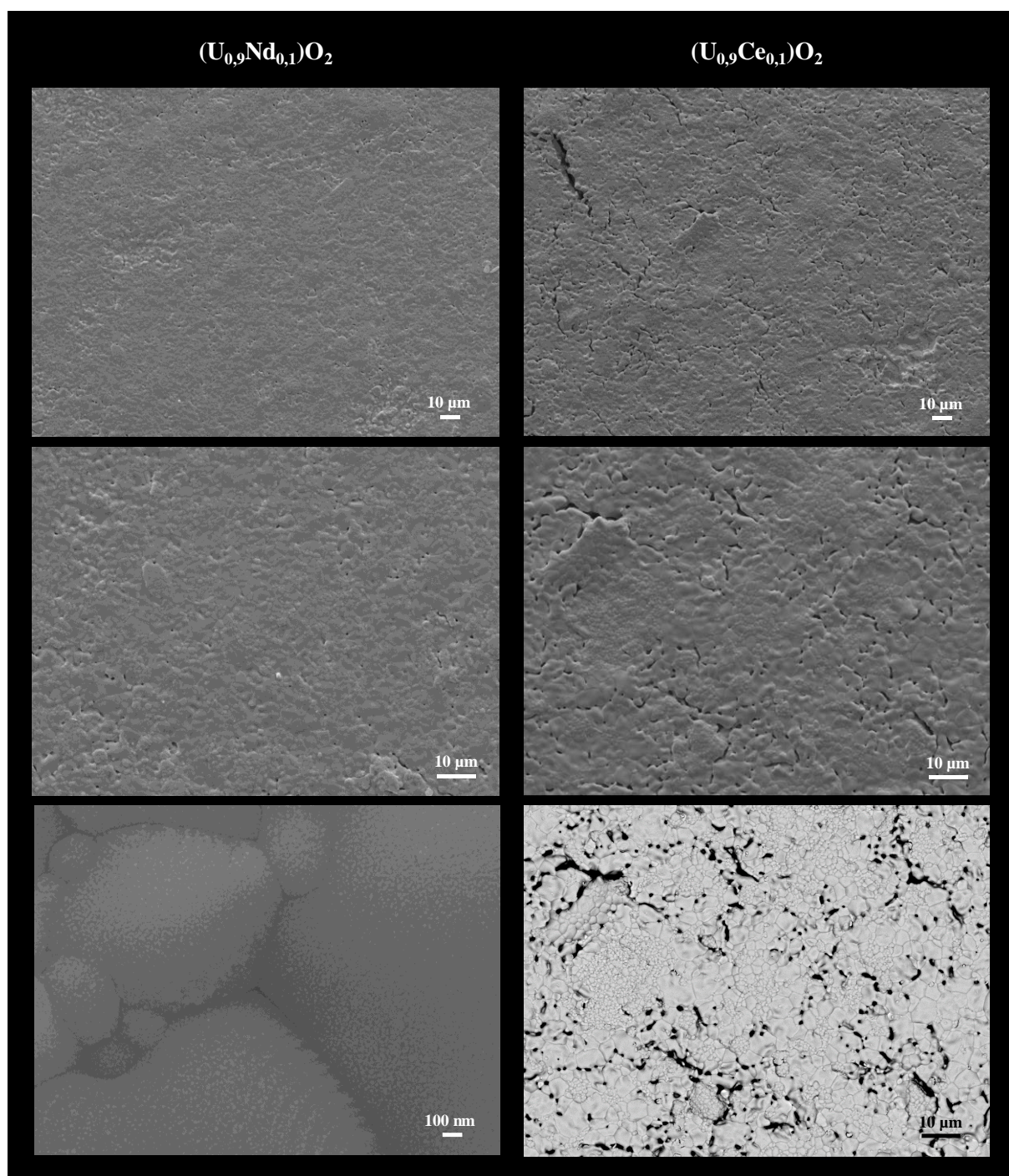


Figure 114. Micrographies MEB de la surface des pastilles $(U_{0.9}Nd_{0.1})O_2$ et $(U_{0.9}Ce_{0.1})O_2$ frittées à 1650°C sous argon hydrogéné (2 %) pendant 4 heures

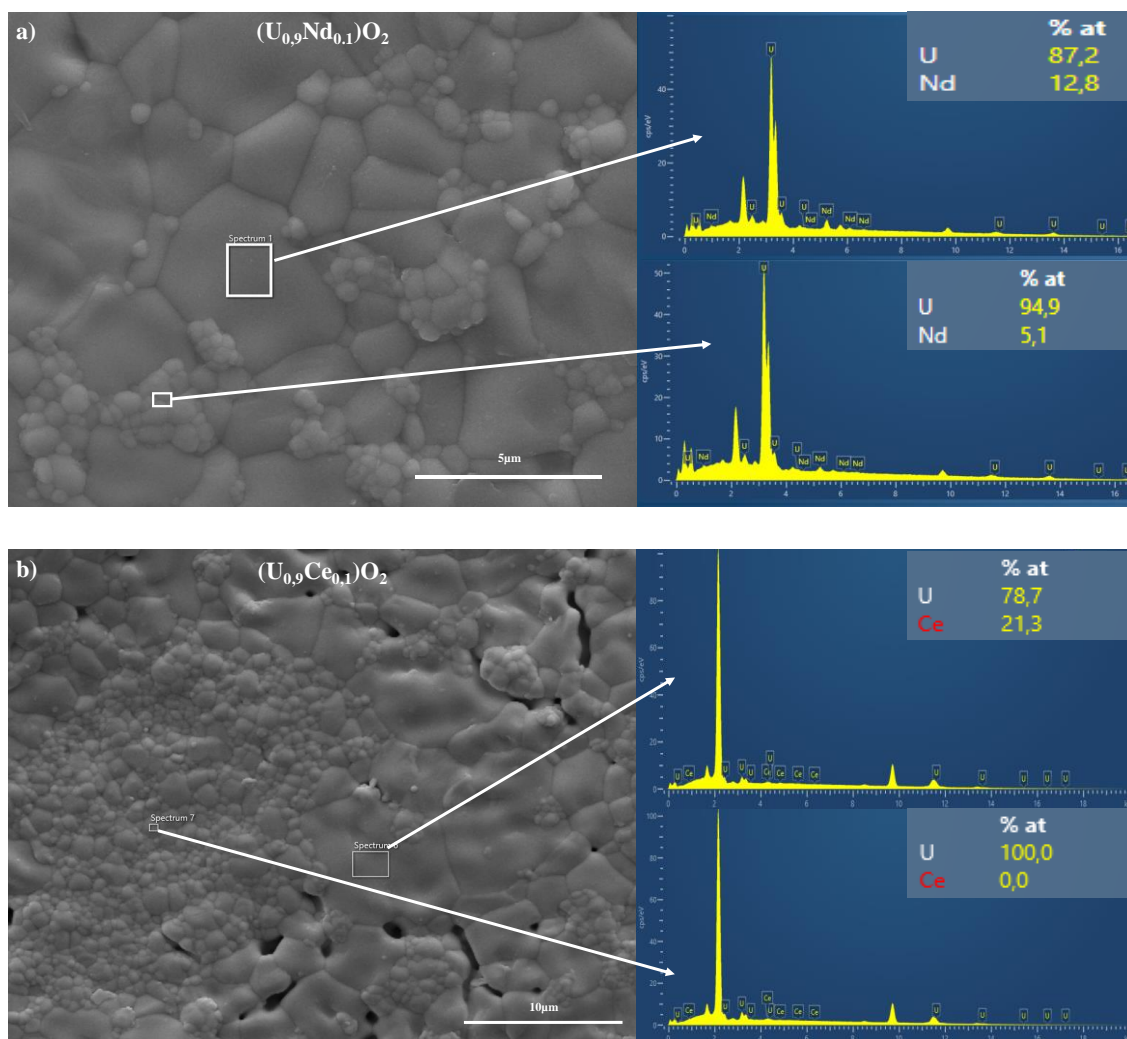


Figure 115. Micrographies MEB et pointés X-EDS du néodyme et du cérium réalisés à la surface de la pastille $(U_{0,9}Nd_{0,1})O_2$ (a) et $(U_{0,9}Ce_{0,1})O_2$ (b)

V- Caractérisations par DRX, X-EDS et par mesure de microdureté de la surface de pastilles frittées

V.1. Caractérisation par DRX de la surface des pastilles après traitement thermique sous argon

Les diagrammes de diffraction X des pastilles collectés après traitement thermique pendant 8 heures à 1650°C sous argon (Figure 116) s'indexent tous dans une maille de type fluorine. Ces résultats confirment la présence d'une seule phase au sein des pastilles après frittage.

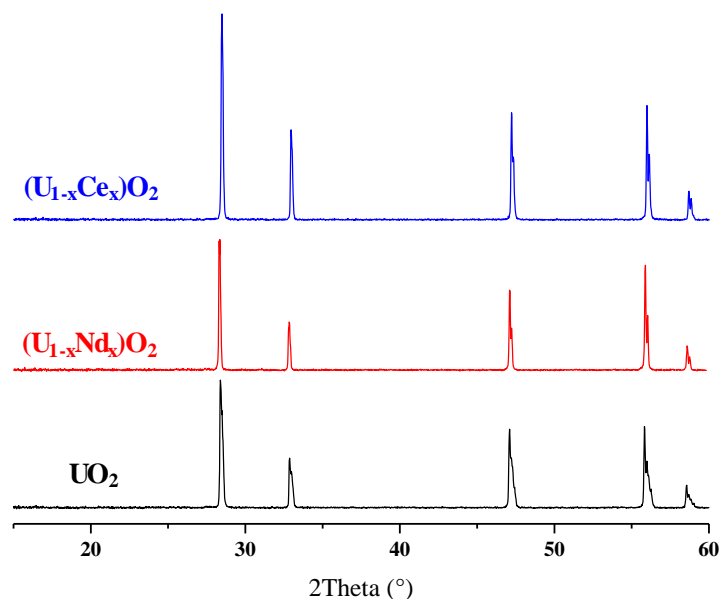


Figure 116. Diagrammes de diffraction X de la surface des pastilles après traitement thermique pendant 8 heures sous flux d'argon

V.2. Homogénéité cationique à la surface des pastilles frittées sous argon

V.2.1. Homogénéité cationique des pastilles issues de poudres non broyées frittées à 1650°C pendant 8 heures

L'homogénéité cationique entre l'uranium et les terres rares (néodyme ou cérium) a été déterminée par des cartographies X-EDS (Figure 117 a et b). Les cartographies X-EDS réalisées à la surface des pastilles d'oxydes mixtes des poudres brutes de calcination révèlent une très bonne homogénéité entre l'uranium et la terre rare sur l'ensemble de la surface de la pastille. Aucune ségrégation chimique ne peut être détectée à cette échelle. Les teneurs mesurées sont de 29,6 % pour la pastille au néodyme et 25,2 % pour celle au cérium. Elles sont en accord avec celles déterminées par dosage chimique (29 % pour la pastille au néodyme et 26 % pour celle au cérium). Ces résultats confortent l'obtention d'une poudre très homogène entre l'uranium et les terres rares dès la synthèse et dans l'ensemble de la pastille suggérant l'absence de migration des terres rares du cœur de la pastille vers la surface.

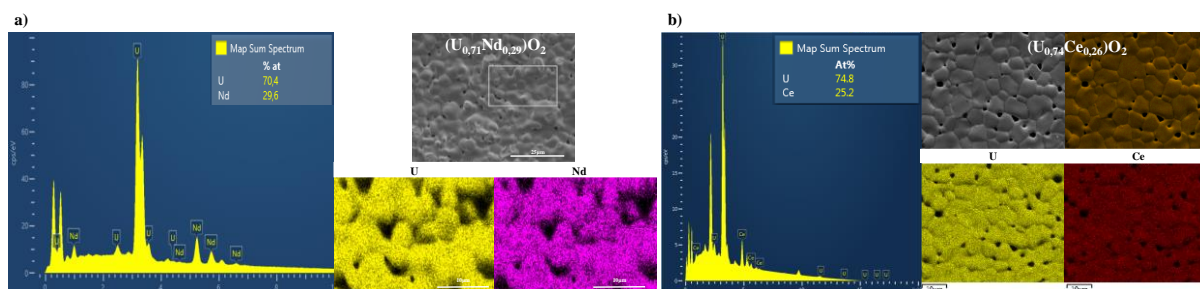


Figure 117. Cartographies X-EDS réalisées à la surface des pastilles $(U_{0.71}Nd_{0.29})O_2$ (a) et $(U_{0.74}Ce_{0.26})O_2$ (b) provenant d'une poudre brute de calcination, frittées sous argon pendant 8 heures

V.2.2. Homogénéité cationique d'une pastille $(U_{1-x}Nd_x)O_2$ issue d'une poudre broyée frittée sous argon à 1650°C pendant 8 heures

L'homogénéité cationique entre l'uranium et le néodyme à la surface d'une pastille issue de poudre homogénéisée par broyage mécanique puis traitée thermiquement sous flux d'argon (100 L/h) à 1650°C pendant 8 heures a été déterminée par cartographie X-EDS. Ces résultats sont présentés sur la Figure 118.

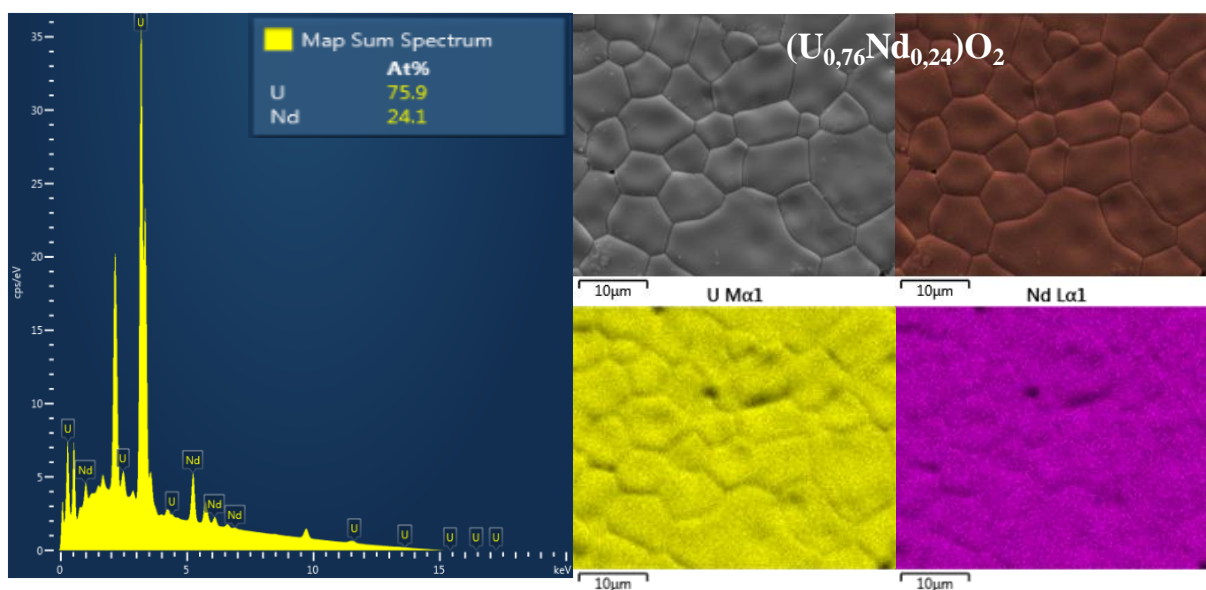


Figure 118. Cartographie X-EDS réalisée à la surface d'une pastille $(U_{0.76}Nd_{0.24})O_2$ provenant d'une poudre broyée mécaniquement pendant 30 minutes, frittée sous argon à 1650°C pendant 8 heures

Comme pour les pastilles provenant de poudres brutes de calcination, une très bonne homogénéité entre l'uranium et le néodyme est observée à la surface de la pastille frittée pendant 8 heures sous argon (Figure 118). Aucune hétérogénéité cationique n'est observée au niveau des joints de grains ni au centre des grains.

Les pastilles issues des sels de peroxy-hydroxyde double présentent une bonne homogénéité cationique sur des zones de plusieurs centaines de micromètres carrés. Afin de vérifier cette bonne répartition entre l'uranium et le néodyme et cela à une plus faible échelle (de l'ordre du nanomètre), la surface d'une pastille issue de poudre broyée $(U_{0,76}Nd_{0,24})O_2$ ayant subi un frittage pendant 12 heures sous argon a été caractérisée au microscope électronique à transmission. Pour cela, une lame FIB a été réalisée à la surface d'une pastille. La Figure 119 présente la surface de la pastille $(U_{0,76}Nd_{0,24})O_2$ avant préparation de la lame FIB (Figure 119.a), puis après abrasion par des ions galium (Figure 119.b et c).

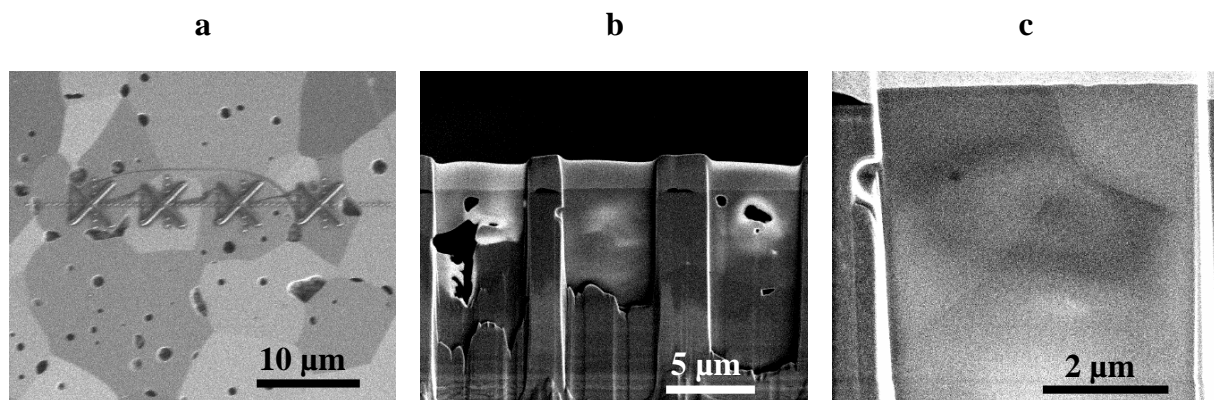


Figure 119. Micrographies MEB de la préparation de la lame FIB par abrasion laser

La Figure 120 présente deux cartographies sur deux zones différentes. Une sur une zone de 500 nm de large (Figure 120.a) et une autre à plus fort grossissement, sur une zone de 100 nm (Figure 120.b). Les résultats de ces cartographies X-EDS de l'uranium et du néodyme indiquent également l'absence de ségrégation cationique dans les grains. En revanche, l'analyse au niveau des joints de grains laisse entrevoir une augmentation de la teneur en néodyme. Cet enrichissement pourrait être à l'origine du déchaussement observé préalablement.

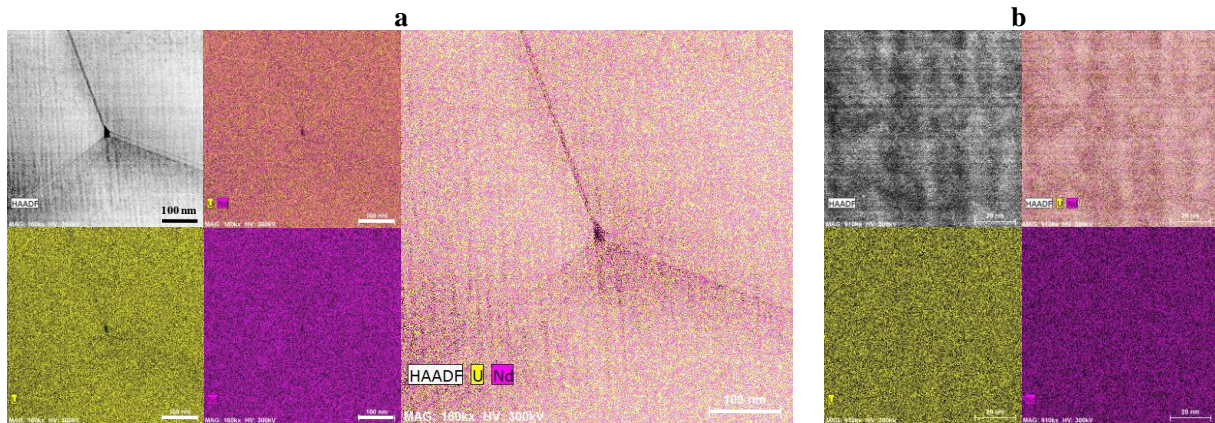


Figure 120. Images TEM (HAADF) et cartographies X-EDS de l'uranium et du néodyme la surface d'une pastille ($U_{0,76}Nd_{0,24}O_2$) frittée 12 heures sous argon (image de 500 nm (a) et 100 nm (b))

Une cartographie à plus fort grossissement a permis d'accéder à l'homogénéité à l'échelle atomique. Les analyses par microscopie à transmission (Figure 121) montrent les cartographies X-EDS réalisées dans le plan cristallographique (110) de la fluorine.

La parfaite homogénéité (au niveau du contraste) de l'image HAADF (High Angle Annular Dark Field), indique une bonne homogénéité au niveau atomique. C'est à dire une absence de cluster ou de zones hétérogènes au sein de la structure cubique. D'après l'image HAADF et les cartographies X-EDS de l'uranium et du néodyme, ces atomes se répartissent sur les mêmes sites cristallographiques. Ces analyses confirment l'homogénéité à l'échelle atomique entre l'uranium et le néodyme dans les grains d'une pastille. Le néodyme est bien en substitution de l'uranium dans la structure fluorine. Cette affinité entre l'uranium et le néodyme, présente dès l'échange cationique est conservée dans les grains et avec seulement un léger enrichissement en Nd au niveau des joints de grains lors d'un frittage supérieur à 12 h de palier.

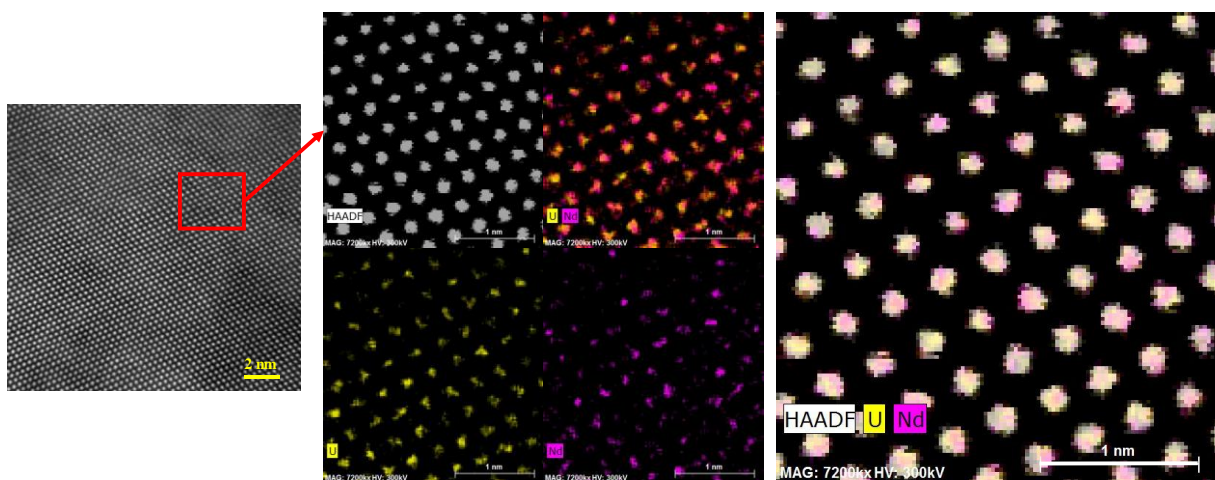


Figure 121. Images TEM et cartographies X-EDS de l'uranium et du néodyme

V.3. Mesure de la micro-dureté des pastilles frittées

Afin d'évaluer les propriétés mécaniques des pastilles, des mesures de micro-indentation Vickers ont été réalisées. Pour cela, 15 indentations avec une charge de 1 N appliquée pendant 10 secondes ont été réalisées à la surface des pastilles. Les résultats obtenus pour les pastilles UO_2 et $(\text{U}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{O}_2$ (dopées 24 % at. en Nd) issues de poudres broyées frittées sous flux d'argon à différents temps de palier sont présentés sur la Figure 122.

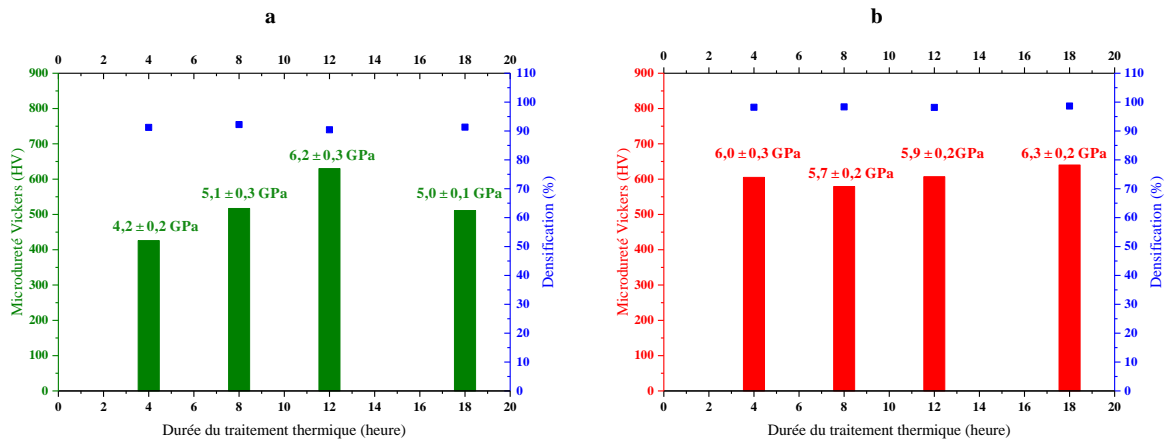


Figure 122. Micro-dureté Vickers au centre des pastilles en fonction du temps de frittage et de la densification relative des pastilles d' UO_2 (a) et $(\text{U}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{O}_2$ (b) issues de poudres broyées (Les valeurs de micro-dureté sont représentées en vert pour les pastilles d' UO_2 et en rouge pour celles dopées avec du néodyme). Les taux de densification sont indiqués sur les graphiques en bleu

Les mesures ont été effectuées sur des pastilles d' UO_2 ayant des taux de densification de l'ordre de 91 % et présentant une taille moyenne de grains comprise entre 11 et 19 μm qui sont croissantes avec la durée du palier jusque 12 h puis qui diminue pour 18 h (18 μm). Une augmentation de la dureté est observée jusqu'à la pastille traitée pendant 12 heures puis une diminution est constatée sur celle traitée 18 heures ($5,0 \pm 0,1$ GPa). Les valeurs de dureté sont comprises entre $4,2 \pm 0,2$ et $6,2 \pm 0,1$ GPa. La dureté au centre des pastilles d' UO_2 ne semble pas être impactée par le taux de densification de celles-ci mais uniquement par la taille des grains. Dans la littérature, les valeurs de dureté pour des pastilles UO_2 varient entre 5,0 et 6,6 GPa^{159,160}. Les valeurs légèrement en dessous de celles habituellement reportées dans la littérature peuvent s'expliquer par la densité relativement faible des pastilles UO_2 . En effet, des taux de densification de l'ordre de 95 % sont plutôt étudiés, avec une taille de grains d'environ 10 μm .

Les mesures effectuées sur les pastilles dopées au néodyme qui présentent des taux de densification constant de l'ordre de 98 %, avec des tailles de grains moyennes comprises entre

7 et 12 μm qui sont croissantes avec la durée du palier de température jusqu'à 18 heures ne présentent pas une augmentation de dureté en fonction du temps de frittage, mais des valeurs très similaires de l'ordre de 6 GPa. Habituellement, l'incorporation en terres rares au sein d' UO_2 implique une diminution de la dureté¹⁶¹. Cette tendance n'est pas observée sur ces pastilles. La dureté au centre des pastilles semble être impactée par la présence de néodyme, en effet, les pastilles avec du néodyme présentent des grains plus petits que celles d' UO_2 . Une plus forte densité en joints de grains pourrait être la cause de cette différence de micro-dureté.

Conclusion chapitre V

Ce chapitre a présenté le protocole de densification des pastilles d'oxyde d'uranium et d'oxydes mixtes d'uranium et de néodyme et d'uranium et de cérium. Le comportement à la consolidation par frittage naturel sous différentes atmosphères et pour différentes températures a été étudié. Les crus ont été réalisés par pressage uniaxial de poudres *ex peroxo-hydroxyde* à l'état brut de calcination ou ayant subi un léger broyage d'homogénéisation.

Les études dilatométriques réalisées sous argon jusqu'à 1550°C pour un palier de 12 heures ont permis d'évaluer les principales caractéristiques du comportement des pastilles lors du traitement thermique (température de début de frittage, vitesse maximale de retrait, comportement lors du palier de température). La température de début de frittage est d'environ 1200°C. De manière générale, le broyage ne modifie pas la température de début de frittage. Le taux de densification maximal à la température de 1550°C est de l'ordre de 70 % pour les pastilles issues de poudres brutes de calcination et de 80 % pour celles issues de poudres broyées. Ces valeurs trop faibles de densification n'ont pas permis une analyse des mécanismes densifiant, par une approche globale à l'aide du concept Master Sintering Curve. L'examen visuel des courbes de retrait indique une diminution linéaire pouvant atteindre près de 5 %. Cette évolution significative suggère que cette température de palier est trop faible (1550°C).

Le comportement lors du frittage d'UO₂ est assez surprenant pour un frittage sous argon, un gonflement d'environ 5 % est observé vers 300°C, suivi d'un retrait dès 550°C qui se poursuit de manière quasi linéaire jusqu'à 1550°C.

Inversement, les comprimés des oxydes mixtes présentent un retrait d'environ 2 % vers 550°C. Il pourrait correspondre au départ d'espèces adsorbées par la poudre lors de son stockage à l'air (avant sa mise en forme).

Au regard des résultats de dilatométrie, la température de frittage a été fixée à un minimum de 1650°C afin d'atteindre des taux de densification plus élevés et une croissance cristalline caractéristique.

L'effet du broyage des poudres est directement visible lors d'un cycle de frittage de 4 heures sous argon à 1650°C avec une rampe de chauffage de 5°C/min. Le taux de densification est systématiquement supérieur, de l'ordre de 10 % quel que soit le type de poudres (broyées et

non broyées, oxydes binaires ou ternaires). Des taux de densification de 98 % sont obtenus pour les pastilles (U,Nd)O₂.

L'augmentation du temps de palier a une influence modérée sur le taux de densification, mais notoire sur la croissance granulaire. Pour l'oxyde d'uranium (UO₂), les grains croissent pour atteindre une taille d'environ 11 µm pour un palier de 4 heures et 18 µm lors d'un palier de 18 heures. Avec la présence de néodyme ou de cérium, les grains ont un diamètre médian de l'ordre de 6 µm lors d'un palier de 4 heures et 11 µm après traitement thermique de 18 heures. La présence de terre rare sous forme de solution solide dans la pastille joue l'effet d'un frein à la croissance cristalline.

Des cartographies X-EDS sur des zones de plusieurs centaines de µm ont révélé une homogénéité cationique parfaite ne permettant pas de mettre en évidence de zones de ségrégation, aussi bien dans les pastilles issues de poudre non broyée que broyée. Pour vérifier cette homogénéité cationique jusqu'à l'échelle atomique, une lame FIB a été préparée à la surface d'une pastille issue de poudre (U_{0,76}Nd_{0,24})O₂. Les analyses par microscopie électronique en transmission confirment l'homogénéité à l'échelle atomique entre l'uranium et le néodyme dans les grains d'une pastille. Le néodyme est bien en substitution de l'uranium dans la structure fluorine.

Des essais de frittage avec une rampe de montée en température plus faible (2°C/min) sous argon et sous atmosphère réductrice (Ar/H₂ à 2%) ont été réalisés. De façon surprenante, la diminution de la rampe de montée en température implique une diminution du taux de densification ainsi qu'une taille de grain inférieure à celle obtenue lors d'un frittage sous argon avec une rampe de montée de 5°C/min. Lors d'un frittage sous argon hydrogéné 2 % à 1650°C, une hétérogénéité à la surface des pastilles a été constatée, avec des zones très denses et des zones avec une forte porosité.

Une augmentation de la température de 100°C (1750°C) pour un frittage sous argon, contribue nettement à l'amélioration de la densification (86 %) et à une augmentation de la taille des grains pour la pastille avec du cérium. Les pores circulaires de petites tailles comparés à ceux observés lors des frittages à 1650°C témoignent d'une croissance granulaire supérieure. Toutefois, l'apparition de pores intragranulaires suggère que la diffusion aux joints de grains est trop activée à cette température.

Chapitre VI

**Sels de peroxy-hydroxyde
d'uranyle contenant des ions
thorium**

Chapitre VI : Sels de peroxy-hydroxyde d'uranyle contenant des ions thorium

Ce chapitre décrit les essais de préparation de pastilles d'oxyde mixte d'uranium et de thorium à partir de sels de peroxy-hydroxyde d'uranyle dopés au thorium, U32R_Th. Ce chapitre se veut être un élargissement des potentialités de notre démarche appliquée à un système associant un cation tétravalent, ainsi qu'à un système triple (uranium thorium néodyme) visant à intégrer des cations de valences différentes. Ces expériences s'orientent vers la fabrication de pastilles modèles pour la transmutation des actinides mineurs. Dans ce chapitre, seront présentés successivement ; le protocole de synthèse des sels de peroxy-hydroxyde double U32R_Th et le peroxy-hydroxyde triple, désigné comme U32R_Th_Nd, puis une brève étude de la décomposition thermique sous atmosphère réductrice du peroxy-hydroxyde dopé au thorium et enfin les premiers tests de frittage de ces poudres d'oxydes réalisés sous atmosphère inerte et sous atmosphère réductrice.

A titre indicatif, dans des travaux précédents, F. Blanchard²⁰ a montré la possibilité d'obtenir le peroxyde mixte U32R_Th avec une teneur de 12 % at. en thorium par échange cationique à partir d'une solution d'oxalate de thorium. Néanmoins, cette méthode de préparation ne rentre pas dans le cadre de ces travaux, qui excluent l'utilisation d'acide oxalique.

I- Synthèses et caractérisations du peroxy-hydroxyde double U32R_Th et du peroxy-hydroxyde triple U32R_Th_Nd

I.1. Protocole de synthèse de U32R_Th

I.1.1. Echange cationique à partir d'U32R_NH₄ : composé 1

Le protocole de synthèse retenu est celui utilisé pour obtenir les précurseurs, U32R_Nd et U32R_Ce. Le sel de peroxy-hydroxyde double d'uranyle et d'ammonium, U32R_NH₄ (5 g) est immergé dans 250 mL d'une solution aqueuse de nitrate de thorium [0,05 M]. L'essai de substitution est réalisé à température ambiante, sous agitation magnétique. Le pH de la solution est de 2,3. Après une heure d'imprégnation, le solide est isolé par filtration sous vide. La Figure

123 montre l'aspect de la poudre filtrée. Elle présente deux couleurs différentes, une jaune vif correspondant à la fraction majoritaire, et une jaune orangé correspondant à la fraction minoritaire. Lors des échanges cationiques avec du néodyme ou du cérium, cette différence de couleur n'a pas été constatée. Il est à noter que le surnageant est également jaune vif ce qui indique la dissolution d'ions uranyle lors de l'échange cationique. La présence d'uranium au sein du surnageant a été confirmée par des dosages chimiques ICP-AES (correspondant à une masse dissoute d'uranium de 0,627 g dans le surnageant).

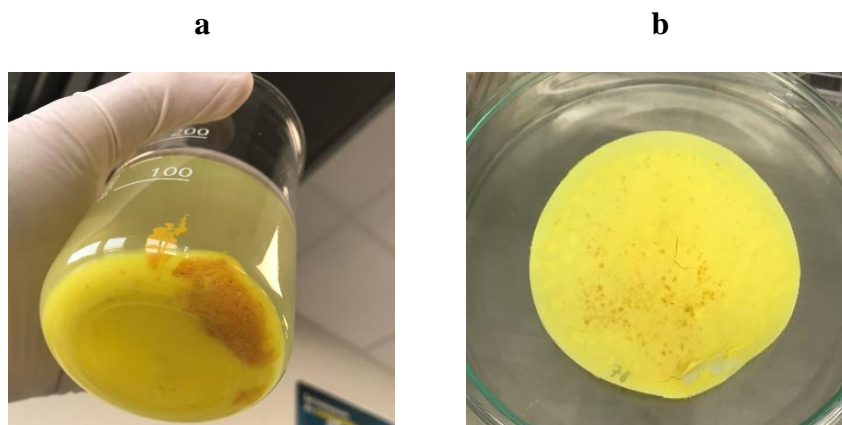


Figure 123. Photographie de la poudre ex- $U_{32}R_{NH_4}$ après une heure d'imprégnation dans une solution de nitrate de thorium [0,05 M] (a) et après filtration sous vide (b)

I.1.2. Par précipitation directe : composé 2

Le protocole de synthèse reprend celui d' $U_{32}R_{NH_4}$ basé sur une précipitation ou co-précipitation directe. Une solution de nitrate d'uranyle $V = 5,00$ mL, [0,34 M] de pH = 2,2 est mise en contact avec une solution de nitrate de thorium $V = 2,14$ mL [0,34 M] de pH de l'ordre de 1 ce qui correspond à un rapport de 70/30 molaire entre les ions uranyle et thorium. Suite à ce mélange, le pH de la solution est de 1,46. De l'eau oxygénée $V = 1$ mL [9,7 M] est ajoutée puis le pH est ajusté à 10 avec une solution d'ammoniaque [4 M]. Un gel épais est observé dès l'ajout d'eau oxygénée. Après 24 heures de murissement, la poudre est récupérée par filtration sous vide. Après séchage à l'air libre, une galette dense de couleur jaune vif uniforme est obtenue.

I.2. Protocole de synthèse d' $U_{32}R_{Th}_{Nd}$

Deux méthodes de synthèses ont également été utilisées pour obtenir le peroxy-hydroxyde triple $U_{32}R_{Th}_{Nd}$. La première consiste à réaliser l'échange cationique à partir

des nano-clusters U32R_NH₄ contenant un cation monovalent (NH₄⁺) comme compensateur de charge. La seconde méthode est réalisée à partir du précurseur U32R_Nd, c'est-à-dire avec un cation trivalent Nd³⁺ comme compensateur de charge.

1.2.1. Synthèse d'U32R_Th_Nd à partir d'U32R_NH₄ : composé 3

Une quantité de poudre U32R_NH₄ (5 g) est mise en contact pendant une heure sous agitation dans une solution (500 mL) de nitrate de néodyme et de thorium. [Nd³⁺] = [Th⁴⁺] = [0,05 M]. Le pH de la solution de nitrate de Nd³⁺ et de Th⁴⁺ (avant la mise en contact avec la poudre) est de 2,5. Après une heure d'échange, le pH est stabilisé à une valeur de 2,9. La poudre est récupérée par filtration sous vide puis séchée à l'air libre à la température ambiante.

1.2.3. Synthèse de U32R_Th_Nd à partir de U32R_Nd : composé 4

Une quantité (5 g) de poudre U32R_Nd (contenant 29 % at de néodyme) est mise en contact pendant une heure sous agitation dans une solution de nitrate de thorium [Th⁴⁺] = [0,05M]. Le pH de la solution de nitrate de thorium avant la mise en contact de la poudre est de 2,3. Après une heure d'échange, le pH est stabilisé à une valeur de 2,7, indiquant le relargage de Nd³⁺, cation moins dur que le Th⁴⁺ et donc moins déprotonant pour l'eau. La poudre est ensuite récupérée par filtration sous vide puis séchée à l'air libre à la température ambiante.

Lors de la synthèse des composés 3 et 4, la solution surnageante après filtration est de couleur jaune indiquant la présence d'ions uranyle.

I.3. Caractérisations des solides précipités : composés 1, 2, 3 et 4

1.3.1. Diffraction des rayons X sur poudre

La Figure 124 présente les diagrammes de diffraction X sur poudre des composés 1, 2, 3 et 4, ainsi que les diagrammes calculés de la studtite²⁴ et du nanocluster U32R_NH₄⁴⁵. Le diagramme du composé 2 est caractéristique d'un composé amorphe, il est exempt de raie de diffraction. Ceux des composés 1, 3 et 4 présentent de fortes similitudes entre eux. Ils montrent des raies de diffraction larges pour des positions angulaires caractéristiques de celles de la studtite. Cependant, la largeur des raies rend toute identification délicate. Aucun de ces diagrammes de diffraction ne présente de raies caractéristiques de la phase U32R_NH₄,

excluant la conservation de la couronne comme attendue lors d'une réaction d'échange classique.

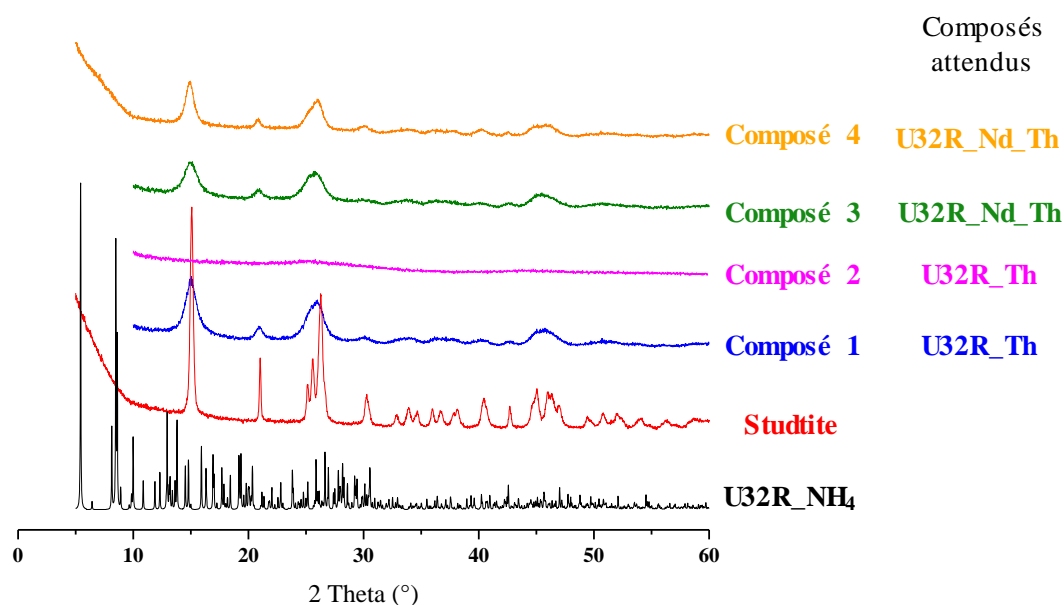


Figure 124. Diagrammes de diffraction X sur poudre des composés 1, 2, 3 et 4, ainsi que des diagrammes calculés d' $U_{32}R_NH_4$ et de la studtite

Le diagramme X du composé 2 obtenu par mélange de nitrate d'uranyle et de thorium puis ajout d'eau oxygéné et d'ammoniaque est caractéristique d'un composé amorphe. L'obtention d'un hydroxyde de thorium est très probable. En effet, le nitrate de thorium et l'ammoniaque précipite sous la forme d'un hydroxyde de thorium¹⁶² de formule $Th(OH)_4$ qui est amorphe.

Ou bien, la formation du gel lors de l'ajout d'eau oxygénée peut être la formation d'un peroxyde de thorium. En effet, Johnson *et al*¹⁶³ ont montré que lors de l'ajout de peroxyde d'hydrogène à une solution de thorium, la formation d'un gel était observé. Ce gel est de formule $Th_2O_7 \cdot 4H_2O$, ils ont également montré que dans un milieu nitrique, ce gel est de type $Th_6(O_2)_{10}(NO_3)_4 \cdot 10H_2O$.

Les diagrammes X des composés 1, 3 et 4 montrent que les solides obtenus à l'issue des échanges cationiques sont très semblables à celui du peroxyde d'uranium²⁴ (studtite synthétique) $UO_2O_2 \cdot 4H_2O$, qui cristallise dans une maille monoclinique de groupe d'espace $C2/c$. Le pH acide des solutions de nitrate de thorium ou de celle du nitrate de thorium et de néodyme (pH = 2,5) explique la formation de studtite au détriment de la couronne $U_{32}R_NH_4$ qui n'est pas stable en milieu acide²⁸. L'hydrolyse liée à la présence des ions thorium

entraînerait une neutralisation des hydroxydes pontant conduisant à la dégradation de la couronne. Les ions uranyle libérés reprécipiteraient sous forme de studtite, peroxyde d'uranyle stable en milieu acide, pouvant par effet d'entraînement intégrer lors de la reprécipitation des ions thorium et néodyme au sein de la structure.

La réaction d'hydrolyse¹⁶⁴ par le Th^{4+} de type : $m\text{Th}^{4+} + n\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Th}_m(\text{OH})_n^{(4m-n)+} + n\text{H}^+$ explique la faible valeur du pH de la solution de nitrate de thorium utilisée pour l'échange cationique. En effet, le thorium est un cation dur qui est donc très déprotonant pour l'eau. De nombreux auteurs^{163,165,166} ont montré la formation de complexes de thorium en milieu aqueux, tels $[\text{Th}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$, $[\text{Th}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$, $[\text{Th}_6\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_n]^{8+}$, $\text{Th}[(\text{OH})_3\text{Th}]_n^{n+4}$ ou de type $[\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}]_n$.

Suite aux analyses par diffraction des rayons X sur poudre, deux hypothèses peuvent être émises. Soit, la poudre est constituée d'une seule phase correspondant à de la studtite qui par effet d'entraînement s'imprègne de cation du thorium et ou du néodyme. Ou bien un mélange de deux phases est présent, une majoritaire correspondant à de la studtite avec en très faible proportion avec de la poudre U32R_Th ou U32R_Th_Nd ayant subsisté en milieu acide (pH très bas lors de l'échange).

1.3.2. Dosage chimique par ICP-AES

La teneur en thorium et néodyme des solides a été déterminée par dosage chimique (ICP-AES) après dissolution d'une quantité de poudre (environ 15 mg) dans de l'acide nitrique [8 M].

Le Tableau 35 présente les résultats des dosages ICP-AES en thorium, néodyme et uranium des solides récupérés. A l'exception des dosages du composé 2, les valeurs mesurées en thorium et en néodyme sont faibles, proches des valeurs d'incertitude. En effet, pour les composés 1, 3 et 4, le taux en thorium varie de 1,9 à 3,7 % et pour le néodyme de 0,4 à 1,9 %. Ces faibles valeurs sont dues à la faible proportion de couronnes peroxydes, en mélange avec le peroxyde d'uranium dans la poudre. Ou bien ces faibles valeurs résultent de l'effet d'entraînement lors de la reprécipitation de la studtite en milieu acide comme évoqué précédemment.

Le taux maximum obtenu est de 22,0(1) % en thorium dans le solide 2 qui est très probablement un hydroxyde et pour lequel la présence de clusters peroxy-hydroxyde double U32R_Th est très discutabile.

Tableau 35. Teneur en thorium, néodyme et uranium dans les composés 1, 2, 3 et 4 déterminées par dosage ICP-AES. Les incertitudes sont de 0,1 %

	% at. Th	% at. Nd	% at. U
Composé 1			
Essai 1	3,7	/	96,3
Essai 2	2,2	/	97,8
Essai 3	2,8	/	97,2
Composé 2			
Essai 1	22	/	78
Composé 3			
Essai 1	2,5	1,5	96
Essai 2	1,6	1,1	97,3
Composé 4			
Essai 1	3,5	1,9	94,6
Essai 2	1,9	0,4	97,7

La présence de néodyme dans le solide 3 a été confirmée par des analyses UV-visible sur poudre (Figure 125). La poudre du composé 3 présente la signature spectrale du Nd^{3+} .

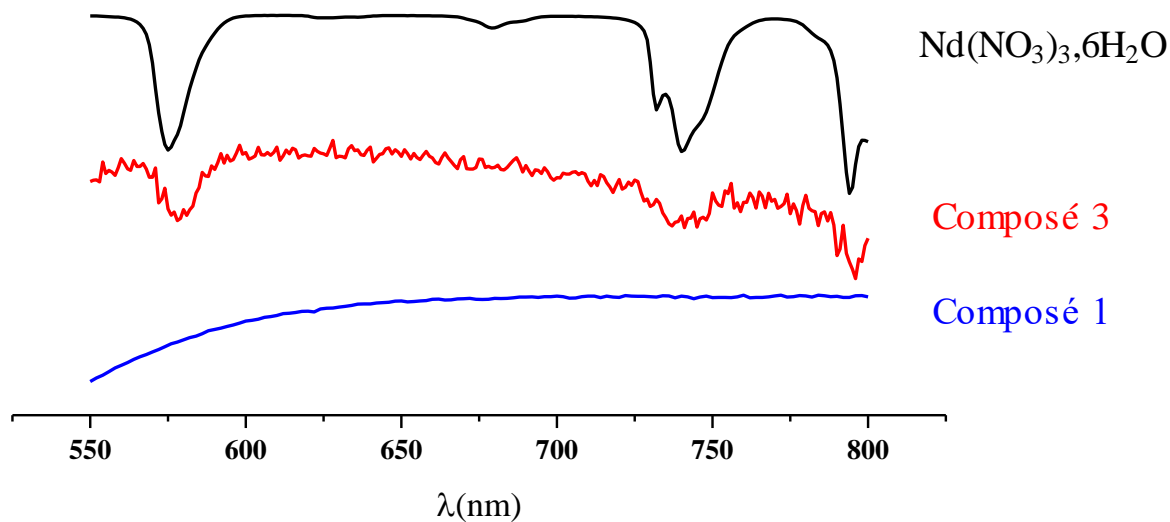


Figure 125. Spectre UV-visible des composés 1 (bleu) et 3 (rouge), comparés à celui du nitrate de néodyme (noir)

I.3.3. Microscopie électronique à balayage et dosages X-EDS

La Figure 126 présente les micrographies des poudres des 4 solides, après séchage à température ambiante. Au préalable, celles-ci ont été désagglomérées dans un mortier à l'aide d'un pilon afin de fragmenter le bloc séché. Il est à noter que pour le composé 2 le broyage a été plus intensif en raison de la formation d'un bloc compact non pulvérulent lors du séchage.

La morphologie des particules du composé 1 est semblable à celle des précurseurs U32R_NH₄, U32R_Nd et U32R_Ce décrit dans le chapitre II. La poudre du composé 1 est constituée de particules en forme d'aiguilles d'environ 30 μm ressemblant à des grains de riz allongés, en mélange avec des agglomérats d'environ 20 μm constitués de particules de forme irrégulière.

La poudre des composés 3 et 4 présente des similitudes morphologiques fortes. Elles sont constituées de mélanges de particules de formes non définies en mélange avec des agglomérats ayant une surface relativement lisse.

La poudre du composé 2 se présente sous la forme de gros agglomérats d'environ 100 μm , certains homogènes ayant une surface lisse et d'autres hétérogènes constitués de fines plaquettes.

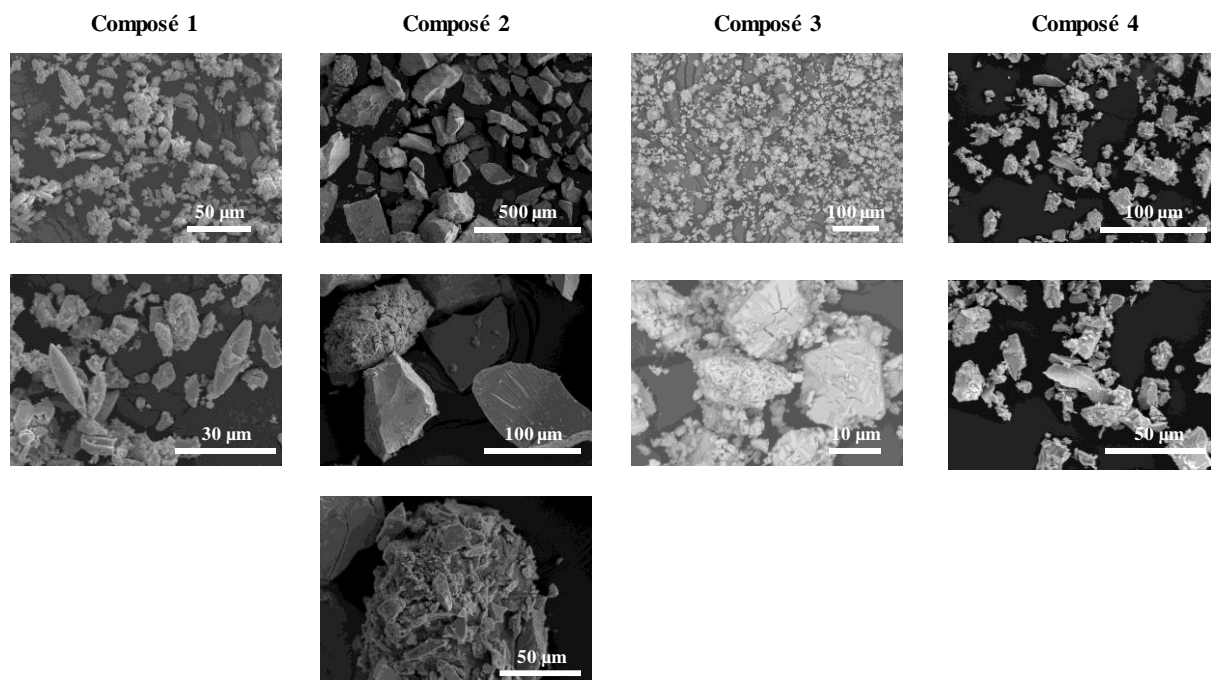


Figure 126. Photographies MEB des composés 1, 2, 3 et 4

La Figure 127 présente les résultats de pointés EDS effectués sur la poudre du composé 1. L'intérieur des aiguilles et certaines particules sont constitués seulement d'uranium. La présence de thorium est détectée en surface des aiguilles ainsi que sur les agglomérats. Les valeurs mesurées en thorium fluctuent, elles varient entre 0,7 et 4,4 % at. Ces observations pourraient indiquer la présence de deux phases, une constituée seulement d'uranium, il s'agirait de la studtite, l'autre contenant du thorium, qui pourrait être associée aux nanoclusters « U32R_Th » (en considérant une très faible quantité de couronnes non détruites lors de l'échange cationique), ou comme indiqué précédemment, la présence de thorium peut être un effet d'entraînement lors de la recristallisation de la studtite.

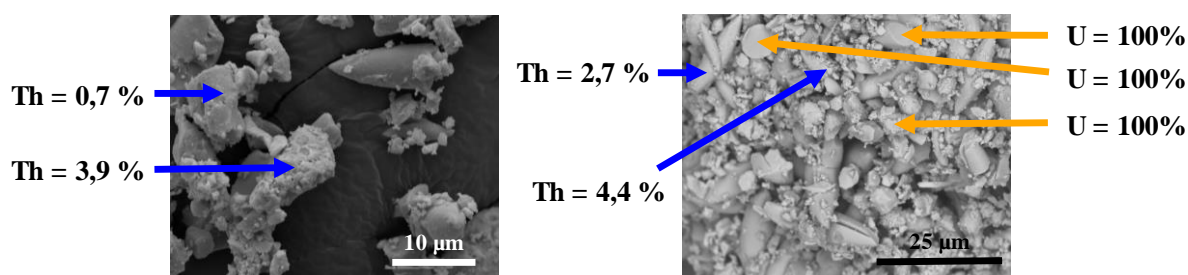


Figure 127. Pointés X-EDS de la poudre du composé 1

Les composés 3 et 4 présentent des particules contenant uniquement de l'uranium en mélange avec des agglomérats pouvant également contenir un peu de thorium. Sur aucune des mesures, la présence de néodyme n'a pu être détectée (Figure 128).

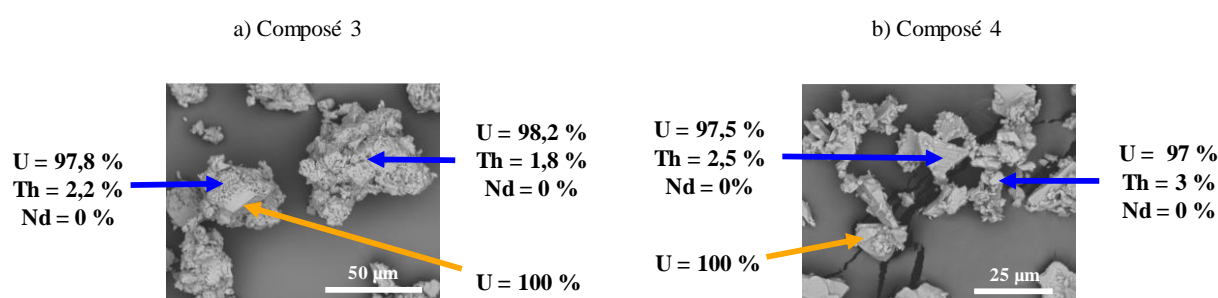


Figure 128. Pointés X-EDS de la poudre des composés 3 et 4

Pour le composé 2, quel que soit l'aspect des agglomérats la composition chimique semble identique (Figure 129), avec un taux en thorium de l'ordre de 23 ± 1 % at. ce qui est comparable à la valeur mesurée par ICP-AES.

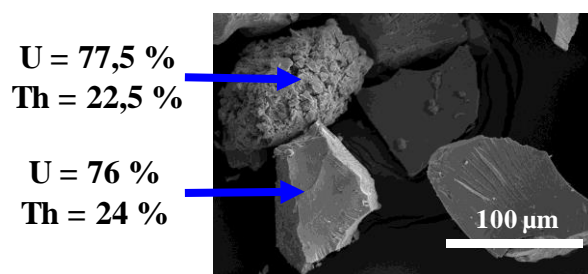


Figure 129. Pointés X-EDS de la poudre du composé 2

II- Conversion en oxyde sous atmosphère réductrice

II.1. Diffraction des rayons X en température sous N_2/H_2 (2 %)

La décomposition thermique du composé 1 a été suivie en diffraction des rayons X (Figure 130) et par ATD-TG sous atmosphère réductrice. La poudre initiale est placée dans un porte-échantillon en or, sous un flux d'azote hydrogéné (2 %) ayant un débit de 5 L/h. La rampe de montée en température a été programmée à 5°C/min entre chaque enregistrement. Un diffractogramme est collecté tous les 5°C, (de 455°C à 600°C). Les conditions d'enregistrement sont un pas de 0,02° entre 5 et 60° pour un temps d'acquisition de 0,5s par pas.

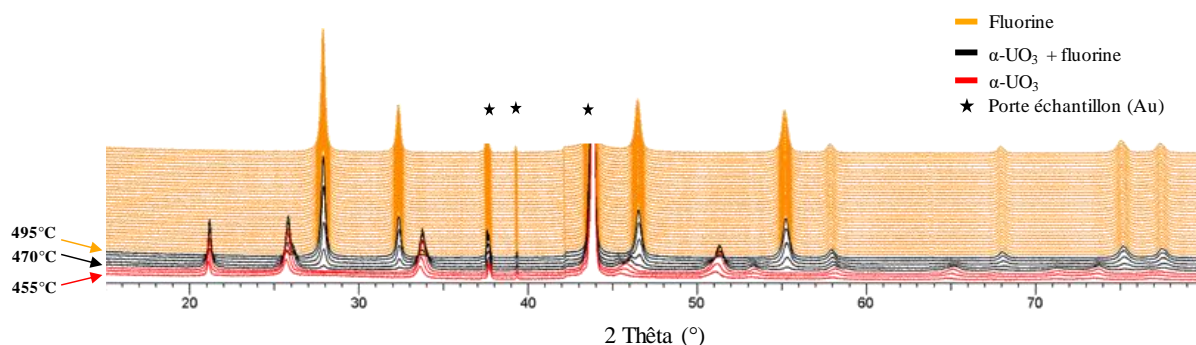


Figure 130. Diffraction des rayons X haute température de $U_{32}R_{Th}$ (composé 1) sous N_2/H_2 (2 %)

La poudre est cristallisée à 455°C (les diffractogrammes de la température ambiante à 450°C n'ont pas été enregistrés). Les raies de diffraction s'indexent avec une structure type $\alpha-UO_3$ (système orthorhombique de groupe d'espace $Amm2$). Dès 470°C, les pics d'une phase de type fluorine apparaissent. Ce système biphasique $\alpha-UO_3$ et fluorine est présent de 470 à 490°C. A 495°C, les diagrammes DRX montrent la présence d'une seule phase de type fluorine (système cubique, groupe d'espace $Fm\bar{3}m$.)

La Figure 131 présente l'évolution du volume de maille de la phase de type fluorine qui croit de façon linéaire jusqu'à 600°C, comme attendu pour une dilatation. Les résultats obtenus lors de la décomposition thermique du composé 1 sont très similaires à ceux obtenus lors de la décomposition d'U32R_Ce sous atmosphère réductrice.

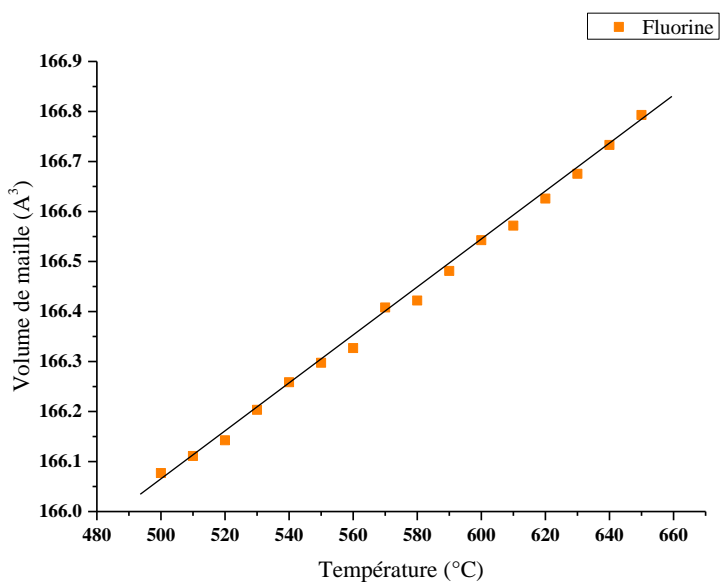


Figure 131. Volume de maille de la phase fluorine en fonction de la température lors de la décomposition thermique du composé 1 sous N₂/H₂ (2 %)

II.2. ATG-ATD

La Figure 132 présente l'analyse ATG-ATD du composé 1 réalisée sous atmosphère réductrice (N_2/H_2 (2 %)).

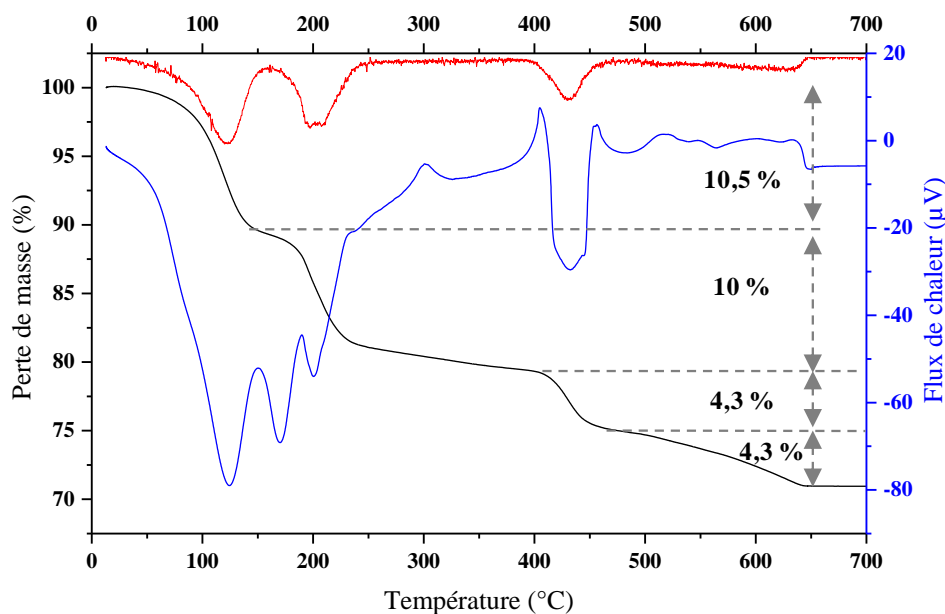


Figure 132. ATG-ATD du composé 1 sous N_2/H_2 (2 %)

Trois pics endothermiques entre 70 et 220°C traduisent deux pertes de masse significatives, une vers 100°C de 10,5 % et une vers 200°C de 10 %. Lors de la décomposition thermique des couronnes à l'ammonium ou dopées au néodyme ou cérium, la perte de masse avant 200°C se traduit par une seule perte de masse avec un pic endothermique suivi d'un exotherme. L'allure de la courbe ATG du composé 1 jusqu'à 200°C est similaire à celle obtenue lors la décomposition thermique de la studtite sous atmosphère réductrice décrite par Thomas *et al*¹³³. La première perte de masse est attribuée au départ des molécules d'eau d'hydratation, et la seconde aux molécules d'eau inter feuillet. Lors de la décomposition thermique du composé 1, un pic endothermique supplémentaire est présent vers 170°C. Ce pic ne semble pas correspondre à une perte de masse.

De plus lors de la décomposition thermique de la studtite, aucun accident thermique ni perte de masse ne sont observés entre 200 et 450°C. Le pic exothermique à 330°C lors de la décomposition du composé 1 peut être attribué au départ des espèces azotées résiduelles. En effet, ce pic a été observé dans la même plage de températures lors des décompositions thermiques des poudres $U_{32}R_{NH_4}$, $U_{32}R_{Nd}$ et $U_{32}R_{Ce}$ détaillées au chapitre III. La

présence de ce pic supplémentaire non observé lors de la décomposition thermique de la studtite pourrait indiquer la présence de quelques couronnes peroxy-hydroxyde dans la poudre.

Le large pic endothermique vers 410°C associé à une perte de masse de 4,3 % correspond certainement à la formation de l'uranate α -UO₃. Une nouvelle perte de masse de 4,3 % débute à une température légèrement inférieure à 500°C, qui pourrait être attribuable à la réduction de α -UO₃ en UO₂, et cela en accord avec les analyses de diffraction X en température qui montrent la présence d'une seule phase de type fluorine à partir de 495°C. De plus cette seconde perte de masse est progressive signifiant le départ d'une ou plusieurs espèces sur une gamme de température de 200°C. Une hypothèse pourrait être la présence initiale d'une phase légèrement moins réduite de type U₄O₉ (cubique, I, $a = 21.7666(5)\text{\AA}$)¹⁶⁷, qui se réduirait progressivement sur un domaine de température d'environ 150°C (500-650°C). Néanmoins, la courbe de l'évolution du volume de cette phase de type fluorine (Figure 131) ne présente pas d'écart significatif par rapport à une droite affine permettant de supporter cette hypothèse.

II.3. Caractérisations des oxydes mixtes obtenus par calcination sous atmosphère réductrice

Une calcination sous atmosphère réductrice des lots de poudres issus des composés 1, 3 et 4 a été réalisée afin d'obtenir des dioxydes mixtes de type fluorine ayant pour formulation (U_{1-x}Th_x)O₂ et (U_{1-x-y}Th_xNd_y)O_{2±z}. Pour cela de la poudre a été placée dans un creuset en alumine puis calcinée pendant 2 heures à 560°C (5°C/min, refroidissement libre) sous un flux d'argon hydrogéné (2 %). La trop faible quantité de poudre du composé 2 n'a pas permis d'effectuer ces caractérisations.

II.3.1. Diffraction des rayons X sur poudre des oxydes après calcination

L'affinement des diagrammes X à la suite de ces calcinations est présenté sur la Figure 133.

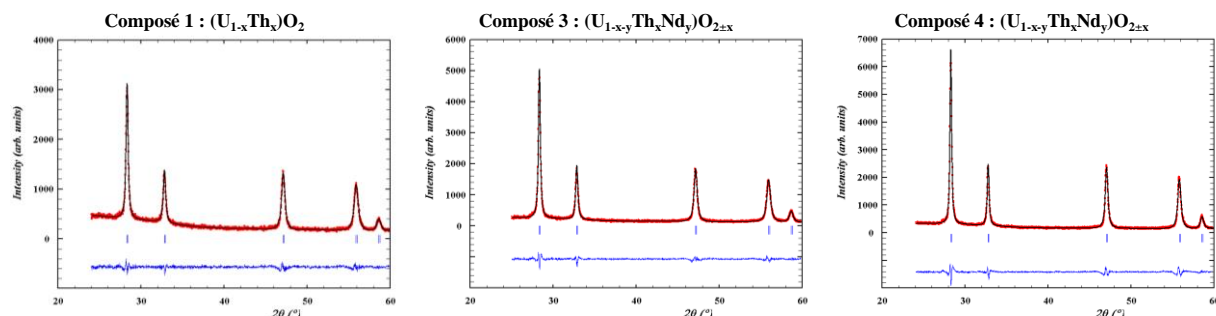


Figure 133. Affinements des paramètres de maille des poudres issues de la décomposition thermique sous argon hydrogéné (2 %), après refroidissement à la température ambiante des solides 1, 3 et 4. Les diagrammes X sont en pointillés rouge, le diagramme calculé est en noir, les positions de Bragg pour la phase de type fluorine sont en bleu

Les 3 diffractogrammes s'indexent parfaitement dans une maille cubique F, caractéristique du type fluorine. Les valeurs du paramètre de maille sont présentées dans le Tableau 36. Quel que soit le composé, la valeur du paramètre de maille est inférieure à celle du dioxyde d'uranium stœchiométrique ($a = 5,470 \text{ \AA}$) ce qui indiquerait la présence de thorium et de néodyme en solution solide de substitution ou une surstoéchiométrie en oxygène.

Tableau 36. Valeur du paramètre de maille a des oxydes après traitement thermique à 560°C sous argon hydrogéné (2 %)

Composé 1 ($\text{U}_{1-x}\text{Th}_x$) O_2	Composé 3 ($\text{U}_{1-x-y}\text{Th}_x\text{Nd}_y$) $\text{O}_{2\pm z}$	Composé 4 ($\text{U}_{1-x-y}\text{Th}_x\text{Nd}_y$) $\text{O}_{2\pm z}$
$a = 5,4524(2) \text{ \AA}$	$a = 5,4489(2) \text{ \AA}$	$a = 5,4602(3) \text{ \AA}$

II.3.2. Caractérisations granulaires des poudres

La Figure 134 présente les micrographies MEB des poudres des composés 1 et 3 après traitement thermique à 560°C pendant 2 heures sous flux d'argon hydrogéné 2 %. L'examen visuel des clichés montre que la calcination sous atmosphère réductrice ne modifie pas la morphologie des poudres.

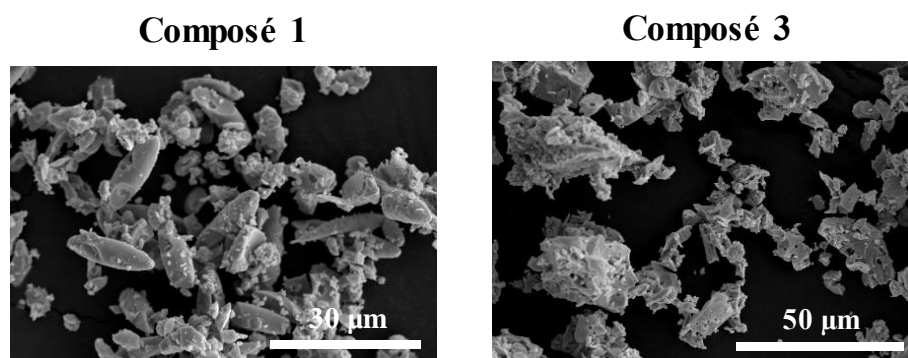


Figure 134. Micrographies MEB des poudres des composés 1 et 3 après traitement thermique à 560°C pendant 2 heures sous flux d'argon hydrogéné 2 %

La surface spécifique de ces deux poudres a été mesurée par la méthode BET. Elle est de l'ordre de 15 m²/g quel que soit l'oxyde (poudre 1 ou 3). Pour rappel, ces poudres sont brutes de calcination, elles n'ont subi aucun post-traitement, en particulier de broyage mécanique.

La masse volumique des poudres 1 et 3 sont également similaires, de l'ordre de 10,70 g.cm⁻³. Cette valeur est en accord avec celle d'une poudre de dioxyde d'uranium légèrement substituée, entendu que celle du dioxyde d'uranium est égale à 10,97 g.cm⁻³.

III- Densification par frittage des poudres issues de la calcination sous atmosphère réductrice

III.1. Mise en forme des crus

Le protocole utilisé pour obtenir les crus est identique à celui utilisé précédemment pour les poudres d'oxydes d'uranium et celles dopées au néodyme ou au cérium. Les comprimés d'une masse proche de 1,5g ont été réalisés par pressage uniaxial à l'aide d'une presse hydraulique manuelle et d'un moule cylindrique de 8 mm de diamètre à matrice flottante. La pression appliquée est de 400 MPa pour une durée de compaction de 5 minutes. Aucun additif n'a été ajouté à la poudre initiale tant pour la mise en forme (liants) ou le contrôle de la porosité (porogène). De l'acide stéarique est appliqué sur les parois du moule et des faces des enclumes lors de la mise en forme afin de garantir une lubrification adaptée pour le démoulage.

Des mesures géométriques des comprimés ont permis de déterminer une densification de 51 % après compactage, valeur légèrement plus faible que celles obtenues pour les poudres issues des précurseurs U32R_NH4, U32R_Ce et U32R_Nd.

III.2. Etude dilatométrique sous argon

La Figure 135 présente les analyses dilatométriques des crus issus des poudres 1 et 3 traités sous argon avec une rampe de montée en température de 5°C/min, et un palier isotherme de 12 heures à 1550°C.

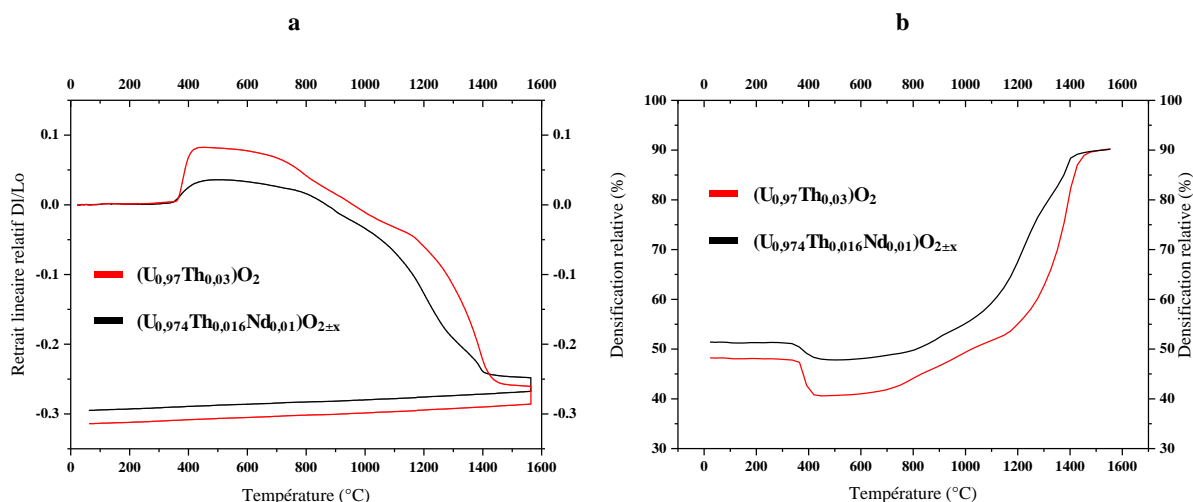


Figure 135. Courbes dilatométriques (5°C/min, 1550°C, 12 heures sous argon) (a), et variation de la densité relative en fonction de la température pour les poudres 1 (—), et 3 (—) (b)

L'allure des courbes de retrait (Figure 135.a) est similaire pour les deux composés, et est semblable à celle obtenue lors du frittage de la poudre UO_2 dans le chapitre V. Une dilatation est observée vers 350°C, et atteint son maximum vers 500°C. Comme indiqué dans le chapitre précédent, cette dilatation anormale lors de la densification de céramique ne peut être associée à la dilatation thermique des grains, mais plutôt associée à une réaction chimique comme une oxydation du comprimé¹⁰⁷. Vers 600°C, le phénomène de retrait commence, et s'intensifie vers 1150°C jusqu'à atteindre un palier pour 1400°C pour le compact contenant du thorium et du néodyme (sous forme de trace) et 1450°C pour celui contenant du thorium. De 600 à 1150°C, un retrait de l'ordre de 11 % et 12,2 % respectivement pour $(U_{0.974}Th_{0.016}Nd_{0.01})O_{2\pm x}$, et $(U_{0.97}Th_{0.03})O_2$ (formules hypothétiques basées sur les dosages ICP-AES) est observé et de 1150 à 1400°C, un retrait supplémentaire de 15,8 % est détecté caractérisant le processus de densification de $(U_{0.974}Th_{0.016}Nd_{0.01})O_{2\pm x}$ et de 21,3 % celui de $(U_{0.97}Th_{0.03})O_2$. Cette

augmentation de vitesse de retrait indique certainement une modification dans le processus qui contrôle le frittage lors de l'élimination de la porosité ouverte.

En dépit de l'allure des courbes dilatométriques peu communes, des taux de densification relativement haut sont obtenus lors du palier isotherme. Les deux comprimés atteignent une densification de 91 % à 1550°C.

La Figure 136 présente les photographies de la surface des pastilles $(U_{0,97}Th_{0,03})O_2$ et $(U_{0,974}Th_{0,016}Nd_{0,01})O_{2\pm x}$ suite au traitement thermique sous argon à 1550°C pendant un palier isotherme de 12 heures. Très peu de porosité est visible, en accord avec le taux de densification élevé, proche d'une résorption totale de la porosité ouverte. La taille des grains de ces deux pastilles est certainement liée à la différence de morphologie de la poudre avant mise en forme et ne peut être reliée à la présence (très incertaine) de néodyme au sein de la pastille issue de la poudre 3.

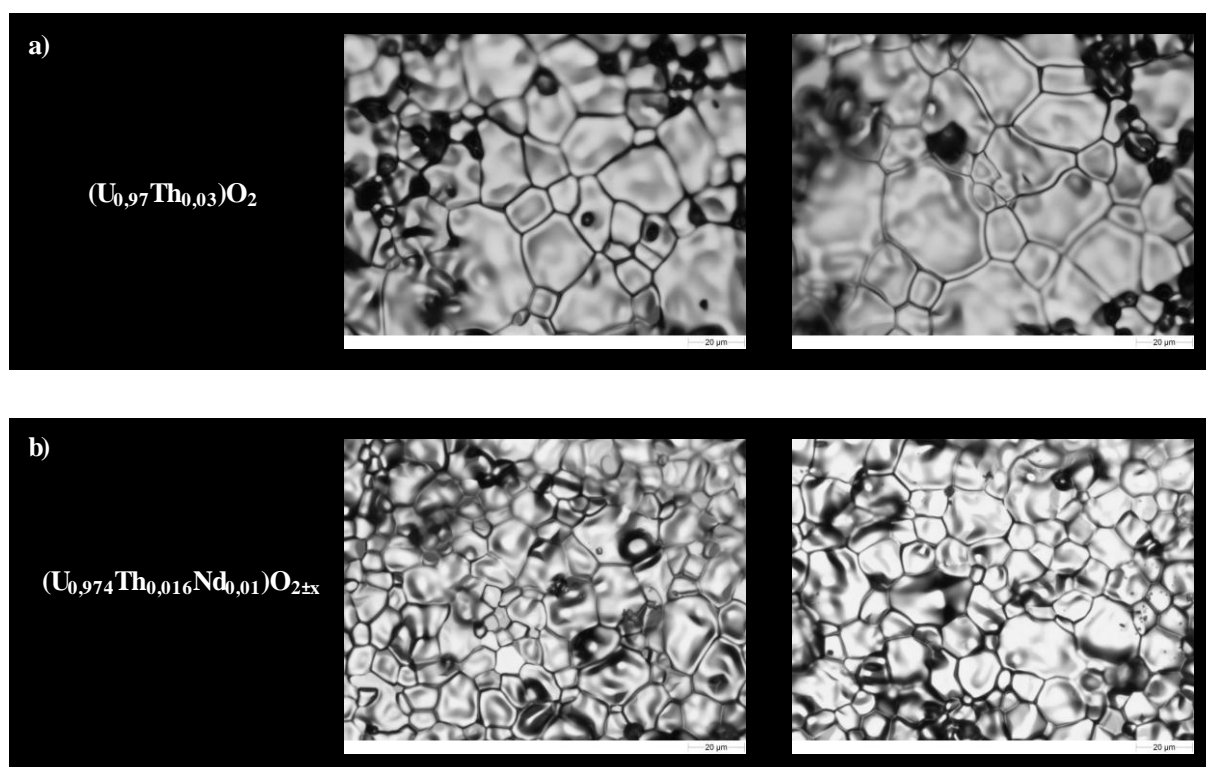


Figure 136 Photographie optique de la surface des pastilles $(U_{0,97}Th_{0,03})O_2$ (a), $(U_{0,974}Th_{0,016}Nd_{0,01})O_{2\pm x}$ (b) issues des analyses dilatométriques

III.3. Frittage sous atmosphère réductrice

Un test de frittage sous argon hydrogéné (2 %) à 1650°C pendant 4 heures a été réalisé. La Figure 137 présente les micrographies de la surface des pastilles $(U_{0,97}Th_{0,03})O_2$ et $(U_{0,974}Th_{0,016}Nd_{0,01})O_{2\pm x}$ à l'issue du frittage.

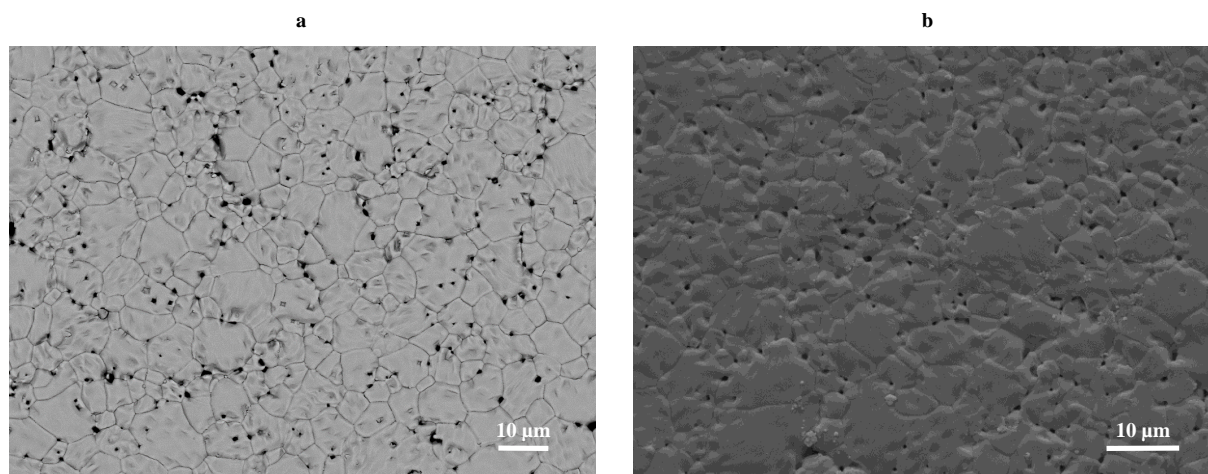


Figure 137. Micrographies MEB de la surface des pastilles $(U_{0,97}Th_{0,03})O_2$ en électron rétrodiffusé (a) et $(U_{0,974}Th_{0,016}Nd_{0,01})O_{2\pm x}$ en électron secondaire (b) issues d'un traitement thermique sous argon hydrogéné (2 %)(100 L/h) pendant 4 heures à 1650°C (rampe de montée 5°C/min)

Le taux de densification relatif des deux pastilles est de 95 %. Le faible taux de porosité et la présence de grains facettés confirment le taux de densification élevé. En effet, la présence de petits pores circulaires (de l'ordre du micromètre) intergranulaires avec des joints de grains courbés indique une croissance cristalline par un apport de matière aux joints de grain par diffusion en volume et aux joints de grain. La résorption de la porosité est confirmée par la présence de porosités sur des points triples (à l'interface de trois grains). Néanmoins, la présence de porosité intragranulaire indique une vitesse de diffusion différente des joints de grain et des pores (a priori diffusion rapide aux joints de grains).

III.4. Homogénéité cationique à la surface

Une cartographie X-EDS (Figure 138) a été effectuée à la surface d'une pastille $(U_{0,98}Th_{0,02})O_2$. Le taux de densification (82 %) de cette pastille issue d'un frittage pendant 4 heures sous flux d'argon est relativement faible. Les gros pores et la forme non facettée des grains sont caractéristiques d'une très faible densification. Néanmoins, les cartographies X-

EDS indiquent une très bonne homogénéité entre l'uranium et le thorium à la surface de la pastille.

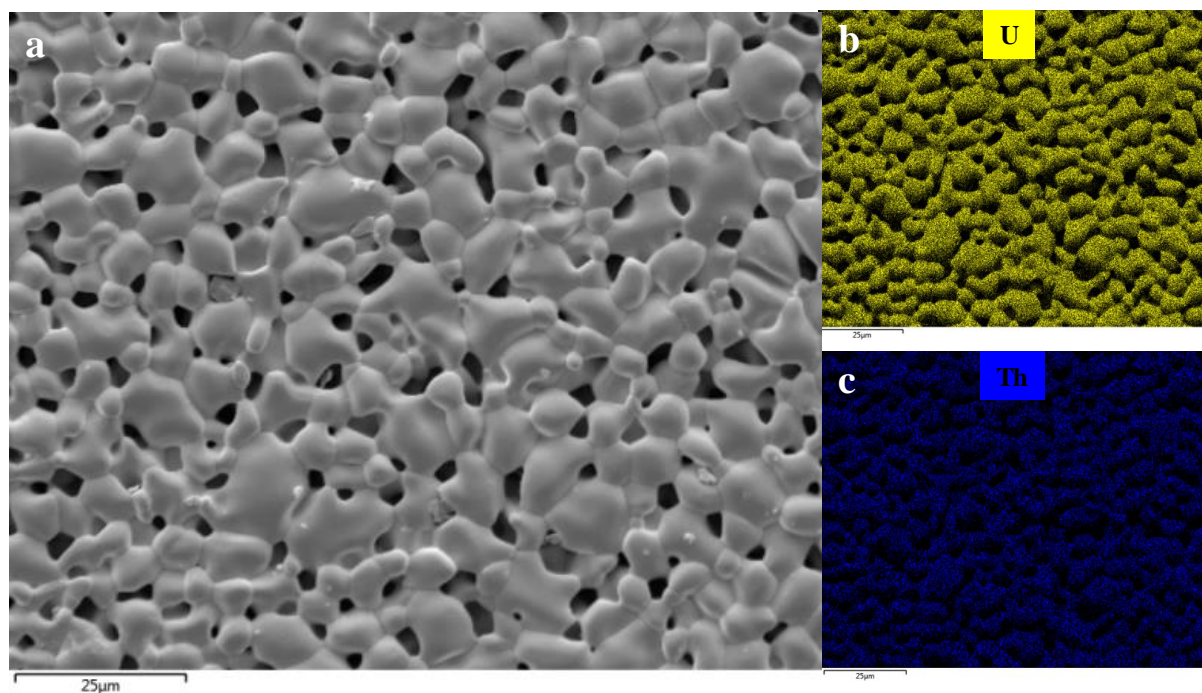


Figure 138. Micrographie MEB de la surface d'une pastille $(U_{0,98}Th_{0,02})O_2$ frittée sous argon à 1650°C pendant 4 heures (a), cartographie X-EDS de l'uranium (b) et cartographie X-EDS du thorium (c)

Conclusion chapitre VI

Ce chapitre a présenté les résultats de tests concernant la synthèse de précurseurs de peroxy-hydroxydes double d'uranyle et de thorium, leur décomposition thermique et le frittage. Les essais ont aussi concerné la synthèse d'un sel triple, uranyle, thorium et néodyme.

L'hydrolyse de l'eau par les ions thorium, conduit à des valeurs de pH faible (solution de nitrate de thorium, pH = 2,3) ce qui entraîne la destruction des couronnes U32R lors de l'étape d'imprégnation et qui empêche donc le processus d'échange cationique. L'ajout de nitrate de thorium conduirait à la solubilisation des ions uranyle puis à leur reprécipitation sous forme de studtite (peroxyde d'uranium stable en milieu acide). Lors de la reprécipitation une faible proportion de thorium serait entraînée, de l'ordre de 2 à 3 % at. Toutes les analyses complémentaires montrent de fortes similitudes avec des études analogues réalisées à partir de studtite.

La décomposition thermique sous atmosphère réductrice permet d'obtenir une poudre d'oxyde constituée d'une seule phase de type fluorine dès 495°C.

La poudre d'oxyde obtenue présente des morphologies granulaires différentes (agglomérats d'environ 30 µm avec quelques fois la présence d'aiguilles d'environ 20 µm) d'une synthèse à l'autre, impliquant une reproductibilité assez faible.

Les études dilatométriques ont révélé un comportement semblable aux poudres UO₂ ex-U32R_NH₄ lors du frittage sous argon. Un taux de densification de l'ordre de 95 % a été obtenu lors d'un traitement thermique sous atmosphère réductrice pendant 4 heures à 1650°C, taux supérieur à ceux obtenus lors de frittage de comprimés d'UO₂. L'insertion en élément tétravalent même en faible proportion semble avoir un effet bénéfique sur le taux de densification des pastilles. Il est important de noter que les poudres initiales n'ont subi aucune homogénéisation par broyage mécanique avant mise en forme.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les composés solides contenant les ions U^{6+} et Pu^{4+} et précipitant à partir de solutions aqueuses sont regardés avec intérêt pour la gestion commune du plutonium et de l'uranium dans le cadre du recyclage, voire du multi-recyclage des combustibles usés via la fabrication de pastilles de MOX. Cette gestion commune du plutonium et de l'uranium s'inscrit dans la perspective de nouvelles usines de traitement dont le procédé ne laisserait à aucun moment le plutonium seul et permettrait une utilisation directe de l'oxyde mixte pour la fabrication des pastilles. Récemment, il a été démontré l'efficacité d'un processus d'échanges cationiques permettant l'insertion de cations de valence élevée, III^+ ou IV^+ , typiquement des ions de métaux 4f ou 5f, tels Nd^{3+} ou Th^{4+} , dans des nanoclusters peroxy-hydroxydes d'uranyle. Au sein de cette famille, le peroxy-hydroxyde d'uranyle, $(NH_4)_{40}[(UO_2)_{32}(O_2)_{40}(OH)_{24}] \cdot nH_2O$, désigné par U32R_NH₄, a été sélectionné comme modèle pour la compréhension du concept et l'obtention de pastilles d'oxyde mixte d'uranium avec un taux d'insertion en élément 4f ou 5f élevé (de l'ordre de 30 %), avec une bonne homogénéité cationique et une densification voisine de 95 %. Dans ce travail, des ions trivalents, néodyme et cérium, ainsi qu'un ion tétravalent, thorium, sont utilisés comme simulants des actinides mineurs et du plutonium.

L'objectif de cette étude a été de montrer la potentialité des poudres de peroxy-hydroxydes d'uranyle substitués comme précurseurs d'oxydes mixtes pour la fabrication de pastilles. La poudre initiale U32R_NH₄ est obtenue par précipitation directe par ajout de peroxyde d'hydrogène puis d'une solution d'hydroxyde d'ammonium à une solution de nitrate d'uranyle. Les peroxy-hydroxydes d'uranyle mixtes sont ensuite obtenus par échange cationique après une heure d'imprégnation dans une solution de nitrate de Nd^{3+} ou Ce^{3+} . Le protocole de synthèse du peroxy-hydroxyde d'uranyle et l'étape de l'échange cationique ont fait l'objet de deux thèses soutenues en 2013 par Florent Blanchard et en 2016 par Marine Ellart à l'Université de Lille. Les essais d'échanges avec l'ion Th^{4+} ne se sont pas révélés concluants, le pH de la solution de nitrate de thorium (environ 2) entraîne la destruction du peroxy-hydroxyde d'uranyle lors de l'étape d'imprégnation.

La démarche de compréhension est réalisée en deux grandes étapes : (i) l'obtention de poudres d'oxyde mixte de type fluorine par calcination du précurseur mixte peroxy-hydroxyde et (ii) la mise en forme des poudres par pressage suivi d'un frittage naturel. Pour ces deux étapes, les caractérisations expérimentales ont été réalisées par des approches *ex-situ* et *in-situ*,

et cela pour des conditions expérimentales variées en température et en nature de l'atmosphère réactionnelle.

Pour la première étape, qui concerne la décomposition thermique des précurseurs peroxy-hydroxydes, le suivi *ex-situ* sous air a consisté à caractériser les phases intermédiaires depuis la température ambiante jusqu'à 1100°C. Pour cela, des recuits séquentiels ont été effectués à des températures d'intérêt, déduites d'une mesure préalable en ATG-ATD. Pour les basses températures (inférieures à 500°C), les phases de décomposition sont amorphes. Les analyses spectroscopiques et les dosages chimiques ont permis d'identifier et de quantifier le départ des espèces volatiles comme les ions ammonium, peroxyde, hydroxyde et les molécules d'eau. Tout au long de ce stade initial, des réarrangements structuraux se produisent, mais l'uranium demeure sous la forme uranyle jusqu'à 500°C pour le peroxy-hydroxyde ammonium et jusqu'à 600°C pour la phase au néodyme. Au-delà de ces températures, les oxydes obtenus cristallisent. Pour le système binaire U-O, la cristallisation débute par la formation de α -UO₃, puis dès 540°C par l'obtention d'un mélange α -UO₃ et α -U₃O₈ et, à partir de 600°C, d'une seule phase α -U₃O₈ qui reste stable jusqu'à 1100°C. Le composé avec du néodyme cristallise avec le type structural α -UO₃ et cela jusqu'environ 800°C. Une forme α -U₃O₈ apparaît, mais qui n'est stable que sur un faible domaine, ($800^\circ\text{C} \leq \alpha\text{-U}_3\text{O}_8 < 1100^\circ\text{C}$). A 1100°C, un mélange d' α -U₃O₈ et d'une phase de type fluorine est observé. Ces analyses ont mis en évidence que l'incorporation d'un élément trivalent dans les phases binaires U-O, augmente le domaine de stabilité de la phase fluorine, au détriment de la phase α -U₃O₈.

Les analyses *in-situ* ont été réalisées par diffraction de rayons X en température et par analyses thermiques, ATG-MS et ATG-TD, sous différentes atmosphères (oxydante, inerte et réductrice) pour trois composés : U32R_NH₄, U32R_Nd, et U32R_Ce.

Les analyses thermogravimétriques et différentielles couplées à la spectrométrie de masse ont permis de déterminer les températures de départ des espèces volatiles. Les analyses par diffraction X ont mis en évidence l'évolution des systèmes cristallins. La dégradation des couronnes conduit à une amorphisation des poudres. Les analyses sous air sont concordantes avec celles des recuits *ex-situ*. A 1100°C, une phase type δ -U₂O₅ est observée (non stable au retour à la température ambiante) pour le système binaire. δ -U₂O₅ est en mélange avec une phase de type fluorine pour le système ternaire U-Nd-O, alors qu'un mélange α -U₃O₈ - phase de type fluorine est obtenu pour le système U-Ce-O. Ce résultat semble indiquer une migration des ions terres rares de la phase α -U₃O₈ vers la phase de type fluorine. La diminution de la pression partielle en oxygène favorise la phase de type fluorine au détriment des phases δ -U₂O₅

et α - U_3O_8 . Les analyses par diffraction ont permis de mettre en évidence l'effet de l'atmosphère sur les phases formées lors de la décomposition thermique des peroxy-hydroxydes d'uranyle. Sous atmosphère oxydante et inerte, quel que soit le composé étudié, une démixtion de phases est observée. Sous atmosphère réductrice, les trois composés étudiés conduisent à une seule phase de type fluorine pour des températures voisines de 520°C pour le système binaire, 550°C pour le ternaire U-Nd-O et 525°C pour le ternaire U-Ce-O. Ces analyses nous ont permis de déterminer les conditions optimales de décomposition des peroxy-hydroxydes d'uranyle doubles (température supérieure à 550°C , atmosphère réductrice (argon hydrogéné 2 %)).

La seconde étape de la thèse consiste à étudier le frittage. Les poudres d'oxydes d'uranium UO_2 , et d'oxydes mixtes $(\text{U}_x\text{Nd}_{1-x})\text{O}_{2+x}$ et $(\text{U}_x\text{Ce}_{1-x})\text{O}_2$, sont issues de la calcination à 560°C pendant 2 heures sous argon-hydrogène 2 % des précurseurs peroxy-hydroxydes. La morphologie de cette poudre brute de calcination a été observée par une analyse automatisée d'images de microscopie optique. Les poudres sont hétérogènes, tant en forme qu'en taille, la distribution granulaire bimodale correspond à des aiguilles micrométriques et des agglomérats de 10 et $300\ \mu\text{m}$, respectivement. La taille médiane des particules est de l'ordre de $22\ \mu\text{m}$ pour l'oxyde d'uranium, et environ $10\ \mu\text{m}$ pour $(\text{U},\text{Nd})\text{O}_2$ et $(\text{U},\text{Ce})\text{O}_2$. Cette morphologie ne semble être affectée par la calcination mais être directement liée aux conditions d'élaboration du précurseur U32R_NH_4 . Ces poudres présentent des valeurs de surface spécifique relativement élevées pour des céramiques nucléaires, de l'ordre de $30\ \text{m}^2/\text{g}$ pour l'oxyde mixte avec du néodyme et entre 5 et $10\ \text{m}^2/\text{g}$ pour l'oxyde mixte au cérium et l'oxyde d'uranium seul.

Afin d'homogénéiser la distribution en taille et en forme des poudres, une courte étape de broyage mécanique a été effectuée (30 min en broyeur planétaire). L'évolution de la morphologie conduit à des agglomérats de forme irrégulière mais ayant une dispersion en taille plus étroite. La taille médiane des particules est de 6,6, 5,1 et $4,3\ \mu\text{m}$, pour UO_2 , $(\text{U},\text{Nd})\text{O}_2$ et $(\text{U},\text{Ce})\text{O}_2$ respectivement. Le broyage fait également apparaître des particules submicroniques. La surface spécifique des poudres après broyage évolue peu, elle demeure de l'ordre de $25\ \text{m}^2/\text{g}$ pour l'oxyde mixte $(\text{U},\text{Nd})\text{O}_2$ et de $10\ \text{m}^2/\text{g}$ pour les oxydes UO_2 et $(\text{U},\text{Ce})\text{O}_2$.

Les essais de frittage ont été réalisés avec les deux types de poudres (broyées et non broyées). Les crus ont été réalisés par pressage uniaxial (400 MPa). Les cycles de frittage *ex-situ* ont été effectués, sous différentes atmosphères, pour différentes températures de palier, durées et rampes de température. L'approche *in-situ* a été réalisée par une étude dilatométrique entreprise sous argon jusqu'à la température maximale de 1550°C pour une durée de palier de 12 heures, après une montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. L'examen des courbes a permis de

déterminer la température de début de frittage, la température de retrait maximal, et le comportement des pastilles lors du palier de température. Ces analyses ont montré que le broyage n'a pas d'influence sur la température de début de densification (environ 1200°C) ; en revanche, le broyage influe sur le taux de densification maximal à 1550°C, une augmentation de 10 % de densification est constatée (70 % pour les pastilles issues de poudres non broyées et 80 % pour celles issues de poudres broyées). Néanmoins, il n'a pas été possible d'extraire de ces données les paramètres thermodynamiques du frittage ainsi que d'identifier les mécanismes densifiant.

L'approche ex-situ a permis d'apporter une description phénoménologique du frittage en mettant en exergue l'effet du broyage des poudres comme facteur primordial de l'amélioration de la densification. L'augmentation du temps de palier a une influence modérée sur l'évolution du taux de densification, mais notoire sur la croissance granulaire. Une augmentation de taille de l'ordre de 7 μm pour les pastilles UO_2 et de 5 μm pour les systèmes $(\text{U,Nd})\text{O}_2$ et $(\text{U,Ce})\text{O}_2$ est observée entre les paliers de 4 à 18 heures. Les essais de frittage sous argon ont permis de densifier une pastille $(\text{U,Nd})\text{O}_2$ à 98 % dès 4 heures de palier.

Quelles que soient les conditions de frittage et la morphologie des poudres d'oxydes mixtes initiales, une très bonne homogénéité cationique est observée. Les analyses TEM sur une lame mince, confirment cette homogénéité cationique entre l'uranium et le néodyme à l'échelle atomique.

Ces travaux ont permis de montrer la possibilité d'obtenir des pastilles densifiées, à la structure de grains régulière et ayant une distribution cationique homogène à partir de sels de peroxy-hydroxydes doubles d'uranyle et de terre-rare.

Néanmoins, ces travaux mettent en évidence que les conditions de densification des poudres pourraient être optimisées, en particulier en améliorant la distribution morphologique des poudres. Pour cela deux leviers peuvent être actionnés, (i) insertion d'une étape d'homogénéisation des poudres par broyage ou (ii) contrôle de la morphologie du sel de peroxy-hydroxyde double d'uranyle et d'ammonium. L'optimisation du protocole de synthèse du précurseur peut faire intervenir de nombreux paramètres tels que la vitesse d'ajout, la concentration des solutions, la vitesse d'agitation, la température, ...

Le contrôle du taux d'incorporation est également un point qui n'a pas été abordé dans cette étude. Néanmoins, un essai a été réalisé sur la cinétique d'échange entre le peroxy-hydroxyde $\text{U}_3\text{O}_8\text{-NH}_4$ et une solution de nitrate de néodyme. Pour des temps inférieurs

à une heure, le mécanisme d'échange est typique d'une cinétique de pseudo-ordre 1. Ces résultats préliminaires peuvent être encourageants pour contrôler le taux d'insertion lors de l'échange cationique entre les ions ammonium et le cation étudié dans la couronne U32R_NH₄.

Annexes

Annexe 1 : Techniques de caractérisation

I. Diffraction des rayons X sur poudre

I.1. Acquisition du diagramme de diffraction sur poudre

Au laboratoire, l'acquisition des diagrammes X est effectuée par un diffractomètre Bruker D8 ADVANCE, muni d'un détecteur à dispersion d'énergie. La longueur d'onde utilisée est celle du cuivre $\text{CuK}_{\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$ et $\text{K}_{\alpha 2} = 1,54439 \text{ \AA}$, avec un montage θ/θ . Dans cette configuration, le porte échantillon est fixe et le tube RX et le détecteur sont mobiles, en se déplaçant d'un angle θ .

Afin d'obtenir des diagrammes de qualité, la préparation des porte-échantillons est primordiale. Les poudres à analyser sont broyées dans un mortier et placées ensuite sur un porte-échantillon en verre. La planéité de la poudre est assurée par lissage de la surface à l'aide d'une lame de verre. Les diffractogrammes des échantillons ont été enregistrés entre 10 et 60° en 2θ , avec un pas de mesure de $0,02^\circ$ en $0,5$ secondes par pas pour les collectes de routine et dans des conditions 10 et 110° en 2θ , avec un pas de mesure de $0,02^\circ$ en 1 seconde par pas pour les collectes plus fines. Les diffractogrammes sont ensuite extraits avec le logiciel Eva.Diffrac.Suite. Ce logiciel contient une base de données (PDF 2019 database) et permet de procéder à des attributions de phases par comparaison. L'affinement des paramètres de maille a été effectué avec le logiciel Fullprof¹³¹ par pattern matching.

I.2. Diffraction des rayons X en température

L'acquisition des diagrammes X en température a été réalisée sur un diffractomètre Bruker D8 ADVANCE muni d'un détecteur P.S.D. (Position Sensitive Detector) de type Vantec 1 et d'une chambre Anton Parr HTK1200N. Les analyses de diffraction ont été réalisées jusqu'à 1100°C , sous air et sous azote et jusqu'à 800°C sous azote hydrogéné (2 %) (5 L/h). Les diffractogrammes sont enregistrés tous les 25°C (de 50°C à 1100°C) entre 5 et 60° en 2θ avec un pas de $0,02^\circ$ pour un temps de comptage de $0,5$ s par pas. Le principe de préparation des porte-échantillons est identique à celui mentionné précédemment. Lors des analyses en atmosphère oxydante ou inerte, un porte échantillon en alumine a été utilisé, et un en or lors d'analyses sous atmosphère réductrice. Les diffractogrammes ont été extraits via le logiciel

Eva.Diffrac.Suite puis traités séparément avec le logiciel Fullprof¹³¹ afin de déterminer les paramètres de maille.

II. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le principe de l'imagerie par microscope électronique à balayage est basé sur l'interaction entre des électrons et la matière (surface du matériau). Le faisceau d'électrons pénètre dans le matériau et les électrons peuvent avoir plusieurs interactions :

Electrons secondaires : Un électron primaire du faisceau incident entre en collision avec l'échantillon. Quand il interagit avec les électrons d'un atome, il ressort avec perte d'énergie. Un électron secondaire est émis, l'atome est ionisé. C'est le processus d'interaction ou diffusion inélastique. L'électron primaire peut aussi subir une interaction inélastique avec un électron libre entre deux plans atomiques d'un matériau cristallin analysé. La détection de ces électrons fournit une information sur la topographie de l'échantillon sur une profondeur de 10 nm. L'analyse de ces électrons permet d'obtenir une image caractéristique de la surface. Ces électrons représentent un bon outil pour l'observation des contours, de la morphologie des grains et la microstructure des objets massifs.

Electrons rétrodiffusés : Un électron primaire du faisceau incident entre en collision avec l'échantillon. Il ressort sans perte d'énergie, en gardant son énergie cinétique et sa quantité de mouvement. Il n'a pas échangé d'énergie avec les atomes de l'échantillon. Il a subi une interaction coulombienne avec les atomes "diffuseurs". C'est le processus d'interaction ou diffusion élastique. L'électron incident est rétrodiffusé élastiquement. Plus le numéro atomique de l'atome est élevé, plus le signal est intense et plus la zone de l'image est claire. C'est le contraste de phase. L'image obtenue est donc fonction de la composition chimique de l'échantillon.

Les rayons X : Un électron primaire du faisceau incident entre en collision avec l'échantillon. Un électron d'une couche interne est éjecté. Il est remplacé par un électron d'une couche supérieure. Un photon d'énergie égale à la différence entre les deux niveaux d'énergie électronique est émis. Le vide de la couche supérieure est comblé par un autre électron d'une couche encore supérieure avec émission d'un photon. Une cascade est ainsi créée. L'étude des photons X permet une analyse semi-quantitative de la composition chimique de l'échantillon.

Durant ces travaux, deux microscopes électroniques à balayage ont été utilisés : un HITACHI S3400N, principalement pour l'imagerie et les analyses X-EDS ont été effectuées avec un JEOL 7800 F (via le logiciel AZtec de OXFORD instruments).

Pour l'imagerie, des détecteurs standards d'électrons secondaires Everhart-Thornley (SE) et d'électrons rétrodiffusés haute sensibilité à 5 segments (BSE) ont été utilisés, avec une distance de travail de 10 mm et une tension d'accélération de 15 kV. Les analyses chimiques ont été réalisées à l'aide d'une microanalyse EDS (spectromètre dispersive en énergie) PGT Synergie permettant l'analyse chimique élémentaire, avec une distance de travail de 10 mm et une tension d'accélération de 20 kV.

III. Microscope électronique à transmission (TEM)

Le microscope électronique à transmission a été utilisé pour déterminer l'arrangement atomique entre l'uranium et le néodyme à la surface d'une pastille frittée sous argon pendant 12 heures. Une préparation au préalable est nécessaire pour des analyses au TEM. En effet, il repose comme son nom l'indique sur la transmission d'électrons à travers un matériau très fin. Pour cela, une lame FIB a été réalisée par abrasion ionique au galium.

Le microscope électronique en transmission utilise un faisceau d'électrons à haute tension, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. Lorsque l'électron rencontre les cristaux, il y a alors diffraction : l'électron est dévié et la direction de l'électron diffracté dépend de la nature et de l'agencement des particules des cristaux. En recueillant plusieurs faisceaux diffractés dans le plan focal, on obtient alors un cliché de diffraction de l'échantillon. On peut ainsi visualiser les directions dans lesquelles vont les électrons et ainsi caractériser les cristaux (organisation des atomes, orientation...)

Le microscope électronique à transmission utilisé est un TITAN THEMIS, avec une tension d'accélération de 300 kV.

IV. Analyses spectroscopiques

IV.1. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie IR est basée sur la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule qui correspond à des transitions permises entre les différents niveaux d'énergie vibrationnelle. L'analyse des composés solides présentés dans le manuscrit est réalisée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (IRTF) Perkin-Elmer Spectrum Two™ sur la gamme spectrale 4000-400 cm^{-1} , équipé d'un système de réflectance totale atténuée en diamant (ATR).

IV.2. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-visible est une technique mettant en jeu les photons dont les longueurs d'ondes sont dans le domaine des ultraviolets (300-400 nm), du visible, et jusqu'au proche infrarouge (800 nm). Soumises à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules subissent une transition électronique. Des analyses sur poudres et liquides ont été réalisées.

Les analyses UV-visible ont été réalisées sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 650 à double faisceau sur la gamme spectrale 800-300 nm. Les échantillons liquides sont introduits dans des cuves ayant un trajet optique de 1cm et la cuve de référence contient le solvant correspondant (H_3PO_4 65 %).

Pour les échantillons solides, le spectromètre est équipé avec l'accessoire *Praying Mantis* fabriqué par Harrick Scientific qui permet de réaliser une mesure de réflexion diffuse.

IV.3. Spectroscopie d'absorption X

Les analyses de spectroscopie d'absorption X ont été réalisées au synchrotron Soleil en mode Top-up avec un courant de 450 mA sur la ligne MARS (Multi Analyses on Radioactive Sample). Des mesures au seuil L_{III} de l'uranium à 17,2 Kev ont été réalisées via un monochromateur double-cristaux Si (220). Le signal EXAFS a été mesuré en transmission. Des mesures au seuil L_{III} du néodyme à 6,2 Kev ont été réalisées via un monochromateur double-cristaux Si (111). Le signal EXAFS a été mesuré en fluorescence. Les spectres ont été obtenus par une moyenne de quatre mesures, puis traités avec le logiciel Athena.Xas Data processing¹²².

La méthode de spectroscopie d'absorption X consiste à suivre l'évolution du coefficient d'absorption d'un échantillon en fonction de l'énergie du faisceau incident. Le phénomène physique à l'origine des variations de ce coefficient est l'absorption d'un photon X, suivi de l'éjection d'un électron de cœur de l'atome absorbant. Le balayage en énergie est effectué au voisinage d'un seuil d'absorption de l'atome dont on souhaite étudier l'environnement (ici l'uranium). Les variations de l'absorption dans cette zone sont donc liées à la structure électronique de l'atome ou de la molécule.

V. Analyse thermogravimétrique- Analyse thermique différentielle (ATG-ATD), couplée à la spectrométrie de masse (ATG-MS)

Les transformations et décompositions des phases ont été analysées avec un analyseur thermique différentiel couplé à une thermogravimétrie SETARAM. Cet appareil permet de travailler sous air, argon et argon hydrogéné (2 %) jusqu'à des températures de 1300°C. Le flux de gaz utilisé est de 5 L/h. En pratique, lors de chaque analyse, une quantité d'environ 50 mg (2/3 en volume du creuset en alumine) est analysée, avec une rampe de chauffe fixe de 5°C/min sans palier à température ni contrainte de refroidissement.

L'analyse thermique différentielle (ATD) repose sur le principe d'une différence de température entre l'échantillon (T_e) et une référence (T_r) en fonction de la température. Lors d'une déshydratation ou une réduction, le système emmagasine de la chaleur, ce phénomène est traduit par un pic endothermique sur la courbe de variation (T_e)-(T_r) en fonction de la température. En revanche, une oxydation, une décomposition, sont des phénomènes émettant de la chaleur, et traduit par un pic exothermique sur la courbe ATD. Une cristallisation est généralement détectée par le changement de la ligne de base.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de quantifier la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température.

L'analyse thermogravimétrique peut être couplée à un spectromètre de masse permettant d'identifier et de suivre les espèces formées durant la décomposition thermique. Le principe repose sur l'ionisation de l'espèce par bombardement électronique. Des ruptures de liaisons chimiques peuvent se produire au sein de l'ion, formant des ions fragments. Ces ions fragments sont ensuite séparés en fonction de leur rapport masse/charge par l'application d'un champ magnétique, puis collectés par un détecteur.

VI. Analyse dilatométrique

Le suivi *in-situ* du taux de retrait des pastilles lors du traitement thermique a été réalisé à l'aide d'un dilatomètre à tige de poussée horizontale NETZSH DIL 402C sous flux d'argon (1,3 L/h) de la température ambiante à 1550°C (température maximale d'utilisation de l'appareil). Les analyses ont été réalisées avec une rampe de montée et de descente en température de 5°C/min, avec un palier de maintien de 12 heures. La pastille de dimension connue est placée dans le dilatomètre. Un palpeur est mis en contact avec la pastille. Lors du traitement thermique, le palpeur permet de suivre la dilatation et le retrait de l'échantillon en fonction du temps et de la température.

VII. Pycnométrie hélium

Les masses volumiques des poudres ont été déterminées par pycnométrie hélium à l'aide d'un pycnomètre Micromeritics AccuPyc II 1340. Cette technique utilise la méthode de déplacement des gaz pour mesurer le volume avec précision. L'hélium est utilisé comme milieu de déplacement. Une masse d'environ (1,5 g) est placée dans le compartiment de l'appareil, de volume connu, le gaz inerte approprié est admis, puis détendu dans un autre volume interne de précision. Les pressions observées lors du remplissage de la chambre de l'échantillon, puis la décharge dans une deuxième chambre à vide permettent le calcul du volume de l'échantillon solide. Les molécules d'hélium remplissent rapidement les pores aussi petits qu'un angström de diamètre, seule la phase solide de l'échantillon déplace le gaz. La division de ce volume par le poids de l'échantillon donne la densité du déplacement de gaz et donc la masse volumique de l'échantillon.

VIII. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET (Brunauer-Emet-Teller)

Les surfaces spécifiques des poudres ont été déterminées par la méthode BET qui consiste à mesurer la quantité de gaz inerte physisorbé à la surface du solide à l'aide d'un analyseur de zone de surface Micromeritics FlowSorb III 2305-2310. Pour cela, une quantité d'environ 1 g de poudre est introduite dans une cellule en U. Un dégazage de cette poudre est réalisé pendant 30 minutes à 130°C afin d'éliminer les espèces volatiles adsorbées à la surface de la poudre pouvant ainsi modifier la masse et la surface spécifique. L'échantillon dégazé est

ensuite placé sous un flux de gaz (mélange d'azote, et d'hélium), les molécules d'azote sont physisorbées par un trempage de la cellule dans un dewar d'azote liquide, puis désorbées à la température ambiante. Les molécules physisorbées sont alors quantifiées par variation thermique du flux gazeux. Le taux de molécule physisorbé est directement lié à la surface spécifique de la poudre. Connaissant la surface occupée par une molécule d'azote ($16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$), le nombre des molécules adsorbées est alors utilisé pour déterminer l'aire spécifique totale.

IX. Spectrométrie d'émission optique (ICP-AES)

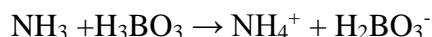
L'ICP-AES (ou Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry) est une méthode d'analyse permettant de doser des éléments en solution. Celle-ci repose sur l'ionisation de l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon possédant une température avoisinant les 8000K. L'échantillon pénètre dans le plasma sous forme liquide puis subit différents changements d'état : tout d'abord une vaporisation puis une ionisation. Lorsqu'ils retournent à l'état fondamental, les électrons des atomes excités (ionisés) émettent un photon dont l'énergie est caractéristique de l'élément. La lumière émise par l'élément à quantifier est alors détectée et mesurée afin de comparer son intensité à celle émise par le même élément contenu au sein d'un échantillon de concentration connue (étalon). Les étalons sont préparés à partir de solutions standard certifiées à 1 g.L^{-1} .

Expérimentalement, une quantité de poudre (environ 15 mg) est dissoute dans une solution d'acide nitrique [8 M], puis dilué dans une matrice HNO_3 1 % pour les analyses ICP. La gamme de concentration est comprise entre 0 et 50 mg/L. L'appareil utilisé est un Agilent 5100 à double visée.

Annexe 2 : Méthodes de dosages chimiques

I. Dosage des ions ammonium par la méthode Kjeldahl

Une méthode de dosage appelée Kjeldahl a permis de doser les ions ammonium contenus dans la poudre. Cette méthode repose sur un dosage acide-base. Après dissolution d'une masse m de poudre (de l'ordre de 15 mg) dans de l'acide sulfurique, de la soude est ajoutée en excès afin d'obtenir la forme basique (volatile) du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$. Une distillation est alors effectuée et permet grâce à la vapeur d'entraîner les molécules NH_3 . L'ammoniac va être récupéré par condensation lors du passage de la vapeur dans un réfrigérant, et introduit dans une solution d'acide borique H_3BO_3 . La réaction suivante va alors se produire et reformer la forme acide de l'ammoniac.

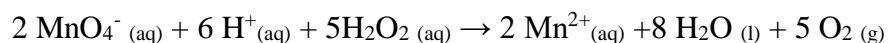


La dernière étape consiste à doser les ions NH_4^+ par une solution d'acide sulfurique [0,01 M] à l'aide d'un titrateur automatique. Le pourcentage massique d' NH_4^+ dans notre poudre de départ est alors déterminé d'après la relation suivante :

$$\%_{\text{massique}} (\text{NH}_4^+) = \left(\frac{2 \times [\text{H}_2\text{SO}_4] \times V_{\text{eq}} \times M(\text{NH}_4^+)}{m_{\text{échantillon}}} \right) \times 100$$

II. Dosage des ions peroxydes

Le dosage des ions peroxydes est un dosage colorimétrique d'oxydoréduction entre les couples $\text{O}_2^{2-}/\text{H}_2\text{O}_2$ et le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$. Pour cela, une masse de poudre est dissoute dans de l'acide sulfurique. Cette solution est ensuite titrée par une solution de permanganate de potassium. La réaction d'oxydoréduction est la suivante :



L'équivalence est repérée lorsque la solution passe d'incolore à violette. Le volume équivalent permet de déterminer le pourcentage massique d' O_2^{2-} dans la poudre de départ suivant la relation suivante :

$$\%_{\text{massique}} (O_2^{2-}) = \left(\frac{5 \times [MnO_4^{2-}] \times V_{eq} \times M(O_2)}{2 \times m_{\text{échantillon}}} \right) \times 100$$

Annexe 3 : Méthode utilisée pour la détermination des formules des peroxy-hydroxydes d'uranyle avant et après échange

Le calcul de formule s'est basé sur la formule hypothétique suivante :



Où $\mathbf{p} = (\% \text{ massique } \text{NH}_4^+)/(\text{M } \text{NH}_4^+)$

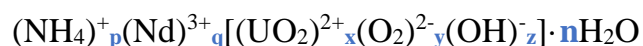
$\mathbf{x} = (\% \text{ massique } \text{UO}_2^{2+})/\text{M}(\text{UO}_2^{2+})$ (déterminé par ICP-AES)

$\mathbf{y} = (\% \text{ massique } \text{O}_2^{2-})/\text{M}(\text{O}_2^{2-})$

Conformément à la neutralité d'un composé qui doivent être électriquement neutres et possèdent donc le même nombre de charges positives et négatives on a : $\mathbf{z} = \mathbf{p} + 2\mathbf{x} - 2\mathbf{y}$

La première perte de masse déterminée en ATG (vers 150°C), notée \mathbf{w} , donne les pertes en $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ ainsi le nombre d' H_2O est calculé par $\mathbf{n} = \mathbf{w} - \mathbf{z}$.

Le calcul de formule des peroxy-hydroxydes d'uranyles après échange cationique est basé sur le même raisonnement que précédemment avec, pour formule hypothétique :



Où $\mathbf{q} = (\% \text{ massique } \text{Nd}^{3+})/(\text{M } \text{Nd}^{3+})$ (déterminé par ICP-AES)

$\mathbf{z} = \mathbf{p} + 3\mathbf{q} + 2\mathbf{x} - 2\mathbf{y}$

Annexe 4 : Fours de calcination et de frittage

Les recuits *ex-situ* des poudres en dessous de 250°C ont été réalisés dans une étuve HERAEUS Thermo scientific, et dans un four tubulaire Eraly muni d'un tube en quartz pour les recuits compris entre 250 et 1100°C.

Les traitements à haute température (> 1100°C) ont été réalisés dans un four tubulaire Nabertherm RHTH 120/150/18 équipé d'un tube en silice.

Lors des traitements thermiques (décomposition thermique et frittage), une rampe de chauffage constante de 5°C/min a été utilisée. Lors des calcinations sous atmosphère contrôlée, un manomètre permettant un débit constant (100 L/h) a été utilisé.

A la suite des traitements thermiques, les échantillons ont été stockés soit sous air, ou bien dans une boîte à gant (argon) avec une concentration en oxygène inférieure à 0,2 ppm.

Bibliographie

- (1) *Les Combustibles Nucléaires (CEA)*; Le moniteur, Ed.; **2008**.
- (2) Ichimiya, M.; Mizuno, T.; Kotake, S. A Next Generation Sodium-Cooled Fast Reactor Concept and its R&D Program. *Nucl. Eng. Technol.* **2007**, *39* (3), 171–186.
- (3) HOFFELNER, W. Materials for the Very High Temperature Reactor (VHTR): A Versatile Nuclear Power Station for Combined Cycle Electricity and Heat Production. *Chim. Int. J. Chem.* **2006**, *59* (12), 977–982.
- (4) Lemonnier, S.; Grandjean, S.; Robisson, A.-C.; Jolivet, J.-P. Synthesis of zirconia sol stabilized by trivalent cations (yttrium and neodymium or americium): a precursor for Am-Bearing cubic stabilized zirconia. *Dalt. Trans.* **2010**, *39* (9), 2254.
- (5) Blanchard, F.; Abraham, F.; Grandjean, S.; Vigier, N.; Hablot, I.; Rivenet, M. Procédé de synthèse d'un peroxyde ou hydroxoperoxyde mixte d'un actinyle et d'au moins un cation métallique di-, tri- ou tetracharge, peroxyde ou hydroxoperoxyde mixte ainsi obtenu et leurs applications Patent FR3015453A1, WO2015091753, **2015**.
- (6) CEA-DEN. *Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé (CEA)*; le moniteur, Ed.; **2008**.
- (7) Vigier, N.; Grandjean, S.; Arab-Chapelet, B.; Abraham, F. Reaction mechanisms of the thermal conversion of Pu(IV) oxalate into plutonium oxide. *J. Alloys Compd.* **2007**, *444–445* (SPEC. ISS.), 594–597.
- (8) Ndiaye, A. Thèse - Combustible nucléaire UO₂ à microstructure pilotées : compréhension des mécanismes d'élaboration et comportement mécanique en température, Université de Grenoble, **2012**.
- (9) Noirot, J.; Desgranges, L.; Lamontagne, J. Detailed characterisations of high burn-up structures in oxide fuels. *J. Nucl. Mater.* **2008**, *372* (2–3), 318–339.
- (10) Oudinet, G.; Munoz-Viallard, I.; Aufore, L.; Gotta, M.-J. J.; Becker, J. M. M.; Chiarelli, G.; Castelli, R. Characterization of plutonium distribution in MIMAS MOX by Image Analysis. *J. Nucl. Mater.* **2008**, *375* (1), 86–94.
- (11) Kelly, J. E. Generation IV international forum: a decade of progress through international cooperation. *Prog. Nucl. Energy* **2014**, *77*, 240–246.
- (12) Arab-Chapelet, B.; Grandjean, S.; Nowogrocki, G.; Abraham, F. Synthesis of new Mixed

- actinides oxalates as precursors of actinides oxide solid solutions. *J. Alloys Compd.* **2007**, 444–445 (SPEC. ISS.), 387–390.
- (13) Arab-Chapelet, B.; Grandjean, S.; Nowogrocki, G.; Abraham, F. Synthesis and characterization of mixed An(IV)An(III) oxalates (An(IV) = Th, Np, U or Pu and An(III) = Pu or Am). *J. Nucl. Mater.* **2008**, 373 (1–3), 259–268.
- (14) Grandjean, S.; Arab-chapelet, B.; Robisson, A. C.; Abraham, F.; Martin, P.; Dancausse, J.; Herlet, N.; Léorier, C. Structure of mixed U(IV)–An(III) precursors synthesized by co-conversion methods (Where An = Pu, Am or Cm). *J. Nucl. Mater.* **2009**, 385 (1), 204–207.
- (15) Vaudez, S.; Belin, R. C.; Aufore, L.; Sornay, P.; Grandjean, S. A new fabrication route for SFR fuel using (U, Pu)O₂ powder obtained by oxalic co-conversion. *J. Nucl. Mater.* **2013**, 442 (1–3), 227–234.
- (16) Ganguly, C. Sol-gel microsphere pelletization: a powder-free advanced process for fabrication of ceramic nuclear fuel pellets. *Bull. Mater. Sci.* **1993**, 16 (6), 509–522.
- (17) Kumar, N.; Pai, R. V.; Joshi, J. K.; Mukerjee, S. K.; Vaidya, V. N.; Venugopal, V. Preparation of (U,Pu)O₂ pellets through sol–gel microsphere pelletization technique. *J. Nucl. Mater.* **2006**, 359 (1–2), 69–79.
- (18) Ledergerber, G.; Ingold, F.; Stratton, R. W.; Alder, H.-P.; Prunier, C.; Warin, D.; Bauer, M. Preparation of transuranium fuel and target materials for the transmutation of actinides by gel co-conversion. *Nucl. Technol.* **1996**, 114 (2), 194–204.
- (19) Blanchard, F.; Ellart, M.; Rivenet, M.; Vigier, N.; Hablot, I.; Morel, B.; Grandjean, S.; Abraham, F. Neodymium uranyl peroxide synthesis by ion exchange on ammonium uranyl peroxide nanoclusters. *Chem. Commun.* **2016**, 52 (20), 3947–3950.
- (20) Blanchard, F. Thèse - Nouveaux peroxydes et peroxy-oxalates à base d'uranium , précurseurs d'oxydes : synthèse et caractérisation, Université de Lille 1, **2014**.
- (21) Ellart, M. Thèse - Nouveaux peroxydes d'uranyle et peroxydes mixtes, précurseurs d'oxydes, Université de Lille 1, **2016**.
- (22) Walenta, K. On Studtite and Its Composition. *Am. Miner.* **1974**, 59, 166–171.
- (23) Kubatko, K.-A. H. Stability of Peroxide-Containing Uranyl Minerals. *Science.* **2003**, 302 (5648), 1191–1193.

- (24) Burns, P. C.; Hughes, K.-A. Studtite, $[(\text{UO}_2)(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$: the first structure of a peroxide mineral. *Am. Mineral.* **2003**, *88* (7), 1165–1168.
- (25) Weck, P. F.; Kim, E.; Jové-Colón, C. F.; Sassani, D. C. Structures of uranyl peroxide hydrates: a first-principles study of studtite and metastudtite. *Dalt. Trans.* **2012**, *41* (32), 9748.
- (26) Sato, T. Uranium peroxide hydrates. *Naturwissenschaften* **1961**, *48* (21), 668–668.
- (27) Sigmon, G. E.; Ling, J.; Unruh, D. K.; Moore-Shay, L.; Ward, M.; Weaver, B.; Burns, P. C. Uranyl-peroxide interactions favor nanocluster self-assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (46), 16648–16649.
- (28) Qiu, J.; Burns, P. C. Clusters of actinides with oxide, peroxide, or hydroxide bridges. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (2), 1097–1120.
- (29) Alcock, N. W. The crystal and molecular structure of sodium uranyl triperoxide. *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* **1968**, *17* (3), 1588.
- (30) Kubatko, K.-A. A.; Forbes, T. Z.; Klingensmith, A. L.; Burns, P. C. Expanding the crystal chemistry of uranyl peroxides: synthesis and structures of di- and triperoxodioxouranium(VI) complexes. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (9), 3657–3662.
- (31) Nyman, M.; Rodriguez, M. A.; Campana, C. F. Self-assembly of alkali-uranyl-peroxide Clusters. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (17), 7748–7755.
- (32) Armstrong, C. R.; Nyman, M.; Shvareva, T.; Sigmon, G. E.; Burns, P. C.; Navrotsky, A. Uranyl peroxide enhanced nuclear fuel corrosion in seawater. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2012**, *109* (6), 1874–1877.
- (33) Kubatko, K.-A.; Burns, P. C. Expanding the crystal chemistry of actinyl peroxides: open sheets of uranyl polyhedra in $\text{Na}_5[(\text{UO}_2)_3(\text{O}_2)_4(\text{OH})_3](\text{H}_2\text{O})_{13}$. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (16), 6096–6098.
- (34) Forbes, T. Z.; McAlpin, J. G.; Murphy, R.; Burns, P. C. Metal–oxygen isopolyhedra assembled into fullerene topologies. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47* (15), 2824–2827.
- (35) Vlaisavljevich, B.; Gagliardi, L.; Burns, P. C. Understanding the structure and formation of uranyl peroxide nanoclusters by quantum chemical calculations. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (41), 14503–14508.
- (36) Sigmon, G. E.; Weaver, B.; Kubatko, K.-A.; Burns, P. C. Crown and bowl-shaped

- clusters of uranyl polyhedra. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (23), 10907–10909.
- (37) Burns, P. C.; Kubatko, K.-A.; Sigmon, G.; Fryer, B. J.; Gagnon, J. E.; Antonio, M. R.; Soderholm, L. Actinyl peroxide nanospheres. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2005**, *44* (14), 2135–2139.
- (38) Unruh, D. K.; Burtner, A.; Pressprich, L.; Sigmon, G. E.; Burns, P. C. Uranyl peroxide closed clusters containing topological squares. *Dalt. Trans.* **2010**, *39* (25), 5807.
- (39) Nyman, M.; Rodriguez, M. A.; Alam, T. M. The U₂₈ Nanosphere: What's Inside? *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011* (14), 2197–2205.
- (40) Unruh, D. K.; Ling, J.; Qiu, J.; Pressprich, L.; Baranay, M.; Ward, M.; Burns, P. C. Complex nanoscale cage clusters built from uranyl polyhedra and phosphate tetrahedra. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (12), 5509–5516.
- (41) Sigmon, G. E.; Burns, P. C. Rapid Self-Assembly of Uranyl Polyhedra into Crown Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (24), 9137–9139.
- (42) Sigmon, G. E.; Unruh, D. K.; Ling, J.; Weaver, B.; Ward, M.; Pressprich, L.; Simonetti, A.; Burns, P. C. Symmetry versus Minimal Pentagonal Adjacencies in Uranium-Based Polyoxometalate Fullerene Topologies. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48* (15), 2737–2740.
- (43) Hickam, S.; Aksenov, S. M.; Dembowski, M.; Perry, S. N.; Traustason, H.; Russell, M.; Burns, P. C. Complexity of Uranyl Peroxide Cluster Speciation from Alkali-Directed Oxidative Dissolution of Uranium Dioxide. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (15), 9296–9305.
- (44) Miró, P.; Pierrefixe, S.; Gicquel, M. M.; Gil, A. A.; Bo, C.; Miró, P.; Pierrefixe, S.; Gicquel, M. M.; Gil, A. A.; Bo, C.; et al. On the Origin of the Cation Templated Self-Assembly of Uranyl-Peroxide Nanoclusters. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (50), 17787–17794.
- (45) Blanchard, F.; Ellart, M.; Rivenet, M.; Vigier, N.; Hablot, I.; Morel, B.; Grandjean, S.; Abraham, F. Role of Ammonium Ions in the Formation of Ammonium Uranyl Peroxides and Uranyl Peroxo-Oxalates. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16* (1), 200–209.
- (46) Blanchard, F.; Rivenet, M.; Vigier, N.; Hablot, I.; Grandjean, S.; Abraham, F. Solid State Chemistry of Ten-Fold Coordinate Thorium(IV) Complexes with Oxalates in the Presence of Ammonium and Hydrazinium Ions. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18* (8), 4593–4601.

- (47) Guéneau, C.; Baichi, M.; Labroche, D.; Chatillon, C.; Sundman, B. Thermodynamic Assessment of the Uranium–Oxygen System. *J. Nucl. Mater.* **2002**, *304* (2–3), 161–175.
- (48) Guéneau, C.; Chartier, A.; Van Brutzel, L. Thermodynamic and Thermophysical Properties of the Actinide Oxides. *C. Nucl. Mater.* **2012**, *2*, 21–59.
- (49) Guo, X.; Wu, D.; Xu, H.; Burns, P. C.; Navrotsky, A. Thermodynamic Studies of Studtite Thermal Decomposition Pathways via Amorphous Intermediates UO_3 , U_2O_7 , and UO_4 . *J. Nucl. Mater.* **2016**, *478*, 158–163.
- (50) Chevalier, P.-Y.; Fischer, E.; Cheynet, B. Progress in the Thermodynamic Modelling of the O–U Binary System. *J. Nucl. Mater.* **2002**, *303* (1), 1–28.
- (51) Schaner, B. E. Metallographic Determination of the UO_2 – U_4O_9 Phase Diagram. *J. Nucl. Mater.* **1960**, *2* (2), 110–120.
- (52) Van Lierde, W.; Pelsmaekers, J.; Lecocq-Robert, A. On the Phase Limits of U_4O_9 . *J. Nucl. Mater.* **1970**, *37* (3), 276–285.
- (53) Cordfunke, E. H. P.; Aling, P. System $\text{UO}_3 + \text{U}_3\text{O}_8$: dissociation pressure of γ - UO_3 . *Trans. Faraday Soc.* **1965**, *61*, 50.
- (54) Wasserstein, B. Ages of Uraninites by a New Method. *Nature* **1954**, *174* (4439), 1004–1005.
- (55) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32* (5), 751–767.
- (56) Keiji, N. Phase Transitions of U_4O_9 . *J. Nucl. Mater.* **1974**, *51* (1), 126–135.
- (57) Loopstra, B. O. On the Crystal Structure of α - U_3O_8 . *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, *39* (9), 1713–1714.
- (58) Loopstra, B. O. The Structure of β - U_3O_8 . *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1970**, *26* (5), 656–657.
- (59) Herak, R. A Stress Induced α - U_3O_8 - β - U_3O_8 Transformation. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32* (12), 3793–3797.
- (60) Ackermann, R. J.; Chang, A. T.; Sorrell, C. A. Thermal Expansion and Phase Transformations of the U_3O_{8-z} Phase in Air. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, *39* (1), 75–85.
- (61) Siegel, S. The Crystal Structure of Trigonal U_3O_8 . *Acta Crystallogr.* **1955**, *8* (10), 617–

619.

- (62) Notz, K. J.; Huntington, C. W.; Burkhardt, W. Hydrogen Reduction of Uranium Oxides. A Phase Study by Means of a Controlled-Atmosphere Diffractometer Hot Stage. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1962**, *1* (3), 213–217.
- (63) Ermischer, W.; Hauser, O.; Schenk, M. Zur Phasenumwandlung Des U_3O_8 . *J. Nucl. Mater.* **1965**, *16* (3), 341–343.
- (64) Loopstra, B. O. The Phase Transition in α - U_3O_8 at 210°C. *J. Appl. Crystallogr.* **1970**, *3* (2), 94–96.
- (65) Hoekstra, H. R.; Siegel, S. The Uranium-Oxygen System: U_3O_8 - UO_3 . *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *18* (April 1960), 154–165.
- (66) Hoekstra, H. R.; Siegel, S.; Gallagher, F. X. The Uranium-Oxygen System at High Pressure. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32* (10), 3237–3248.
- (67) DeMarco, R. E.; Mendel, M. G. The reduction of high surface area uranium trioxide. *J. Phys. Chem.* **1960**, *64* (1), 132–133.
- (68) Zachariasen, W. H. Crystal Chemical Studies of the 5f-Series of Elements. I. New Structure Types. *Acta Crystallogr.* **1948**, *1* (5), 265–268.
- (69) Loopstra, B. O.; Cordfunke, E. H. P. On the Structure of α - UO_3 . *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas* **2010**, *85* (2), 135–142.
- (70) Greaves, C.; Fender, B. E. F. The Structure of α - UO_3 by Neutron and Electron Diffraction. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1972**, *28* (12), 3609–3614.
- (71) Cordfunke, E. H. P. α - UO_3 : Its Preparation and Thermal Stability. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *23* (3–4), 285–286.
- (72) Debets, P. C. The Structure of β - UO_3 . *Acta Crystallogr.* **1966**, *21* (4), 589–593.
- (73) Debets, P. C. Interpretation of the X-Ray Powder Pattern of β - UO_3 . *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, *26* (8), 1468–1470.
- (74) Loopstra, B. O.; Taylor, J. C.; Waugh, A. B. Neutron Powder Profile Studies of the Gamma Uranium Trioxide Phases. *J. Solid State Chem.* **1977**, *20* (1), 9–19.
- (75) Weller, M. T.; Dickens, P. G.; Penny, D. J. The Structure of δ - UO_3 . *Polyhedron* **1988**, *7* (3), 243–244.

- (76) Wait, E. A Cubic Form of Uranium Trioxide. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1955**, *1* (4–5), 309–312.
- (77) Kovba, L. M.; Vidavskii, L. M.; Lavut, E. G. Study of ϵ -UO₃. *J. Struct. Chem.* **1964**, *4* (4), 573–574.
- (78) Kleykamp, H. The Solubility of Selected Fission Products in UO₂ and (U, Pu)O₂. *J. Nucl. Mater.* **1993**, *206* (1), 82–86.
- (79) Venkata Krishnan, R.; Babu, R.; Panneerselvam, G.; Singh, B. M.; Senapati, A.; Ananthasivan, K.; Antony, M. P.; Nagarajan, K. Solubility Studies and Thermophysical Properties of Uranium–Neodymium Mixed Oxides System. *Ceram. Int.* **2014**, *40* (3), 4395–4405.
- (80) Desgranges, L.; Pontillon, Y.; Matheron, P.; Marcet, M.; Simon, P.; Guimbretière, G.; Porcher, F. Miscibility Gap in the U–Nd–O Phase Diagram: A New Approach of Nuclear Oxides in the Environment? *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (17), 9147–9149.
- (81) Ohmichi, T.; Fukushima, S.; Maeda, A.; Watanabe, H. On the Relation between Lattice Parameter and O/M Ratio for Uranium Dioxide-Trivalent Rare Earth Oxide Solid Solution. *J. Nucl. Mater.* **1981**, *102* (1–2), 40–46.
- (82) Desgranges, L.; Marcet, M.; Pontillon, Y.; Porcher, F.; Lamontagne, J.; Matheron, P.; Iltis, X.; Baldinozzi, G. Evidence of a Biphasic Domain in the UO₂-Nd₂O₃ Diagram at Room Temperature: A Proof for a Miscibility Gap in UO₂-Nd₂O₃ Phase Diagram? *Solid State Phenom.* **2011**, *172–174*, 624–629.
- (83) Dottavio, G.; Pontillon, Y.; Desgranges, L.; Guéneau, C.; Belin, R. C. Characterising the U–Nd–O Miscibility Gap by an Experimental and a Theoretical Approach. *J. Nucl. Mater.* **2015**, *458*, 394–405.
- (84) Dottavio, G.; Noirot, J.; Valot, C.; Pontillon, Y.; Belin, R. C. C.; Desgranges, L.; Richaud, J.-C. C. Existence of a Miscibility Gap in Uranium Neodymium Oxide Materials Used as Nuclear Fuels Simulants. *Prog. Nucl. Energy* **2013**, *72*, 22–26.
- (85) Nawada, H. P.; Sriramamurti, P.; Kutty, K. V. G.; Rajagopalan, S.; Yadav, R. B.; Rao, P. R. V.; Mathews, C. K. Oxidation and Phase Behaviour Studies of the U-Ce-O System. *J. Nucl. Mater.* **1986**, *139* (1), 19–26.
- (86) Markin, T. L.; Street, R. S.; Crouch, E. C. The Uranium-Cerium-Oxygen Ternary Phase Diagram. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32* (1), 59–75.

- (87) Lorenzelli, R.; Touzelin, B. Sur Le Système $\text{UO}_2\text{-CeO}_2$; Étude Cristallographique à Haute Température. *J. Nucl. Mater.* **1980**, *95* (3), 290–302.
- (88) Elorrieta, J. M.; Bonales, L. J.; Fernández, S.; Rodríguez-Villagra, N.; Gutiérrez-Nebot, L.; Baonza, V. G.; Cobos, J. Pre- and Post-Oxidation Raman Analysis of $(\text{U}, \text{Ce})\text{O}_2$ Oxides. *J. Nucl. Mater.* **2018**, *508*, 116–122.
- (89) McMurray, J. W.; Voit, S. L.; Besmann, T. M. A Combined Experimental and Computational Thermodynamic Investigation of the U-Th-O System. *J. Am. Ceram. Soc.* **2016**, *99* (6), 2197–2209.
- (90) Lambertson, W. A.; Mueller, M. H.; Gunzel, F. H. Uranium Oxide Phase Equilibrium Systems: IV, $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$. *J. Am. Ceram. Soc.* **1953**, *36* (12), 397–399.
- (91) Markin, T. L.; Street, R. S. The Uranium-Plutonium-Oxygen Ternary Phase Diagram. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29* (9), 2265–2280.
- (92) Bernache-Assollant, D.; Bonnet, J.-P. Frittage : Aspects Physico-Chimiques - Les Différentes Étapes Du Frittage En Phase Solide. *Tech. l'Ingénieur* **2005**, *AF6620* (0).
- (93) Bernache-Assollant, D. Chimie-Physique du Frittage. *FORCERAM Form. Céramique* **1993**, 348.
- (94) Yanai, K.; Hirai, M.; Ishikawa, T.; Ishizaki, J.; Saitoh, H. An Analysis of Density Distribution in UO_2 Green Pellet by Finite Element Method. *J. Nucl. Mater.* **1998**, *257* (3), 318–330.
- (95) Abe, T.; Asakura, K. Uranium Oxide and MOX Production. In *Comprehensive Nuclear Materials*; Elsevier, 2012; Vol. 2, pp 393–422.
- (96) Bourgeois, L.; Dehaut, P.; Lemaignan, C.; Fredric, J. P. Pore Migration in UO_2 and Grain Growth Kinetics. *J. Nucl. Mater.* **2001**, *295* (1), 73–82.
- (97) Hansen, J. D.; Rusin, R. P.; Teng, M.-H.; Johnson, D. L. Combined-Stage Sintering Model. *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75* (5), 1129–1135.
- (98) Su, H.; Johnson, D. L. Master Sintering Curve: A Practical Approach to Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79* (12), 3211–3217.
- (99) Lidiard, A. B. B. Self-Diffusion of Uranium in UO_2 . *J. Nucl. Mater.* **1966**, *19* (1), 106–108.
- (100) Matzke, H. Atomic Transport Properties in UO_2 and Mixed Oxides $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$. *J. Chem.*

- Soc. Faraday Trans. 2* **1987**, 83 (7), 1121.
- (101) Ali, M. E.-S.; Lorenzelli, R. Kinetics of Initial Stage of Sintering of UO_2 and UO_2 with Nd_2O_3 Addition. *J. Nucl. Mater.* **1979**, 87 (1), 90–96.
- (102) Bacmann, J. J.; Cizeron, G. Contribution a l'étude des mecanismes du debut de frittage du bioxyde d'uranium. *J. Nucl. Mater.* **1969**, 33 (3), 271–285.
- (103) Lay, K. W. Initial Sintering Kinetics of Hyperstoichiometric Uranium Dioxide. *J. Am. Ceram. Soc.* **1971**, 54 (1), 18–21.
- (104) Amato, I.; Colombo, R. . L.; Protti, A. . M. On the Activation Energy of Sintering Non-Stoichiometric Uranium Oxide. *J. Nucl. Mater.* **1964**, 11 (2), 229–235.
- (105) Knorr, D. B. B.; Cannon, R. M. M.; Coble, R. L. L. Overview No. 84. An Analysis of Diffusion and Diffusional Creep in Stoichiometric and Hyperstoichiometric Uranium Dioxide. *Acta Metall.* **1989**, 37 (8), 2103–2123.
- (106) Greenquist, I.; Tonks, M. R.; Zhang, Y. Review of Sintering and Densification in Nuclear Fuels: Physical Mechanisms, Experimental Results, and Computational Models. *J. Nucl. Mater.* **2018**, 507, 381–395.
- (107) Kutty, T. R. .; Hegde, P. .; Khan, K. .; Basak, U.; Pillai, S. .; Sengupta, A. .; Jain, G. .; Majumdar, S.; Kamath, H. .; Purushotham, D. S. . Densification Behaviour of UO_2 in Six Different Atmospheres. *J. Nucl. Mater.* **2002**, 305 (2–3), 159–168.
- (108) Kutty, T. R. .; Hegde, P. .; Khan, K. .; Majumdar, S.; Purushotham, D. S. . Sintering Studies on UO_2 – PuO_2 Pellets with Varying PuO_2 Content Using Dilatometry. *J. Nucl. Mater.* **2000**, 282 (1), 54–65.
- (109) Vaudez, S.; Léchelle, J.; Berzati, S.; Heintz, J.-M. Assessing the Oxygen Stoichiometry during the Sintering of $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ Fuel. *J. Nucl. Mater.* **2015**, 460, 221–225.
- (110) Horlait, D.; Feledziak, A.; Lebreton, F.; Clavier, N.; Prieur, D.; Dacheux, N.; Delahaye, T. Dilatometric study of $\text{U}_{1-x}\text{Am}_x\text{O}_{2+\delta}$ and $\text{U}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{2+\delta}$ reactive sintering. *J. Nucl. Mater.* **2013**, 441 (1–3), 40–46.
- (111) Liu, D.-M.; Lin, J.-T.; Tuan, W. . Interdependence between Green Compact Property and Powder Agglomeration and Their Relation to the Sintering Behaviour of Zirconia Powder. *Ceram. Int.* **1999**, 25 (6), 551–559.
- (112) Clearfield, A. Role of Ion Exchange in Solid-State Chemistry. *Chem. Rev.* **1988**, 88 (1),

- 125–148.
- (113) Jones, R. N.; Thorn, G. D. The ultraviolet absorption spectra of nitric acid solutions. *Can. J. Res.* **1949**, *27b* (6), 580–603.
- (114) Fujii, T.; Egusa, S.; Uehara, A.; Yamana, H.; Morita, Y. Quantitative Analysis of Neodymium, Uranium, and Palladium in Nitric Acid Solution by Reflection Absorption Spectrophotometry. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2013**, *295* (3), 2059–2062.
- (115) Ferraro, J. R.; Walker, A. Comparison of the Infrared Spectra of the Hydrates and Anhydrous Salts in the Systems $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45* (2), 550–553.
- (116) Gorman-Lewis, D.; Skanthakumar, S.; Jensen, M. P.; Mekki, S.; Nagy, K. L.; Soderholm, L. FTIR Characterization of Amorphous Uranyl-Silicates. *Chem. Geol.* **2008**, *253* (3–4), 136–140.
- (117) Zhaorigetu, B.; Ridi, G.; Min, L. Preparation of Nd_2O_3 Nanoparticles by Tartrate Route. *J. Alloys Compd.* **2007**, *427* (1–2), 235–237.
- (118) Rofail, N. H. Infrared and X-ray diffraction carbonate spectra of ammonium uranyl. **1994**, *36*, 241–245.
- (119) Frost, R. L.; Čejka, J.; Ayoko, G. A.; Weier, M. L. Vibrational Spectroscopic Study of Hydrated Uranyl Oxide: Curite. *Polyhedron* **2007**, *26* (14), 3724–3730.
- (120) Allen, G. C.; Holmes, N. R. Characterization of Binary Uranium Oxides by Infrared Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* **1994**, *48* (4), 525–530.
- (121) Cort, B.; Andrew, J. F.; Hansen, G. J. Infrared Characterization of Uranium Oxide Powders Using a Metal Light Pipe. *Appl. Spectrosc.* **1987**, *41* (3), 493–495.
- (122) Ravel, B.; Newville, M. Athena , Artemis , Hephaestus : Data Analysis for X-Ray Absorption Spectroscopy Using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12* (4), 537–541.
- (123) Hunault, M. O. J. Y.; Lelong, G.; Cormier, L.; Galois, L.; Solari, P.-L.; Calas, G. Speciation Change of Uranyl in Lithium Borate Glasses. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (10), 6858–6865.
- (124) Pidchenko, I.; Kvashnina, K. O.; Yokosawa, T.; Finck, N.; Bahl, S.; Schild, D.; Polly, R.; Bohnert, E.; Rossberg, A.; Göttlicher, J.; et al. Uranium Redox Transformations after U(VI) Coprecipitation with Magnetite Nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51*

- (4), 2217–2225.
- (125) Newsome, L.; Morris, K.; Lloyd, J. R. Uranium Biominerals Precipitated by an Environmental Isolate of *Serratia* under Anaerobic Conditions. *PLoS One* **2015**, *10* (7), 1–14.
- (126) Walshe, A.; Průžmann, T.; Vitova, T.; Baker, R. J. An EXAFS and HR-XANES Study of the Uranyl Peroxides $[\text{UO}_2(\eta^2\text{-O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 2$) and Uranyl (Oxy)Hydroxide $[(\text{UO}_2)_4\text{O}(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Dalt. Trans.* **2014**, *43* (11), 4400–4407.
- (127) Kihara, S.; Adachi, T.; Hashitani, H. Spectrophotometric Determination of the O/U-Ratio of Non-Stoichiometric Uranium Oxide. *Fresenius' Zeitschrift für Anal. Chemie* **1980**, *303* (1), 28–28.
- (128) Migdisov, A. A.; Reukov, V. V.; Williams-Jones, A. E. A Spectrophotometric Study of Neodymium(III) Complexation in Sulfate Solutions at Elevated Temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**, *70* (4), 983–992.
- (129) Kraus, K. A.; Nelson, F.; Johnson, G. L. Chemistry of Aqueous Uranium(V) Solutions. I. Preparation and Properties. Analogy between Uranium(V), Neptunium(V) and Plutonium(V). *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71* (7), 2510–2517.
- (130) Loopstra, B. O.; Cordfunke, E. H. P. On the Structure of $\alpha\text{-UO}_3$. *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas* **2010**, *85* (2), 135–142.
- (131) Rodríguez-Carvajal, J. FullProf Manual: An Introduction to the Program FullProf 2000. **2001**.
- (132) Hoekstra, H. R.; Siegel, S. The Uranium Trioxide-Water System. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35* (3), 761–779.
- (133) Thomas, R.; Rivenet, M.; Berrier, E.; de Waele, I.; Arab, M.; Amaraggi, D.; Morel, B.; Abraham, F. Thermal Decomposition of $(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Influence on Structure, Microstructure and Hydrofluorination. *J. Nucl. Mater.* **2017**, *483*, 149–157.
- (134) Caisso, M.; Roussel, P.; Den Auwer, C.; Picart, S.; Hennig, C.; Scheinost, A. C.; Delahaye, T.; Ayrat, A. Evidence of Trivalent Am Substitution into U_3O_8 . *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (20), 10438–10444.
- (135) Aldebert, P.; Traverse, J. P. Etude Par Diffraction Neutronique Des Structures de Haute Temperature de La_2O_3 et Nd_2O_3 . *Mater. Res. Bull.* **1979**, *14* (3), 303–323.

- (136) Rundle, R. E.; Baenziger, N. C.; Wilson, A. S.; McDonald, R. A. The Structures of the Carbides, Nitrides and Oxides of Uranium. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70* (1), 99–105.
- (137) Finch, R. J.; Hawthorne, F. C.; Ewing, R. C. Structural Relations among Schoepite, Metaschoepite and “Dehydrated Schoepite.” *Can. Mineral.* **1998**, *36* (3), 831–845.
- (138) Finch, R. J.; Hawthorne, F. C.; Cooper, M. A. The Crystal Structure of Schoepite , $[(\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}](\text{H}_2\text{O})_{12}$. *Can. Mineral* **1996**, *34*, 1071–1088.
- (139) Kovács, T. N.; Hunyadi, D.; de Lucena, A. L. A.; Szilágyi, I. M. Thermal Decomposition of Ammonium Molybdates. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2016**, *124* (2), 1013–1021.
- (140) Rodriguez, A. S.; Hernandez, R. R.; Garcia, R.Ma,. Thermal Decomposition of Ammonium Uranate at Atmospheric Pressure: Infrared Study. *Vib. Spectrosc.* **1995**, *9* (2), 215–219.
- (141) Gadalla, A. M.; Bishay, A. F.; Zayed, Z. M. Dissociation Mechanism for Ammonium Uranate. *Thermochim. Acta* **1983**, *62* (2–3), 217–220.
- (142) Iwamoto, K. Thermal Decomposition of Uranyl Nitrate Hexahydrate in the Presence of Graphite. *J. Nucl. Sci. Technol.* **1964**, *1* (4), 113–119.
- (143) Kovba, L. M.; Komarevtseva, N. I.; Kuzmitcheva, E. U. On the Crystal Structures of $\text{U}_{13}\text{O}_{34}$ and Delta- U_2O_5 . *Radiokhimiya* **1979**, *21*, 754–757.
- (144) Fahey, J. A.; Turcotte, R. P.; Chikalla, T. D. Thermal Expansion of the Actinide Dioxides. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1974**, *10* (6), 459–465.
- (145) Martin, D. . The Thermal Expansion of Solid UO_2 and (U, Pu) Mixed Oxides — a Review and Recommendations. *J. Nucl. Mater.* **1988**, *152* (2–3), 94–101.
- (146) Saleh, K.; Guigon, P. Caractérisation et Analyse Des Poudres - Propriétés Physiques Des Solides Divisés. *Tech. l'Ingénieur* **2009**, *J2251* (0), 1–16.
- (147) Automated Particle Characterization System Introducing a New Concept in Particle Characterization. **2007**.
- (148) Glodeanu, F.; Spinzi, M.; Bălan, V. Correlation between UO_2 Powder and Pellet Quality in PHWR Fuel Manufacturing. *J. Nucl. Mater.* **1988**, *153* (C), 156–159.
- (149) Miyake, K.; Hirata, Y.; Shimonosono, T.; Sameshima, S. The Effect of Particle Shape on Sintering Behavior and Compressive Strength of Porous Alumina. *Materials (Basel)*. **2018**, *11* (7), 1137.

- (150) Güden, M.; Çelik, E.; Hizal, A.; Altındış, M.; Çetiner, S.; Hızal, A.; Altındış, M.; Çetiner, S.; Hizal, A.; Altındış, M.; et al. Effects of Compaction Pressure and Particle Shape on the Porosity and Compression Mechanical Properties of Sintered Ti6Al4V Powder Compacts for Hard Tissue Implantation. *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.* **2008**, *85* (2), 547–555.
- (151) Lee, Y. W.; Yang, M. S. Characterization of HWR Fuel Pellets Fabricated Using UO₂ Powders from Different Conversion Processes. *J. Nucl. Mater.* **1991**, *178* (2–3), 217–226.
- (152) Awano, M.; Takagi, H.; Kuwahara, Y. Grinding Effects on the Synthesis and Sintering of Cordierite. *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75* (9), 2535–2540.
- (153) Wołczyrz, M.; Kepinski, L. Rietveld Refinement of the Structure of CeOCl Formed in Pd/CeO₂ Catalyst: Notes on the Existence of a Stabilized Tetragonal Phase of La₂O₃ in LaPdO System. *J. Solid State Chem.* **1992**, *99* (2), 409–413.
- (154) Chen, F.; Guo, Y. feng; Jiang, T.; Zheng, F. qiang; Wang, S.; Yang, L. zhi. Effects of High Pressure Roller Grinding on Size Distribution of Vanadium-Titanium Magnetite Concentrate Particles and Improvement of Green Pellet Strength. *J. Iron Steel Res. Int.* **2017**, *24* (3), 266–272.
- (155) Berzati, S.; Vaudez, S.; Belin, R. C.; Léchelle, J.; Marc, Y.; Richaud, J.-C.; Heintz, J.-M. Controlling the Oxygen Potential to Improve the Densification and the Solid Solution Formation of Uranium–Plutonium Mixed Oxides. *J. Nucl. Mater.* **2014**, *447* (1–3), 115–124.
- (156) Amato, I.; Colombo, R. L.; Protti, A. M. On a Case of Solarization during Steam Sintering of UO₂ Pellets. *J. Nucl. Mater.* **1963**, *8* (2), 271–272.
- (157) Vauchy, R.; Robisson, A.-C.; Audubert, F.; Hodaj, F. Ceramic Processing of Uranium–Plutonium Mixed Oxide Fuels (U_{1-y}Pu_y)O₂ with High Plutonium Content. *Ceram. Int.* **2014**, *40* (7), 10991–10999.
- (158) Chu, M.-Y.; Rahaman, M. N.; Jonghe, L. C.; Brook, R. J. Effect of Heating Rate on Sintering and Coarsening. *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, *74* (6), 1217–1225.
- (159) Xiao, H.; Wang, X.; Long, C.; Liu, Y.; Yin, A.; Zhang, Y. Investigation of the Mechanical Properties of ZrO₂-Doped UO₂ Ceramic Pellets by Indentation Technique. *J. Nucl. Mater.* **2018**, *509*, 482–487.

- (160) Kurosaki, K.; Saito, Y.; Uno, M.; Yamanaka, S. Characterization of Simulated Burnup Fuel by Nanoindentation. *J. Nucl. Mater.* **2006**, *350* (3), 203–207.
- (161) Kurosaki, K.; Saito, Y.; Muta, H.; Uno, M.; Yamanaka, S. Nanoindentation Studies of UO₂ and (U,Ce)O₂. *J. Alloys Compd.* **2004**, *381* (1–2), 240–244.
- (162) Knope, K. E.; Wilson, R. E.; Skanthakumar, S.; Soderholm, L. Synthesis and Characterization of Thorium(IV) Sulfates. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (17), 8621–8629.
- (163) Johnson, G. L.; Kelly, M. J.; Cuneo, D. R. Reactions of Aqueous Thorium Nitrate Solutions with Hydrogen Peroxide. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, *27* (8), 1787–1791.
- (164) Ekberg, C.; Albinsson, Y.; Comarmond, M. J.; Brown, P. L. Studies on the Complexation Behavior of Thorium(IV). Hydrolysis Equilibria. *J. Solution Chem.* **2000**, *29* (1), 63–86.
- (165) Torapava, N.; Persson, I.; Eriksson, L.; Lundberg, D. Hydration and Hydrolysis of Thorium(IV) in Aqueous Solution and the Structures of Two Crystalline Thorium(IV) Hydrates. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (24), 11712–11723.
- (166) Hietanen, S.; Paju, J.; Lang, W.; Berndt, W. Studies on the Hydrolysis of Metal Ions. IX. The Hydrolysis of the Thorium Ion, Th⁴⁺. *Acta Chem. Scand.* **1954**, *8*, 1626–1642.
- (167) Desgranges, L.; Baldinozzi, G.; Rousseau, G.; Nièpce, J.-C.; Calvarin, G.; Nièpce, J. C.; Calvarin, G. Neutron Diffraction Study of the in Situ Oxidation of UO₂. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (16), 7585–7592.

Résumé

Cette étude s'inscrit dans le cadre d'une gestion commune de l'uranium et du plutonium par un procédé original reposant sur l'échange cationique au sein de nanoclusters d'uranyle et qui permet une utilisation directe de ces précurseurs double pour la fabrication de pastilles d'oxyde mixte. Les travaux de la thèse ont visé à démontrer que des composés peroxy-hydroxydes d'uranyle et d'ions terres-rares (utilisés comme simulants des actinides mineurs) pouvaient répondre à cet objectif industriel.

La démarche de compréhension a été décomposée en deux grandes étapes, (i) l'obtention d'une poudre d'oxyde mixte de type fluorine par décomposition thermique des sels initiaux puis, (ii) la fabrication de pastilles densifiées aux caractéristiques microstructurales optimisées. Pour ces deux étapes, les analyses expérimentales ont été réalisées par des approches *ex-situ* et *in-situ*, et cela pour des conditions opératoires variées en température et en nature de l'atmosphère réactionnelle. Les mécanismes et phénomènes physico-chimiques associés aux transformations ont été principalement étudiés par dosages chimiques des espèces (redox et ICP-AES), diffraction des rayons X, spectroscopies UV-visible, infrarouge et d'absorption X, analyses thermiques, (ATG-MS, ATG-ATD, dilatométrie) et observations en microscopie optique, électronique à balayage et en transmission.

La décomposition thermique conduisant à l'obtention d'une poudre d'oxyde mixte homogène apparaît régie par deux paramètres clés, la diffusion de l'élément d'ajout (Nd ou Ce) au sein des phases uranifères et la pression partielle en oxygène. Les travaux montrent également que les transformations successives sont qualitativement isomorphiques, et que les distributions en taille et en forme des particules du précurseurs demeurent jusqu'à la phase d'oxyde de type fluorine. Le procédé d'obtention du précurseur par une voie d'hydrométallurgie offre des poudres de grande surface spécifique.

Bien qu'il n'ait pas été possible d'extraire les paramètres thermodynamiques du frittage par les expériences *in-situ*, les analyses *ex-situ* des pastilles densifiées laissent supposer que les mécanismes densifiant reposeraient sur une diffusion aux joints de grains. Les observations microstructurales ont permis de montrer une distribution homogène des grains et de la distribution des cations métalliques en solution solide.

Les résultats de la thèse confortent grandement les potentialités de cette voie originale reposant sur l'emploi de précurseurs peroxy-hydroxyde d'uranyle dopés en terre-rare pour une gestion commune de l'uranium et du plutonium dans des usines de retraitement du futur.

Abstract

The present Ph-D work is part of a project investigating the combined management of uranium and plutonium by an original process based on cationic exchange within uranyl nanoclusters which allows a direct use of these precursors for the manufacturing of mixed-oxide pellets. The study aimed to demonstrate that peroxy-hydroxide of uranyl containing rare earth ions (used as simulants of minor actinides) could meet this industrial objective.

The methodology was divided into two main steps, (i) preparation of fluorine-type mixed oxide powders by thermal decomposition of the salts and then (ii) manufacturing densified pellets with optimized microstructural behaviors. For these two steps, the experimental analyses were performed using *ex-situ* and *in-situ* approaches, for various operating conditions in terms of temperature and nature of the reaction atmosphere. The physical-chemistry mechanisms and phenomena associated to the transformations were mainly studied by chemical analysis of species (redox and ICP-AES), X-ray diffraction, UV-visible, infrared and X-ray absorption spectroscopies, thermal analyses, (TGA-MS, TGA-TDA, dilatometry) and observations by optical, scanning and transmission electron microscopies.

The thermal decomposition leading to a homogeneous mixed oxide powder appears to be governed by two key parameters, the diffusion of the adding element (Nd or Ce) within the uranium based phases and the partial pressure of oxygen. The work also shows that the successive transformations are qualitatively isomorphic, and that the size and shape distributions of the precursor's particles remain up to the fluorine-type oxide phase. The process of obtaining the precursor by a hydrometallurgical route offers powders with a large specific surface area.

Although it was not possible to extract the thermodynamic parameters of sintering by *in-situ* experiments, *ex-situ* analyses of the densified pellets suggest that the densifying mechanisms would be based on diffusion at the grain boundaries. Microstructural observations showed a homogeneous distribution of grains and of the metallic cations in solid solution.

The results of the Ph-D thesis greatly confirm the ability of this original approach based on the use of peroxy-hydroxides of uranyl containing rare earth ions as precursors for the management of uranium and plutonium in future reprocessing plants.

