



HAL
open science

Calcination d'oxalates mixtes U-Ce: Evolution des caractéristiques des poudres et cinétique de décomposition.

Agustina Venturin

► **To cite this version:**

Agustina Venturin. Calcination d'oxalates mixtes U-Ce: Evolution des caractéristiques des poudres et cinétique de décomposition.. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2015. Français. NNT: 2015EMSE0776 . tel-02505983

HAL Id: tel-02505983

<https://theses.hal.science/tel-02505983>

Submitted on 12 Mar 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



NNT : 2015 EMSE 0776

THÈSE

présentée par

Agustina VENTURIN

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Génie des Procédés

Calcination d'oxalates mixtes U-Ce : évolution des caractéristiques des poudres et cinétique de décomposition.

soutenue à Marcoule, le 03 février 2015

Membres du jury

Président :	Jean-Marc HEINTZ	Professeur, ICMCB, Bordeaux
Rapporteurs :	Eric SHAER	Professeur, ENSIC, Nancy
	Philippe TAIHLADES	Directeur de Recherche, CIRIMAT, Toulouse
Examineurs :	Nicolas VIGIER	Docteur, AREVA NC, Paris
	Loïc FAVERGEON	Docteur, ENSMSE, Saint Etienne
	Eric TRONCHE	Docteur, CEA, Marcoule
Directrice de thèse :	Michèle PIJOLAT	Professeur, ENSMSE, Saint Etienne

Spécialités doctorales	Responsables :	Spécialités doctorales	Responsables
SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX	K. Wolski Directeur de recherche	MATHEMATIQUES APPLIQUEES	O. Roustant, Maître-assistant
MECANIQUE ET INGENIERIE	S. Drapier, professeur	INFORMATIQUE	O. Boissier, Professeur
GENIE DES PROCEDES	F. Gruy, Maître de recherche	IMAGE, VISION, SIGNAL	JC. Pinoli, Professeur
SCIENCES DE LA TERRE	B. Guy, Directeur de recherche	GENIE INDUSTRIEL	A. Dolgui, Professeur
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT	D. Graillot, Directeur de recherche	MICROELECTRONIQUE	S. Dauzere Peres, Professeur

EMSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

ABSI	Nabil	CR	Génie industriel	CMP
AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BALBO	Flavien	PR2	Informatique	FAYOL
BASSEREAU	Jean-François	PR	Sciences et génie des matériaux	SMS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BERGER DOUCE	Sandrine	PR2	Sciences de gestion	FAYOL
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean Pierre	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaid	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BLAYAC	Sylvain	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BORBELY	Andras	MR(DR2)	Sciences et génie des matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BRUCHON	Julien	MA(MDC)	Mécanique et ingénierie	SMS
BURLAT	Patrick	PR1	Génie Industriel	FAYOL
COURNIL	Michel	PR0	Génie des Procédés	DIR
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	CR	Image Vision Signal	CIS
DELAFOSSÉ	David	PR0	Sciences et génie des matériaux	SMS
DESRAYAUD	Christophe	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR0	Génie Industriel	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
FEILLET	Dominique	PR1	Génie Industriel	CMP
FEVOTTE	Gilles	PR1	Génie des Procédés	SPIN
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
GERINGER	Jean	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	CIS
GOEURIOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	DR	Sciences de la Terre	SPIN
HAN	Woo-Suck	MR	Mécanique et ingénierie	SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
KERMOUCHE	Guillaume	PR2	Mécanique et Ingénierie	SMS
KLOCKER	Helmut	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
LI	Jean-Michel		Microélectronique	CMP
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MAURINE	Philippe			CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MONTHEILLET	Frank	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
MOUTTE	Jacques	CR	Génie des Procédés	SPIN
NEUBERT	Gilles			FAYOL
NIKOLOVSKI	Jean-Pierre	Ingénieur de recherche		CMP
NORTIER	Patrice	PR1		SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR0	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean Charles	PR0	Image Vision Signal	CIS
POURCHEZ	Jérémy	MR	Génie des Procédés	CIS
ROBISSON	Bruno	Ingénieur de recherche		CMP
ROUSSY	Agnès	MA(MDC)	Génie industriel	CMP
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)	Mathématiques appliquées	FAYOL
ROUX	Christian	PR	Image Vision Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
TRIA	Assia	Ingénieur de recherche	Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	PR2	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	DR	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR1	Génie industriel	CIS
YUGMA	Gallian	CR	Génie industriel	CMP

ENISE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

BERGHEAU	Jean-Michel	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
BERTRAND	Philippe	MCF	Génie des procédés	ENISE
DUBUJET	Philippe	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
FEULVARCH	Eric	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
FORTUNIER	Roland	PR	Sciences et Génie des matériaux	ENISE
GUSSAROV	Andrey	Enseignant contractuel	Génie des procédés	ENISE
HAMDI	Hédi	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
LYONNET	Patrick	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
RECH	Joël	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
SMUROV	Igor	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
TOSCANO	Rosario	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
ZAHOUANI	Hassan	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE

NNT : 2015 EMSE 0776

Agustina VENTURIN

Calcination d'oxalates mixtes U-Ce : évolution des caractéristiques des poudres et cinétique de décomposition.

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clefs : oxalate mixte, oxyde mixte, calcination, décomposition thermique, surface spécifique, taux de carbone, modélisation, cinétique.

Résumé :

Le recyclage du combustible nucléaire passe par la production de poudres d'oxydes mixtes (U,Pu)O₂. Un des principaux procédés utilisés pour obtenir ce type de poudre comporte une étape de calcination d'oxalates mixtes qui se décomposent en oxyde. Le contrôle des propriétés physico-chimiques de la poudre au cours du traitement thermique des oxalates (étape précédant la mise en forme des pastilles combustibles) requiert une attention particulière, car celles-ci auront une conséquence directe sur l'aptitude à la compaction et au frittage.

Dans ce contexte, ces travaux traitent de l'évolution des caractéristiques des poudres, et de la cinétique des différentes étapes de décomposition les influençant, lors de la calcination des oxalates mixtes U-Ce (simulant U-Pu).

Une étude expérimentale détaillée sur les caractéristiques morphologiques et texturales, notamment la surface spécifique, a été menée et a permis de dresser un schéma d'évolution de la poudre lors des différentes étapes de décomposition. De plus, les variations de la teneur en carbone au cours de la calcination ont aussi été étudiées. Ce travail a permis d'identifier les étapes de décomposition d'intérêt pour le contrôle des caractéristiques des poudres lors du procédé de calcination.

Enfin, ces étapes réactionnelles d'intérêt ont fait l'objet d'une étude cinétique détaillée. Celle-ci a conduit à l'identification de modèles adaptés au système d'étude qui décrivent les phénomènes physiques et chimiques ayant lieu au cours de la décomposition.

NNT : 2015 EMSE 0776

Agustina VENTURIN

Calcination of mixed U-Ce oxalates: powders characteristics evolution and decomposition kinetics.

Speciality: Chemical Engineering

Keywords: mixed oxalate, mixed oxide, thermal decomposition, specific surface area, carbon content, modelling, kinetic.

Abstract:

Nuclear fuel recycling process includes production of mixed oxide powder as (U,Pu)O₂. One of the most common processes actually investigated to get this kind of powder involves a calcination step of mixed oxalate which decomposes in oxide products. Physical and chemical powder characteristics during oxalate heat treatment (taking place before pellet shaping step) need a special attention. In fact, powder properties can affect directly their sintering and compaction abilities.

The aim of this work deals with the powder characteristics evolution and the decomposition kinetics of steps having an effect on them, during U-Ce mixed oxalate calcination (surrogate system of U-Pu couple).

A detailed experimental study of morphological and textural characteristics, especially specific surface area, has been carried out. The results have enabled to achieve a textural evolution pattern during different steps of oxalate decomposition. Moreover, carbon content variations through heat treatment process have been studied. This experimental route point out the most interesting decomposition steps impacting powder characteristics during calcination.

Finally, a kinetic study of these decomposition steps has been performed. This exercise led to suitable kinetic models describing physical and chemical phenomena taking place during oxalate thermal decomposition process.

*Para un gran Hombre, mi abuelo Guillermo,
su sabiduría, su fuerza y su profundo cariño,
me acompañan siempre.*

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été menés au sein du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) sur le site de Marcoule, à la Direction de l'Energie Nucléaire (DEN), au Département de Technologie du Cycle du combustible (DTEC) dirigé par M. D. LETERQ, au Service de Développement des Technologies du Cycle (SDTC) de Mme C. FERRY, dans le Laboratoire des Technologies Avancées des Procédés du cycle (LTAP) de M. E. Tronche. Je les remercie pour leur accueil et leur confiance.

Je remercie également mes encadrants qui ont permis l'aboutissement de ce travail : Mme le Professeur Michèle PIJOLAT (directrice de thèse), M. Loïc FAVERGEON (tuteur académique) et à nouveau M. Eric TRONCHE (tuteur entreprise). Leurs disponibilités, leurs investissements et leurs conseils ont été précieux pour le déroulement de cette thèse. Je tiens à exprimer ici ma sincère reconnaissance pour tout ce que j'ai appris sur le plan scientifique et sur le plan humain à leurs côtés.

Merci à M. N. VIGIER ainsi qu'à Mme C. EYSSERIC d'avoir suivi cette thèse, respectivement en tant que correspondant AREVA NC et chef de projet CEA.

Pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de cette thèse, j'exprime ma gratitude à M. TAILHADES et à M. SCHAER. Mes remerciements s'adressent également M. HEINTZ, Président du jury.

J'exprime mes sincères remerciements au Laboratoire de Métallographie et d'Analyse Chimique (LMAC) de Marcoule, d'avoir contribué fortement aux avancées de ces travaux grâce un personnel qualifié et disponible dont : Patrick ALLEGRI (MEB), Renaud DOMENGER (MEB), Emmanuel EXCOFFIER (ICP), Mathilde PONS (préparations MET) et Véronique TESTUD (ICP). Une attention particulière à Emmanuelle BRACKX pour son implication dans la réalisation et l'exploitation des analyses DRX et MET. Une mention spéciale à Olivier DUGNE (ancien chef du LMAC) sans qui cette belle expérience n'aurait jamais eu lieu : merci d'avoir cru en moi !

Merci à Mme CABIE du CP2M de l'Université de Marseille-Aix pour sa disponibilité et son aide pour la réalisation des clichés MET.

Je remercie l'ensemble du personnel du LTAP de m'avoir accueillie chaleureusement pendant trois ans. Plus particulièrement, Mme F. LE GUYADEC qui m'a confié un équipement de pointe ayant permis d'aboutir brillamment à ces travaux de thèse. Je suis également reconnaissante envers M. G. COURT pour nos discussions très enrichissantes et la relecture de ce mémoire. Enfin, je ne saurais oublier la « team G1 » : Abdelhaim ACHAHBOUNI, Audrey CALEYRON et Nicolas BOUSQUET. On vous a confié la lourde tâche de me supporter pendant plus de 600 jours, soit 14440 heures sans compter les heures sup, et je reconnais que ce n'est pas toujours une partie de plaisir. Mais, je tenais à vous dire que tout ce temps passé à vos côtés a été pour moi une aventure plus que magique. Sans vouloir vous commander (on se comprend !), vous avez intérêt à garder un excellent souvenir ; parce que pour moi, ça sera le cas ! Tout simplement MERCI.

Ces remerciements seraient incomplets sans citer Simon PAGES (mon Sim !) avec qui j'ai vécu des moments délirants, des joies, des pleurs, des bêtises, des engueulades, des fous rires... Bref, du pur bonheur ! Une belle amitié pour toujours.

Je n'omettrai pas de remercier « La Coloc » ; Anne So, Nico, Pierre et Rémi, sans oublier « Josette » : un grand merci ! Vous avez fait preuve de grande patience au quotidien devant mon caractère parfois pénible (oui, je l'avoue !) et vous avez fortement contribué à faire de ces trois ans une expérience inoubliable ! Petit aparté pour Rémi : merci pour ton soutien inconditionnel sans lequel tout ceci n'aurait pas été possible.

Pour finir, mes pensées vont également vers ma famille : *Aunque más de 10000 km nos separen, gracias por estar siempre !* (Malgré les 10000 km qui nous séparent, merci de toujours être là !).

Table des matières

Introduction

- 1 -

Chapitre I : Synthèse bibliographique et orientations d'étude - 3 -

I.1. RECYCLAGE DU COMBUSTIBLE NUCLEAIRE	- 3 -
I.2. STRUCTURES OXALATES MIXTES ET OXYDES ASSOCIES	- 4 -
I.2.1. Oxalate mixte	- 4 -
I.2.2. Oxyde mixte	- 7 -
I.3. DECOMPOSITION THERMIQUE	- 8 -
I.3.1. Oxalates simples	- 8 -
I.3.1.a) Oxalate simple U^{IV}	- 9 -
I.3.1.b) Oxalate simple Pu^{IV}	- 9 -
I.3.1.c) Oxalate simple Ce^{III}	- 10 -
I.3.1.d) Conclusion sur les oxalates simples	- 11 -
I.3.2. Oxalates doubles	- 12 -
I.3.3. Oxalates mixtes	- 14 -
I.4. CARACTERISTIQUES ATTENDUES DU PRODUIT FINAL	- 17 -
I.4.1. Evolution morphologique et texturale	- 17 -
I.4.2. Evolution du taux de carbone	- 21 -
I.5. MODELISATION MORPHOLOGIQUE ET CINETIQUE	- 24 -
I.6. ORIENTATIONS D'ETUDES ET DEMARCHE EXPERIMENTALE	- 27 -

Chapitre II : Etude expérimentale sur l'évolution des caractéristiques des poudres

- 29 -

II.1. PRECURSEUR OXALIQUE ET CALCINATION EN OXYDE	- 29 -
II.1.1. Analyses chimiques et structurales	- 30 -
II.1.1.a) Spectrométrie par torche plasma (ICP)	- 30 -
II.1.1.b) Spectrométrie infrarouge	- 31 -
II.1.1.c) Taux de carbone	- 32 -
II.1.1.d) Diffraction des rayons X	- 33 -
II.1.2. Caractérisations morphologiques et texturales	- 34 -
II.1.2.a) Microscopie électronique à balayage	- 34 -
II.1.2.b) Granulométrie laser	- 36 -
II.1.2.c) Surface spécifique par BET (méthode Brunauer, Emmett et Teller)	- 37 -
II.1.3. Décomposition thermique sous atmosphère inerte	- 38 -
II.2. MODIFICATIONS TEXTURALES ET MORPHOLOGIQUES PENDANT LA CALCINATION	- 44 -
II.2.1. Synthèse des intermédiaires de décomposition	- 44 -
II.2.2. Caractérisations morphologiques et texturales des intermédiaires stabilisés	- 48 -
II.2.2.a) Evolution de la surface spécifique et influence de la rampe de calcination	- 48 -
II.2.2.b) Surface spécifique et influence de la « température caractéristique »	- 50 -
II.2.2.c) Evolution de la structure poreuse	- 52 -
II.2.2.d) Surface spécifique et taille des particules	- 56 -
II.2.2.e) Synthèse et interprétation des résultats	- 58 -
II.2.3. Caractérisations d'intermédiaires obtenus par traitement thermique particulier	- 64 -
II.2.4. Proposition d'un schéma sur les changements morphologiques et texturales des poudres durant la calcination	- 70 -
II.3. EVOLUTION DU TAUX DE CARBONE AU COURS DU TRAITEMENT THERMIQUE	- 74 -

Chapitre III : Etude et modélisation cinétique des réactions de décomposition lors de la calcination des oxalates mixtes U-Ce **- 80 -**

Partie A. Etude cinétique expérimentale de la formation de l'intermédiaire oxycarbonate, étape de création de la surface spécifique (réactions 3 et 4) **- 80 -**

III.A.1. PRESENTATION DU SYSTEME D'ETUDE **- 80 -**

III.A.1.1. Identification de la réaction de décomposition - 80 -

III.A.1.2. Définition des conditions opératoires - 80 -

III.A.2. ETUDE CINETIQUE ET MORPHOLOGIQUE EXPERIMENTALE **- 82 -**

III.A.2.1. Courbes cinétiques et courbes de vitesse - 82 -

III.A.2.2. Estimation d'une énergie d'activation apparente - 84 -

III.A.2.3. Caractérisations morphologiques et texturales des poudres - 86 -

Partie B. Modélisation cinétique de la décomposition à l'origine de la phase oxyde mixte (réaction 5) **- 91 -**

III.B.1. PRESENTATION DU SYSTEME D'ETUDE **- 91 -**

III.B.1.1. Identification de la réaction de décomposition - 91 -

III.B.1.2. Définition des conditions opératoires - 91 -

III.B.1.3. Courbes cinétiques et courbes de vitesse - 92 -

III.B.1.4. Caractérisations des poudres - 94 -

III.B.2. HYPOTHESES DE MODELISATION **- 97 -**

III.B.2.1. Hypothèse de l'étape limitante : test du « $\Phi.S_m$ » - 97 -

III.B.2.2. Hypothèse du cas limite : test « $f(\alpha)$ » - 99 -

III.B.2.3. Test « d'affinité » - 102 -

III.B.3. CHOIX DU MODELE GEOMETRIQUE **- 103 -**

III.B.4. VARIATION DE LA FONCTION REACTIVITE AVEC LA TEMPERATURE **- 108 -**

III.B.5. CONCLUSIONS SUR LE MODELE CINETIQUE **- 109 -**

Partie C. Perspectives de modélisation cinétique des étapes de décomposition 3 et 4 **- 111 -**

Conclusion

- 116 -

Références bibliographiques

- 120 -

Annexes

- 124 -

Annexe A. Techniques expérimentales - 125 -

Annexe B. Bilan massique sur l'oxalate mixte semi-pilote - 131 -

Annexe C. Détail des calculs sur les caractéristiques morphologies et texturales des poudres - 132 -

Annexe D. Détail des calculs sur le carbone résiduel - 135 -

Annexe E. Détermination des degrés d'avancement - 138 -

Liste des figures

- Figure 1 : Schématisation des procédés de recyclage des combustibles nucléaires – (gris) Procédé actuel – (rouge) Adaptation du procédé actuel pour la co-gestion des principaux actinides. - 4 -
- Figure 2 : Structure fluorine – (gris) métal, (rouge) oxygène. - 7 -
- Figure 3 : Diagramme de phase ternaire U-Pu-O à température ambiante^[23] - 8 -
- Figure 4 : Décomposition thermique de l'oxalate $U^{IV}(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ – (gauche) sous argon à $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ^[2] – (droite) sous air à $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ^[26] – (a) ATG/ATD – (b) μ -CGP ou MS des gaz. - 9 -
- Figure 5 : Décomposition thermique de l'oxalate $Pu^{IV}(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ ^[2] – (gauche) sous argon à $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – (droite) sous air à $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – (a) ATG/DSC – (b) μ -CGP des gaz – (c) schéma réactionnel. - 10 -
- Figure 6 : Décomposition thermique de l'oxalate $Ce^{III}(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ sous argon à $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ^[1] – (a) ATG/ATD, μ -CGP des gaz – (b) schéma réactionnel. - 11 -
- Figure 7 : Décomposition thermique de l'oxalate $U^{IV}(N_2H_5, H_3O)(C_2O_4)_{2,5} \cdot 6H_2O$ ^[2] – (a) ATG à $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous argon – (b) μ -CGP des gaz de décomposition sous argon. - 13 -
- Figure 8 : Détermination des étapes réactionnelles *via* le couplage des techniques ATG et MS ou μ CPG des gaz lors du traitement thermique à $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous argon des oxalates mixtes^[1] – (a) $U^{IV}_{1,1}Pu^{III}_{0,9}(N_2H_5, H_3O)_{2,9}(C_2O_4)_5 \cdot nH_2O$ – (b) $U^{IV}_{1,1}Ce^{III}_{0,9}(N_2H_5, H_3O)_{2,9}(C_2O_4)_5 \cdot nH_2O$ - 15 -
- Figure 9 : Morphologie du précurseur oxalate et son produit oxyde correspondant^[1] – (a) Oxalate simple Pu^{IV} – (b) Oxyde PuO_2 – (c) Oxalate mixte U^{IV} - Pu^{III} hexagonal – (d) Oxyde mixte $(U,Pu)O_2$ - 17 -
- Figure 10 : Evolution de la surface spécifique en fonction de la température de calcination lors de la décomposition des oxalates – (a) $U_{0,5}Th_{0,5}(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ selon^[39] préparé par précipitation directe (\circ) ou méthode hydrothermale (\blacksquare) – (b) selon^[37] (\bullet) CeO_2 – (\blacksquare) $Ce_{0,91}Nd_{0,09}O_2$ – (\blacktriangle) $Ce_{0,84}Nd_{0,16}O_2$ - 19 -
- Figure 11 : (a) Surface spécifique et isothermes d'adsorption d'azote en fonction de l'avancement de la décomposition de l'oxalate d'uranyle, isothermes à $310\text{ }^\circ\text{C}$ sous air^[38] – (b) Surface spécifique (*trait plein*) et perte de masse (*pointillés*) en fonction de la température de calcination lors de la décomposition d'oxalate^[28] - A : Aluminium - B : Chrome - C : Zinc - D : Magnésium - E : Cobalt - F : Nickel - G : Fer III - H : Fer II - J : Cuivre. - 20 -
- Figure 12 : Surface spécifique en fonction de la température de calcination pour l'oxalate de cérium sous air^[40] - 20 -
- Figure 13 : Surface spécifique en fonction de la température finale de calcination pour l'oxyde PuO_2 ^[42] - 21 -
- Figure 14 : Tableaux récapitulatifs sur l'évolution de la teneur en carbone lors de la calcination d'oxalates^[1] – (a) Oxalate simple Ce sous argon – (b) Oxalate mixte U-Ce sous air et sous argon. - 23 -
- Figure 15 : Modèles cinétiques de transformation connus à ce jour^[49] - 26 -

Figure 16 : Schéma de différents modèles de transformation – (rose) précurseur – (gris) produit – (blanc) vide.....	- 26 -
Figure 17 : Photos à réception des poches d'oxalate mixte U-Ce.	- 29 -
Figure 18 : Spectres infrarouge en transmittance – (bleu) groupement d'eau, (vert) groupements oxalates, (rouge) groupements hydrazinium, (zone grisée) bandes liées à une erreur d'appareillage.....	- 32 -
Figure 19 : Diffractogrammes RX.....	- 33 -
Figure 20 : Observations par MEB des poudres d'oxalate mixte.....	- 35 -
Figure 21 : Répartition granulométrique des poudres d'oxalates mixtes.....	- 37 -
Figure 22 : Perte de masse et sa dérivée lors de la décomposition des oxalates mixtes à 5 °C.min ⁻¹	- 39 -
Figure 23 : Pertes de masse et vitesses associées lors de la décomposition des oxalates mixtes à 2 °C.min ⁻¹ sous azote.....	- 41 -
Figure 24 : a) Courbe de perte de masse lors de la calcination d'un oxalate mixte U-Ce (72,5 %-27,5 %) à 2 °C.min ⁻¹ sous argon obtenues par Vigier ^[2] – b) Spectres IR obtenus par Vigier ^[2] des intermédiaires de décomposition d'un oxalate U-Ce (72,5 %-27,5 %) sous argon – c) Spectres IR obtenus par De Almeida ^[1] des intermédiaires de décomposition d'un oxalate U-Ce (55 %-45 %) sous argon.	- 42 -
Figure 25 : Observations MEB d'un oxyde obtenu par calcination à 1000 °C d'un oxalate mixte U-Ce semi-pilote.....	- 43 -
Figure 26 : Pertes de masse et vitesses associées en palier isotherme superposées à la vitesse d'une rampe linéaire (calcinations à 2 °C.min ⁻¹ sous un balayage de 3 L.h ⁻¹ d'azote).....	- 45 -
Figure 27 : Perte de masse pour chaque palier isotherme sous azote – (pointillés) rampe de chauffe à 2 °C.min ⁻¹ – (trait plein) rampe de chauffe à 20 °C.min ⁻¹	- 46 -
Figure 28 : Diagrammes de DRX des intermédiaires synthétisés en palier isotherme de 10 h et en rampe, essais à 2 °C.min ⁻¹	- 47 -
Figure 29 : Diagrammes de DRX des intermédiaires de décomposition de l'oxalate mixte U-Ce sous atmosphère inerte d'après De Ameida ^[1]	- 48 -
Figure 30 : Evolution texturale des intermédiaires réactionnels en fonction des pertes de masse au cours de calcinations à 2 °C.min ⁻¹ et à 20 °C. ⁻¹ min – a) Surface spécifique mesurée en m ² .g ⁻¹ – b) Surface molaire en m ² .mol ⁻¹	- 49 -
Figure 31 : Surfaces (a) spécifique et (b) molaire des intermédiaires oxycarbonate et oxyde I en fonction de leur « température caractéristique » d'isotherme de préparation.	- 51 -
Figure 32 : a) Classification des types d'isotherme d'adsorption physique d'après l'IUPAC ^[57] – b) Classification des différentes boucles d'hystérésis observées selon l'IUPAC ^[57]	- 52 -
Figure 33 : Isothermes d'adsorption obtenues pour les différents intermédiaires réactionnels de calcination – a) Réaction 2, oxalate anhydre II – b) Réaction 3+4, oxycarbonate – c) Réaction 5, oxyde I – d) Réaction 6, oxyde II.....	- 53 -
Figure 34 : Distribution de la taille des pores selon la méthode BJH – (a) domaine 0-30 nm – (b) zoom sur le domaine 3-7 nm.	- 55 -
Figure 35 : Corrélation entre le volume mésoporeux molaire et la surface molaire.....	- 56 -
Figure 36 : Estimation du pourcentage de volume poreux par grain.	- 58 -
Figure 37 : Illustration de la contraction des grains selon la rampe de calcination.....	- 59 -

Figure 38 : Nombre de particules sphériques intragranulaires par grain cylindrique.....	- 60 -
Figure 39 : Observations MET à différents grossissements d'un grain d'oxycarbonate synthétisé à 350 °C pendant 10 h.	- 63 -
Figure 40 : Traitements thermiques appliqués pour la synthèse des intermédiaires de calcination, la représentation des rampes est schématique – (a) essais avec palier isotherme – (b) essais sans palier isotherme – (c) essais avec palier isotherme et « palier précurseur ».....	- 65 -
Figure 41 : Observations MEB des intermédiaires correspondant aux étapes 3+4 synthétisés à 20 °C.min ⁻¹ – (a) essai à 400 °C sans palier isotherme – (b) essai à 350 °C avec palier isotherme de 10 h.	- 66 -
Figure 42 : Observations MEB de l'intermédiaire correspondant à l'étape 5 synthétisé à 2 °C.min ⁻¹ et 495 °C sans palier isotherme.....	- 68 -
Figure 43 : Observations MEB de l'intermédiaire correspondant à l'étape 5 synthétisé avec un palier précurseur à 350 °C.....	- 69 -
Figure 44 : Clichés réalisés sur la préparation en lame mince par FIB de l'intermédiaire correspondant à l'étape 5 synthétisé avec un palier précurseur à 350 °C – (a) MEB – (b) MET.....	- 70 -
Figure 45 : Synthèse des résultats en surface spécifique molaire pour l'ensemble des échantillons analysés, les traits pointillés ne donnent qu'une indication sur l'évolution des points expérimentaux.....	- 72 -
Figure 46 : Schéma d'évolution morphologique et texturale lors de la calcination des oxalates mixtes U-Ce.....	- 73 -
Figure 47 : Teneur carbone (% massique) des intermédiaires des étapes 3+4, 5 et 6 de calcination, les valeurs sont superposées aux pics des vitesses de perte de masse associés.	- 74 -
Figure 48 : Evolution de l'aspect de la poudre pendant la calcination d'un oxalate simple de Ce, photos issues de films réalisés lors des essais en four équipé d'une caméra – a) sous atmosphère inerte – b) sous atmosphère oxydante.	- 76 -
Figure 49 : Vitesses de perte de masse lors des calcinations d'oxalate mixte U-Ce sous atmosphères contrôlées et résultats des analyses DRX et taux de carbone des oxydes correspondants. -	78 -
Figure 50 : Courbes cinétiques expérimentales isothermes et isobares α_{3+4} en fonction du temps en isotherme.	- 82 -
Figure 51 : Courbes de vitesse expérimentale isotherme et isobare $d\alpha_{3+4}/dt$ en fonction de α_{3+4}	- 83 -
Figure 52 : Vitesse de réaction de l'étape 3+4 en coordonnées d'Arrhenius, à degré d'avancement fixé.....	- 84 -
Figure 53 : Estimation de l'énergie d'activation apparente pour l'étape de décomposition 3+4 selon la méthode de Malek et Mitsuhashi ^[65, 66]	- 85 -
Figure 54 : Evolution des (a) surface spécifique et (b) surface molaire des poudres en fonction du degré d'avancement des étapes 3+4.....	- 87 -
Figure 55 : Distribution de la taille des mésopores selon la méthode BJH pour les intermédiaires correspondant aux étapes réactionnelles 3+4.....	- 88 -
Figure 56 : Corrélacion entre le volume mésoporeux molaire et la surface molaire pour les intermédiaires des étapes 3+4.....	- 88 -
Figure 57 : Evolution du diamètre des particules intragranulaires lors de la décomposition 3+4.....	- 89 -

Figure 58 : Protocoles expérimentaux concernant les traitements thermiques pour attendre les isothermes d'étude cinétique concernant l'étape de décomposition 5 – (a) Rampe directe – (b) « Palier précurseur » .	- 92 -
Figure 59 : Courbes expérimentales obtenues lors des essais isothermes et isobares pendant la décomposition 5 – (a) Degré d'avancement de la réaction $\alpha(t_{isotherme})$ – (b) Vitesse de réaction $d\alpha/dt(\alpha)$.	- 93 -
Figure 60 : Observations MEB des échantillons avant et après un isotherme cinétique à 535 °C – (a) avant, (b) après palier par méthode directe – (c) avant, (d) après palier par méthode avec « palier précurseur » .	- 95 -
Figure 61 : Comparaison de la morphologie par observations MET des poudres avant le palier cinétique isotherme – (a) rampe directe – (b) « palier précurseur ».	- 96 -
Figure 62 : Description des essais avec décrochement et calcul du rapport des vitesses pour la vérification du test du « $\Phi.S_m$ » ^[47] (dans le cas du système étudié, la variable Y représente la température).	- 98 -
Figure 63 : Essai à décrochements en température destinés au test du « $\Phi.S_m$ » – (a) Décrochements isolés – (b) Décrochements consécutifs.	- 98 -
Figure 64 : Rapport des vitesses à gauche et à droite des décrochements en température à différents avancements de réaction pour la validation du test du « $\Phi.S_m$ » .	- 99 -
Figure 65 : Description du test « $f(\alpha)$ » sur des essais isothermes et isobares avec décrochement ^[46] – (a) cas où le test est validé – (b) cas où le test n'est pas validé.	- 100 -
Figure 66 : Test « $f(\alpha)$ » pour l'étape de décomposition 5, essais à décrochements en température – (a) méthode directe – (b) et (c) méthode avec « palier précurseur » .	- 101 -
Figure 67 : Test d'affinité lors de la décomposition de l'étape 5 – (a) isothermes à 470 °C et à 485 °C en méthode directe – (b) isothermes à 515 °C en méthode directe et à 550 °C avec « palier précurseur » .	- 102 -
Figure 68 : Modèles cinétiques de transformation connus à ce jour ^[49] – (vert) hypothèses validées pour la réaction de décomposition 5 – (rouge) modèles éventuellement adaptés au système d'étude.	- 104 -
Figure 69 : Courbes expérimentales pour $T=515\text{ °C}$ – (a) Avancement de la réaction $\alpha(t)$ – (b) Vitesse de réaction $d\alpha/dt(\alpha)$.	- 104 -
Figure 70 : Schéma du modèle géométrique correspondant à un régime limitant de diffusion dans le cas de la décomposition 5.	- 105 -
Figure 71 : Ajustement des différents modèles de diffusion aux données expérimentales d'un essai isotherme à 535 °C – (a) Régime de diffusion classique – (b) Régime de diffusion gênée. .	- 106 -
Figure 72 : Evolution du paramètre d'ajustement β du modèle de diffusion gênée en fonction de la température.	- 107 -
Figure 73 : Fonction réactivité surfacique de croissance en coordonnées Arrhenius.	- 108 -
Figure 74 : Schématisation du modèle de décomposition de l'oxycarbonate en oxyde I.	- 110 -
Figure 75 : Comparaison calcul-essai sur l'ajustement d'un modèle adapté à la réaction 3.	- 113 -
Figure 76 : Schéma d'évolution de la transformation de la poudre pour les décompositions 3+4.	- 114 -
Figure 77 : Implantation de la thermobalance dans la Boîte à Gants de travail.	- 125 -

Figure 78 : Schématisations de la tête de balance et du four de la thermobalance Setsys Evo Setaram.....	- 126 -
Figure 79 : Représentation schématique des différentes contributions amenant un élargissement des raies expérimentales.	- 129 -
Figure 80 : Représentation de la sphère équivalente permettant de mesurer le diamètre équivalent circulaire (ECD) par analyse d'images MEB sur les poudres cylindriques.....	- 130 -
Figure 81 : Variabilité sur les pertes de masse enregistrées aux basses températures pour des essais menés à 20 °C.min ⁻¹	- 139 -
Figure 82 : Exemples d'essai thermogravimétrique pour l'étude cinétique de l'étape 3+4, paliers isothermes suivis d'une calcination à 1000°C pour atteindre l'état oxyde de « référence ». -	140 -
Figure 83 : Exemples d'essai thermogravimétrique pour l'étude cinétique de l'étape 5, paliers isothermes avec ou sans « palier précurseur », suivis d'une calcination à 1000°C pour atteindre l'état oxyde de « référence ».....	- 140 -

Liste des tableaux

Tableau 1 : Structures recensées pour les oxalates mixtes $U^{IV}-Ln^{III}$ – Atomes : (<i>gris</i>) métal, (<i>jaune</i>) carbone, (<i>rouge</i>) oxygène, (<i>bleu</i>) hydrogène.	- 5 -
Tableau 2 : Possibles réactions parasites lors de la décomposition des groupements oxalates.	- 12 -
Tableau 3 : Chemin réactionnel de décomposition de l'oxalate mixte $An^{IV}-Ln^{III}$ sous atmosphère inerte ^[1]	- 16 -
Tableau 4 : Résultats des analyses ICP – Dosage U, Ce (en % massique) et impuretés.	- 31 -
Tableau 5 : Résultats des analyses du taux de carbone.	- 32 -
Tableau 6 : Diamètres particuliers (en μm) des distributions granulométriques des oxalates mixtes semi-pilotes.	- 36 -
Tableau 7 : Surface spécifique des oxalates déterminée par la méthode BET.	- 38 -
Tableau 8 : Pertes de masse théoriques et expérimentales lors de la décomposition thermique des oxalates mixtes UCe sous atmosphère inerte.	- 40 -
Tableau 9 : Pertes de masse théoriques et expérimentales par rapport au précurseur oxalate initial pour chaque étape intermédiaire du chemin réactionnel de décomposition.	- 45 -
Tableau 10 : Taille des particules pour les intermédiaires oxycarbonate et oxydes déterminées par différentes techniques.	- 57 -
Tableau 11 : Synthèse des résultats expérimentaux des analyses morphologiques et texturales...-	- 71 -
Tableau 12 : Evolution de la teneur en carbone lors de la décomposition thermique des oxalates mixtes et composés associés.	- 75 -
Tableau 13 : Diamètres équivalents issus de la modélisation par la loi log-normale des données granulométriques déterminées par analyse d'image MEB pour les échantillons en cours de décomposition de l'étape 5.	- 94 -
Tableau 14 : Valeurs ajustées de la fonction réactivité de croissance Φ_D pour la réaction 5 en fonction de la température.	- 108 -
Tableau 15 : Paramètres d'ajustement du modèle de diffusion gênée pour la réaction 3 en fonction de la température.	- 113 -

Abréviations et acronymes

AES	<i>Atomic Emission Spectrometry</i> (spectrométrie d'émission atomique)
AREVA NC	<i>AREVA Nuclear Cycle</i>
ATD	<i>Analyse ThermoDifférentielle</i>
ATG	<i>Analyse ThermoGravimétrique</i>
BET	méthode <i>Brunauer, Emmett et Teller</i> (évaluation de l'aire spécifique)
BJH	méthode <i>Barret, Joyner et Halenda</i> (caractérisation de la mésoporosité)
CEA	<i>Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives</i>
CP2M	<i>Centre Pluridisciplinaire de Microscopie électronique et de Microanalyse</i>
C-S	analyseur <i>Carbone-Soufre</i>
DRX	<i>Diffraction des Rayons X</i>
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (calorimétrie différentielle à balayage)
EMSE	<i>Ecole des Mines de Saint-Etienne</i>
FIB	<i>Focused Ion Beam</i> (faisceau d'ions focalisés)
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma</i> (spectrométrie par torche plasma)
IR	domaine <i>InfraRouge</i>
ICSM	<i>Institut de Chimie Séparative de Marcoule</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (Union internationale de chimie pure et appliquée)
LGCI	<i>Laboratoire de Génie Civil et d'Instrumentation</i>
LMAC	<i>Laboratoire de Métallographie et d'Analyse Chimique</i>
LTAP	<i>Laboratoire des Technologies Avancées des Procédés du cycle</i>
MEB	<i>Microscopie Electronique à Balayage</i>
MET	<i>Microscopie Electronique à Transmission</i>
μ-CPG	<i>Micro Chromatographie en Phase Gaz</i>
MOX	<i>Mélange d'Oxydes</i>
MS	<i>Mass Spectrometry</i> (spectrométrie de masse)
PUREX	<i>Plutonium and Uranium Refining by Extraction</i>
R&D	<i>Recherche et Développement</i>
REV	<i>Réacteur à Effet Vortex</i>

UV-visible domaine *UltraViolet* et *visible*

XANES *X-ray Absorption Near Edge Structure*
(spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil d'absorption)

Notations

k_0	<i>facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius</i>
An	<i>actinide</i>
α	<i>degré d'avancement</i>
b	<i>nombre de « barrières » à la diffusion par unité de longueur</i>
c.f.c.	<i>cubique à faces centrées</i>
C_{libre}	<i>carbone libre élémentaire</i>
d	<i>diamètre d'une particule</i>
d_{BET}	<i>diamètre des particules issu de la mesure de surface spécifique BET</i>
d_{DRX}	<i>diamètre des cristallites issu des analyses DRX</i>
d_{ECD}	<i>diamètre ECD (Equivalent Circle Diameter, diamètre équivalent circulaire)</i>
d_{MEB}	<i>diamètre des grains issu de l'analyse d'images MEB</i>
$d\alpha/dt$	<i>vitesse de réaction</i>
$d\Delta m/dt$	<i>dérivée de la perte de masse</i>
Δm	<i>perte de masse</i>
E_a	<i>énergie d'activation</i>
E_{app}	<i>énergie d'activation apparente</i>
l_0	<i>longueur arbitraire</i>
Ln	<i>lanthanide</i>
M	<i>métal</i>
m_i	<i>masse initiale d'oxalate hydraté</i>
m_0	<i>masse initiale de réactif de la réaction étudiée</i>
m_∞	<i>masse finale de produit de la réaction étudiée</i>
n_d	<i>nombre de particules intragranulaires</i>
O/M	<i>rapport oxygène sur métal</i>
Φ	<i>réactivité surfacique de croissance</i>
Φ_D	<i>réactivité surfacique de croissance liée à une étape limitante de diffusion</i>
p_i	<i>pression partielle</i>
R	<i>constante des gaz parfaits</i>
r_0	<i>rayon initial du grain cylindrique</i>

S_m	<i>fonction spatiale</i>
$S_{spé}$	<i>aire spécifique ou surface spécifique, déterminée par la méthode BET</i>
t	<i>temps</i>
$t_{isotherme}$	<i>temps en palier isotherme</i>
T	<i>température</i>
T_c	<i>taux de carbone</i>
v_d	<i>volume d'une particule intragranulaire</i>
V_{grain}	<i>volume d'un grain cylindrique dense</i>
$V_{mésoporeux}$	<i>volume poreux dans un grain cylindrique</i>
$V_{m,A}$	<i>volume molaire du réactif de la réaction étudiée</i>
X	<i>épaisseur de la couche de diffusion</i>
Z	<i>coefficient d'expansion ou de Pilling-Bedworth (rapport de volumes molaires produit/réactif)</i>

Introduction

Introduction

Le recyclage du combustible nucléaire présente un fort intérêt non seulement pour la valorisation du potentiel énergétique des actinides qui présentent plus de 90 % en masse du combustible usé, mais aussi pour réduire leur impact radiologique à long terme. Depuis plusieurs années, le CEA en collaboration avec AREVA NC engage de nombreuses recherches sur différents procédés de recyclage de ces actinides. Une des principales voies de R&D examinées est la co-gestion de l'uranium et du plutonium par voie oxalique. Ce procédé s'inspire du procédé actuel PUREX utilisé jusqu'à présent à l'usine de La Hague pour la production des combustibles MOX. Ce programme de R&D consiste à extraire l'ensemble de l'uranium et du plutonium des pastilles usées, pour ensuite précipiter un oxalate mixte U-Pu. Ce dernier serait ultérieurement calciné afin de produire des poudres d'oxyde mixte (U,Pu)O₂ par décompositions thermiques qui constituerait, après mise en forme et frittage, les nouvelles pastilles MOX. Pour que les poudres atteignent les caractéristiques ciblées, il est important de maîtriser l'ensemble des étapes unitaires du procédé par voie oxalique, et notamment l'opération de calcination (étape de production de la phase oxyde précédant la mise en forme des pastilles).

La présente étude s'inscrit donc dans la continuité des recherches menées au CEA sur le retraitement du combustible nucléaire. Basée sur les travaux de thèse de De Almeida^[1] et Vigier^[2], elle a pour but de contribuer à une meilleure connaissance de l'étape de calcination des oxalates mixtes U-Ce (simulant U-Pu) en oxyde mixtes (U,Ce)O₂, précurseurs des futurs combustibles de type MOX. Plus précisément, cette étude a deux objectifs distincts. Le premier est d'examiner l'évolution des caractéristiques des poudres, notamment la surface spécifique et la teneur en carbone, pendant les différentes décompositions lors de la calcination. Le deuxième est d'étudier les cinétiques des réactions associées aux décompositions influençant le plus ces caractéristiques, afin de pouvoir dresser des modèles décrivant l'évolution du système.

Ce manuscrit s'articule donc autour de ces deux axes et est constitué en trois parties.

Le premier chapitre présente, dans un premier temps, une synthèse des données de la littérature relatives à la calcination des oxalates. Elle rassemble notamment les données sur les différentes caractéristiques des poudres, sur les chemins de décomposition connus à ce jour, ainsi que sur les méthodologies de modélisation appliquées à ce type de système. Puis, dans un second temps, l'orientation choisie pour les travaux de cette thèse est détaillée.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude expérimentale de l'évolution des caractéristiques des poudres au cours de la calcination ; le travail est focalisé sur les propriétés morphologiques et texturales comme la surface spécifique, ainsi que sur la teneur en carbone. Dans cette partie, la synthèse et la caractérisation de chaque intermédiaire sont

nécessaire afin de comprendre l'influence des différentes réactions du chemin de décomposition et des conditions opératoires sur les propriétés de la poudre.

Le troisième et dernier chapitre expose l'étude et la modélisation cinétiques des étapes de décomposition d'intérêt pour la production d'oxydes mixtes. Il a pour but de mettre en place un modèle cinétique adapté à chaque étape réactionnelle permettant de décrire l'avancement et la vitesse de réaction. Cette modélisation est menée selon l'approche de cinétique hétérogène développée par l'Ecole des Mines de Saint Etienne.

Chapitre I

Synthèse bibliographique et orientations d'étude

Chapitre I : Synthèse bibliographique et orientations d'étude

I.1. RECYCLAGE DU COMBUSTIBLE NUCLEAIRE

Initialement constitué d'oxyde d'uranium enrichi, le combustible nucléaire après son séjour en réacteur contient en moyenne : 95 % d'uranium résiduel, 1 % de plutonium, 0,1 % d'actinides mineurs et 4 % de produits de fission (valeurs exprimées en pourcentage massique par rapport à la masse d'uranium initiale). La récupération de la plupart de ces matières présente un fort intérêt ; non seulement pour la revalorisation du potentiel énergétique de ces espèces (notamment du plutonium), mais aussi pour réduire l'impact radiotoxique à long terme du combustible utilisé.

Actuellement, le recyclage du combustible nucléaire s'effectue *via* le procédé PUREX (Plutonium and Uranium Refining by Extraction) mis en œuvre industriellement à l'usine de La Hague par AREVA NC. Celui-ci consiste à extraire sélectivement l'uranium et le plutonium des autres actinides et des produits de fission (P.F.) présents dans le combustible utilisé. L'uranium est ensuite stocké sous forme de nitrate d'uranyle avant son éventuelle conversion en oxyde. Le plutonium est converti en oxyde PuO_2 par voie oxalique (détaillée ultérieurement) avant d'être utilisé pour la fabrication des combustibles MOX (Mélange d'Oxydes). Ces derniers sont préparés à l'usine appelée MELOX située à Marcoule par co-broyages de poudres UO_2 et PuO_2 avant la mise en forme en pastille et leur frittage. Un schéma simplifié du processus actuel de recyclage de combustible nucléaire est présenté sur la Figure 1 (en couleur gris).

Dans le cadre des futures usines de recyclage du combustible nucléaire, divers schémas de retraitement sont envisagés pour la gestion des actinides, et en particulier des procédés par voie oxalique en évolution du procédé actuel. Parmi les *scenarii* d'intérêt figure la co-conversion de l'uranium et du plutonium (Figure 1, en couleur rouge). Les qualités du combustible mixte issu de ce procédé de conversion oxalique simultanée de l'U et du Pu pourraient être améliorées par rapport à un MOX actuel, notamment par l'obtention d'une meilleure homogénéité dans la distribution des différents actinides au sein des pastilles de combustible.

De façon générique, la conversion par voie oxalique consiste principalement à précipiter un composé oxalate puis à le calciner afin d'obtenir une poudre oxyde qui entre dans la constitution des pastilles combustibles après mise en forme et frittage. La compréhension et la modélisation de la phase de calcination des oxalates en oxyde constituent un des axes de recherche explorés en R&D. En effet, l'évolution de la poudre au cours de cette étape requiert une attention particulière car les propriétés de la poudre en fin de calcination peuvent avoir des conséquences sur leur aptitude à la compaction et au frittage (notamment la surface spécifique et le taux de carbone résiduel). L'objectif global de cette thèse est donc d'étudier et de modéliser l'évolution des caractéristiques de poudres d'oxalates mixtes, ainsi

que leur cinétique de décomposition, lors de leur calcination en oxydes mixtes. L'intérêt sera porté sur le système U-Ce, simulant de U-Pu.

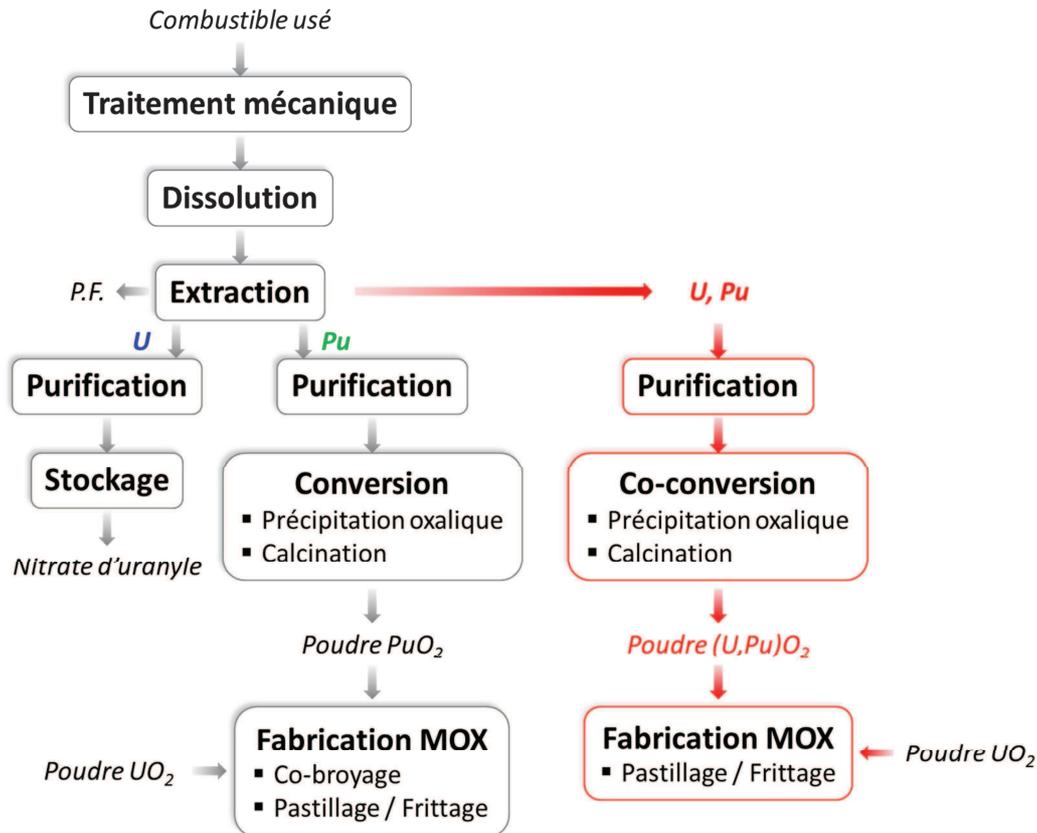


Figure 1 : Schématisation des procédés de recyclage des combustibles nucléaires – (gris) Procédé actuel – (rouge) Adaptation du procédé actuel pour la co-gestion des principaux actinides.

I.2. STRUCTURES OXALATES MIXTES ET OXYDES ASSOCIES

I.2.1. Oxalate mixte

Un oxalate mixte est un composé comportant deux centres métalliques, soit de même degré d'oxydation, soit de degrés d'oxydations différents avec insertion de cations pour la compensation des charges, par exemple $U^{IV}_{2-x}Pu^{III}_x(N_2H_5, H_3O)_{2+x}(C_2O_4)_5 \cdot nH_2O$.

La connaissance de la structure des phases solides oxalates peut être un avantage à la compréhension des phénomènes intervenant lors de la calcination. En effet, l'arrangement des ions métalliques, des ions oxalates, des molécules d'eau, voire des cations monochargés peut influencer la détermination des chemins de décomposition ainsi que la présence de certains intermédiaires réactionnels^[1, 2]. De plus, certaines caractéristiques (comme la morphologie) du précurseur oxalate peuvent conditionner celles du produit oxyde.

L'analyse bibliographique se restreint ici aux structures oxalates mixtes $An^{IV}-An^{III}$ (système U-Pu) et $An^{IV}-Ln^{III}$ (système U-Ce, simulant U-Pu). Ces composés possèdent les

formules types suivantes : $An^{IV}_xAn^{III}_y(N_2H_5, H_3O)_w(C_2O_4)_z \cdot nH_2O$ et $An^{IV}_xLn^{III}_y(N_2H_5, H_3O)_w(C_2O_4)_z \cdot nH_2O$.

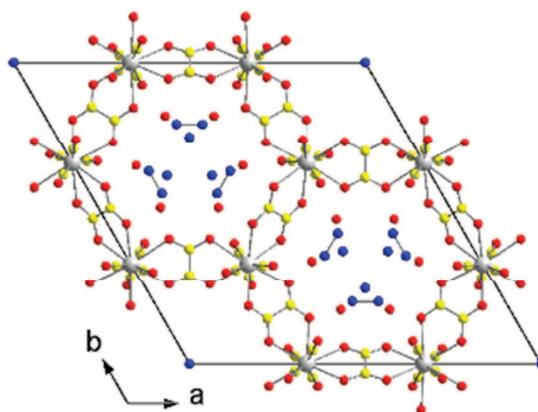
Trois structures cristallographiques différentes ont été mises en évidence^[3-5] pour les oxalates mixtes $An^{IV}-Ln^{III}$: hexagonale, triclinique et quadratique. Ces mêmes structures, en particulier hexagonale et quadratique^[6-8], se retrouvent dans les oxalates de type $An^{IV}-An^{III}$. Cette similitude peut s'expliquer par l'analogie qui existe entre An^{3+} et Ln^{3+} par rapport à la chimie de coordination. Les arrangements cristallographiques sont détaillés dans le Tableau 1, ils diffèrent principalement par le nombre de coordination des ions métalliques (9 ou 10), ainsi que par leur conformation (disposition spatiale 2D ou 3D).

Les domaines d'existence des structures dépendent de la nature du couple $An^{IV}-An^{III}$ (ou Ln^{III}), ainsi que du rapport des concentrations An^{IV}/An^{III} (ou Ln^{III}). Par exemple, pour le couple et la composition $U^{IV}_{0,5}-Pu^{III}_{0,5}$, une structure hexagonale a été identifiée sous des conditions de précipitation adéquates (structure d'intérêt pour cette étude).

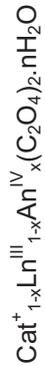
L'originalité de toutes ces structures est l'occupation du même site cristallographique par les ions métalliques An^{IV} et An^{III} ou Ln^{III} . Ceci conduit à une homogénéité à l'échelle moléculaire et donc à la formation d'une solution solide. Le déficit de charges créé par cette substitution est alors compensé par des cations monochargés, comme l'ion hydrazinium $N_2H_5^+$. Ces cations, ainsi que les molécules d'eau, se retrouvent intercalés dans les structures 2D ou 3D formées par les chaînons d'ions métalliques et groupement oxalates.

Tableau 1 : Structures recensées pour les oxalates mixtes $U^{IV}-Ln^{III}$ – Atomes : (gris) métal, (jaune) carbone, (rouge) oxygène, (bleu) hydrogène.

Série	Formule	Cations Métalliques	Structure Oxalate	Oxalate étudié
Hexagonale	$Cat^+_{2+x}An^{IV}_{2-x}Ln^{III}_x(C_2O_4)_5 \cdot nH_2O$	<ul style="list-style-type: none"> Coordination 10 par des atomes O issus de 5 groupements oxalates bis-dentes U^{IV} et Ln^{III} occupent le même site cristallographique (déficit de charge compensé par addition de cations monochargés Cat^+) 	<ul style="list-style-type: none"> Structure 3D en nid d'abeilles Couches parallèles de cycles à 6 chaînons d'ions métalliques et groupements oxalates reliés entre elles par des groupements oxalates Cations monochargés et molécules d'eau occupent les tunnels hexagonaux parallèles 	$[^{14}]U^{IV}-Ln^{III}$ ($Ln=Nd, Sm, Ce$)

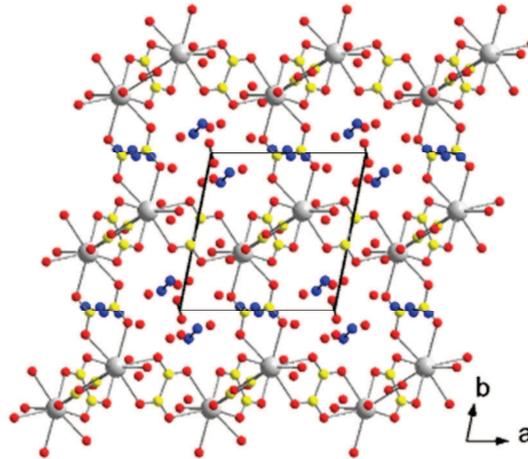


Triclinique



- Coordination 9 par des atomes O issus de 4 groupements oxalates bis-dentes et une molécule d'eau
- U^{IV} et Ln^{III} occupent le même site cristallographique (déficit de charge compensé par addition de cations monochargés Cat^+)

- Structure 3D
- Ellipsoïdes à 6 chaînons d'ions métalliques et groupements oxalates
- Cations monochargés et molécules d'eau occupent les tunnels délimités par les ellipsoïdes

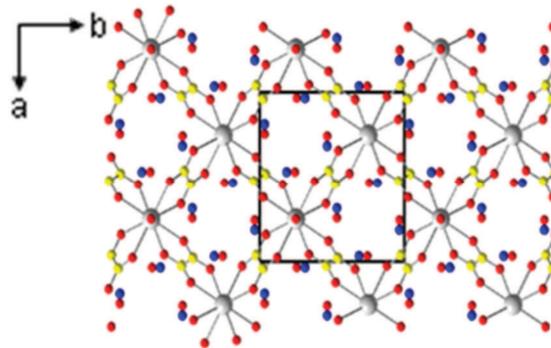


Quadratique

Idem Triclinique

Idem Triclinique

- Structure 2D
- Couches parallèles de cycles à 4 chaînons d'ions métalliques et groupements oxalates
- Cations monochargés et molécules d'eau intercalés entre les couches parallèle



1.2.2. Oxyde mixte

Qu'il s'agisse de la conversion de l'oxyde UO_2 , de l'oxyde PuO_2 ou encore d'une co-conversion de l'oxyde mixte $(\text{U,Pu})\text{O}_2$, la phase oxyde visée suite à l'étape de calcination est systématiquement la phase de type fluorine MO_2 . Cette phase présente le double avantage d'avoir une densité élevée ainsi qu'une importante stabilité en tant que matériau combustible. Elle est composée d'un réseau cationique c.f.c. (cubique faces centrées) dans lequel les anions occupent la totalité des sites tétraédriques (Figure 2).

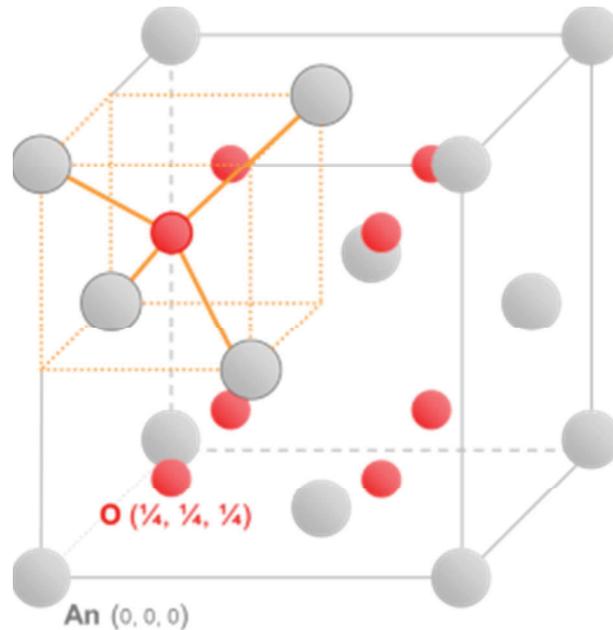


Figure 2 : Structure fluorine – (gris) métal, (rouge) oxygène.

Pour le système $(\text{U,Pu})\text{O}_2$, il a été montré^[9] l'existence d'une solution solide de substitution continue entre UO_2 et PuO_2 . Cette solution solide possède une structure fluorine dans tout le domaine de composition entre UO_2 et PuO_2 et son paramètre de maille suivrait la loi de Vegard^[10]. La totale miscibilité du système serait possible du fait de la similitude des rayons des ions U^{4+} (0,100 nm) et Pu^{4+} (0,096 nm)^[11]. Les résultats sur l'idéalité de ces solutions solides divergent selon les auteurs^[12-14]. Cependant, il a été démontré récemment la possibilité d'obtenir des solutions solides idéales $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ par le procédé de co-conversion oxalique^[15] notamment pour des teneurs en Pu inférieures à 50 %. Ces mêmes résultats ont été retrouvés pour le système $(\text{U,Ce})\text{O}_2$ ^[16, 17].

Les diagrammes de phases U-Pu-O et U-Ce-O montrent des comportements similaires pour ces deux systèmes^[10, 11, 16, 18-22]. Il apparaît clairement un large domaine de stabilité sur-stœchiométrique MO_{2+x} dans lequel la structure c.f.c. est conservée. Mais l'augmentation du rapport O/M (rapport oxygène sur métal) conduit rapidement à la précipitation de phases de type M_4O_9 et/ou M_3O_8 , surtout dans le domaine riche en U. Dans la région sous-stœchiométrique, un domaine monophasé MO_{2-x} c.f.c. a été déterminé pour des teneurs en Pu ou Ce inférieures à 30 %. Celui-ci s'élargit vers le domaine appauvri en U lorsque la température augmente. La Figure 3 présente le diagramme de phase ternaire U-Pu-O à température ambiante^[23].

Ainsi, le traitement thermique des oxalates mixtes doit être mené sous atmosphère inerte ou contrôlée en O_2 afin d'assurer la formation de la solution solide oxyde monophasée de type fluorine.

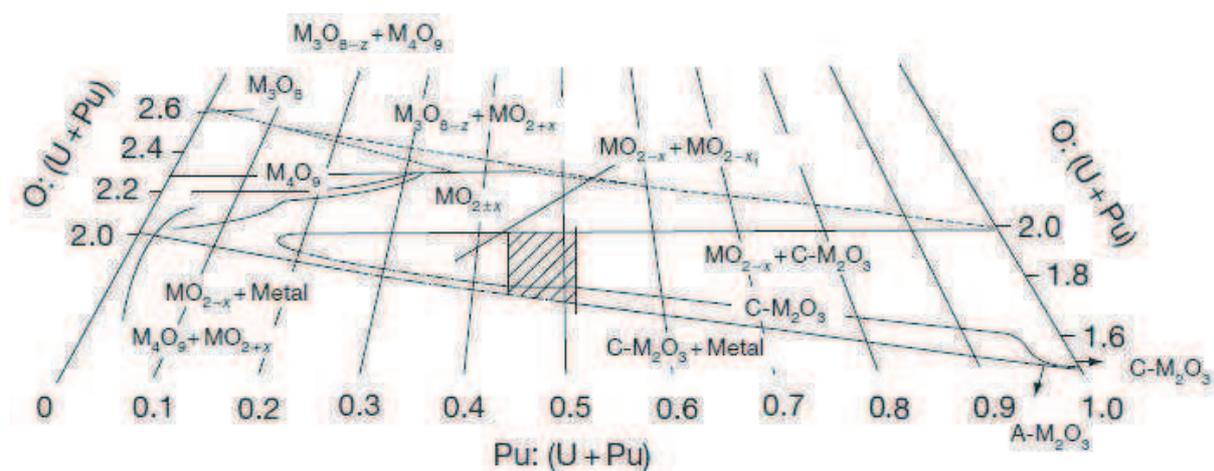


Figure 3 : Diagramme de phase ternaire U-Pu-O à température ambiante^[23].

I.3. DECOMPOSITION THERMIQUE

Lors de la calcination, l'oxalate subit une série de transformations chimiques hétérogènes pour atteindre l'état oxyde. Des telles réactions peuvent s'écrire :



Le nombre et la nature des phases intermédiaires dans le chemin réactionnel dépendent du produit initial ainsi que des conditions opératoires. Il faut remarquer qu'en fin de calcination l'oxyde peut subir une dernière transformation due au phénomène de pré-frittage. Celle-ci n'affecte pas la composition du solide (transformation non chimique) mais influence fortement la morphologie et la texture de la poudre, notamment sa surface spécifique.

I.3.1. Oxalates simples

Il existe un grand nombre de données dans la littérature sur la décomposition des divers oxalates simples, de formule type $M_x(C_2O_4)_y \cdot nH_2O$, proposant de nombreux chemins réactionnels qui ont déjà fait l'objet de documents bibliographiques bien détaillés^[1, 2, 24]. Ci-après, seulement certains exemples sur les actinides et lanthanides d'intérêt sont donnés.

I.3.1.a) Oxalate simple U^{IV}

Pour l'oxalate d' U^{IV} sous atmosphère inerte (Figure 4 gauche), un éventuel intermédiaire réactionnel de type oxycarbonate et une structure finale fluorine UO_2 (U^{IV}) ont été observés^[2], toutes les étapes de décomposition étant endothermiques. Aucun changement de degré d'oxydation de l'uranium n'est révélé lors de cette décomposition thermique. Une atmosphère oxydante (Figure 4 droite) conduit à la formation de l'oxyde U_3O_8 (U^{IV} - U^{VI}) en passant par une phase amorphe UO_3 (U^{VI}) instable en température à partir de l'oxalate déshydraté se formant lors d'une étape exothermique^[25, 26].

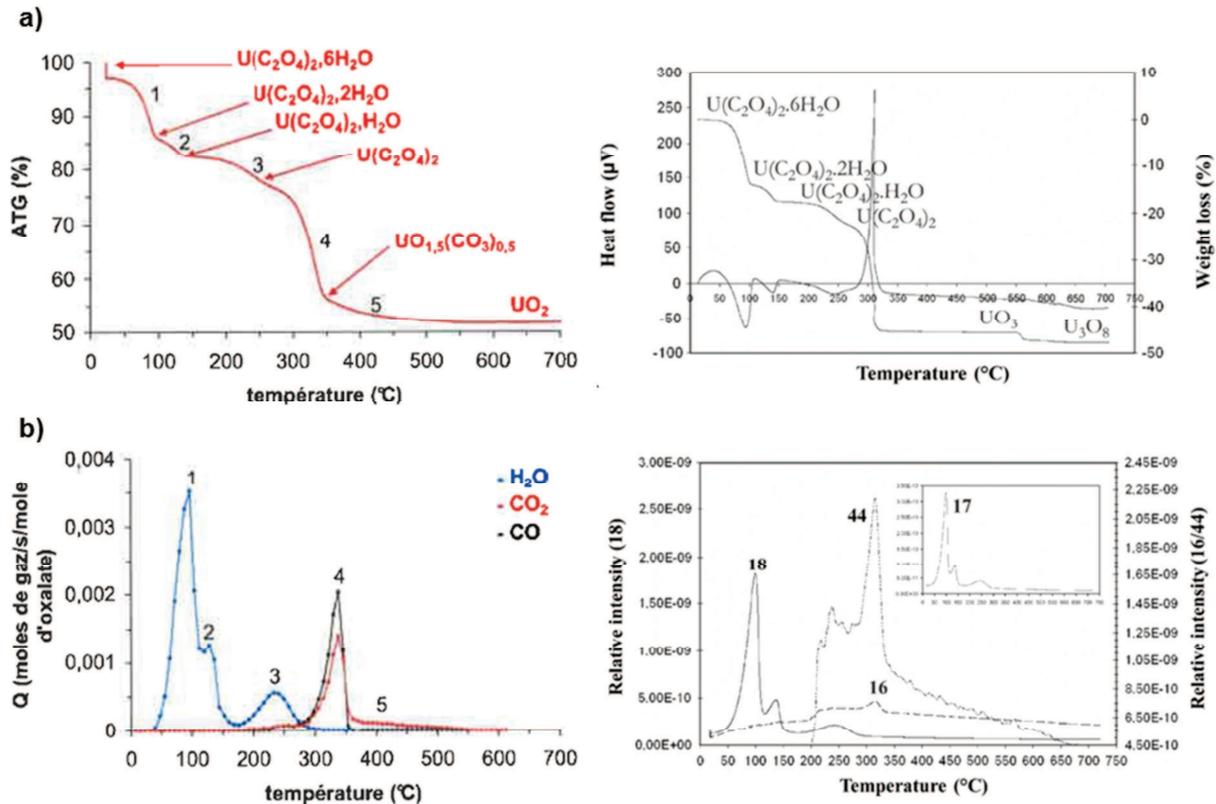


Figure 4 : Décomposition thermique de l'oxalate $U^{IV}(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ – (gauche) sous argon à $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ^[2] – (droite) sous air à $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ^[26] – (a) ATG/ATD – (b) μ -CGP ou MS des gaz.

I.3.1.b) Oxalate simple Pu^{IV}

Vigier^[2] a pu identifier en détail les chemins de décomposition de l'oxalate de Pu^{IV} , sous atmosphère inerte et sous air (Figure 5), en combinant plusieurs techniques telles que ATG, ATD, DRX ou encore spectrométries IR ou UV-visible. Sous argon, un chemin en quatre étapes, trois déshydratations et une décomposition directe de l'oxalate anhydre vers l'oxyde avec formation de carbone libre résiduel, ont été identifiées. Alors que, sous atmosphère oxydante, un chemin plus complexe en sept étapes, dont trois déshydratations et quatre décarbonatations par intermédiaires oxalato-carbonates, ont été déterminées^[27].

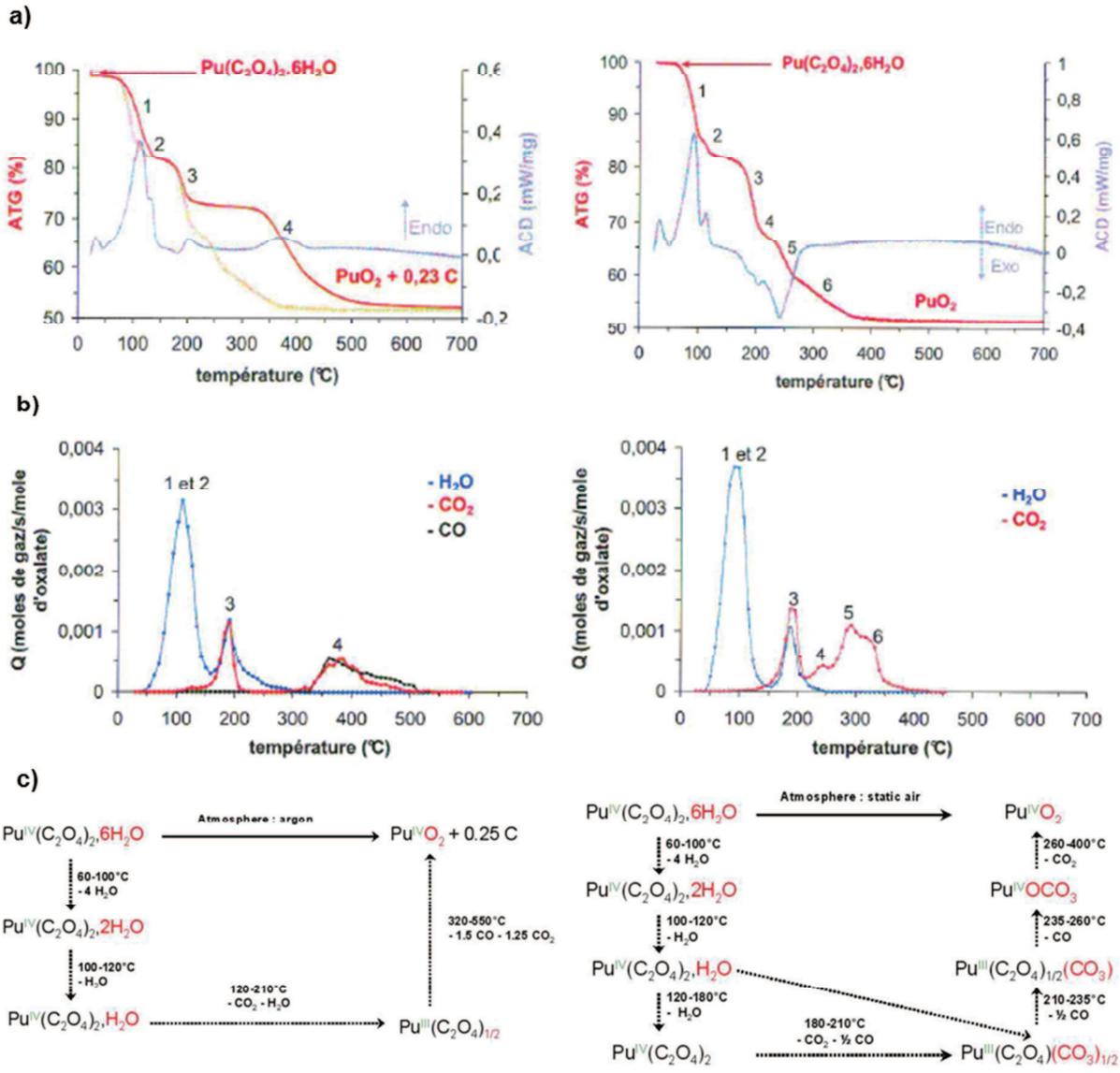


Figure 5 : Décomposition thermique de l'oxalate $\text{Pu}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [2] – (gauche) sous argon à $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ – (droite) sous air à $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ – (a) ATG/DSC – (b) μ-CGP des gaz – (c) schéma réactionnel.

I.3.1.c) Oxalate simple Ce^{III}

Utilisant les mêmes techniques que Vigier, De Almeida^[1] a déterminé pendant ses travaux de thèse le chemin de décomposition de l'oxalate simple de cérium sous argon (Figure 6). L'auteur explique la formation de carbone libre résiduel provenant de la dismutation du monoxyde de carbone par l'équilibre de Boudouard; la teneur molaire de carbone résiduel dans l'oxyde en fin de calcination serait proche de 20 %.

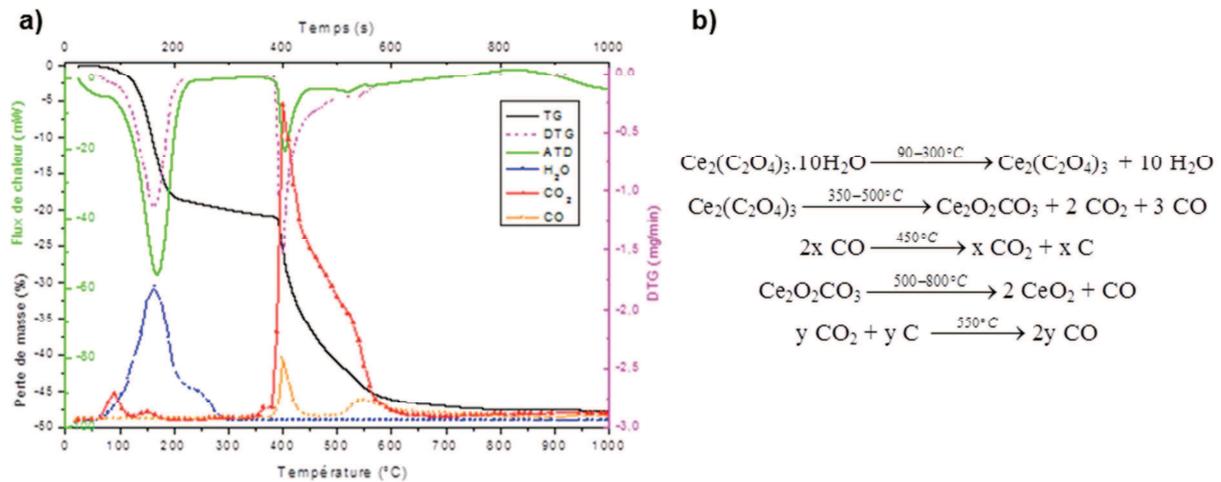


Figure 6 : Décomposition thermique de l'oxalate $\text{Ce}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ sous argon à $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ [1] – (a) ATG/ATD, μ -CGP des gaz – (b) schéma réactionnel.

1.3.1.d) Conclusion sur les oxalates simples

De manière générale, la décomposition thermique des oxalates simples peut être décrite par deux principaux processus. Tout d'abord, à basse température, l'oxalate subit une déshydratation endothermique en une ou plusieurs étapes réactionnelles selon la nature chimique de l'oxalate et l'état d'hydratation. Puis, à température plus élevée, il s'en suit la décomposition des groupements oxalates, également en une ou plusieurs étapes selon la nature du centre métallique et les conditions opératoires de calcination utilisées. Les décompositions oxaliques sont aussi, *a priori*, endothermiques dans tous les environnements. Cependant, sous atmosphère oxydante, les résultats en ATD ou DSC montrent des pics exothermiques. Cela est souvent expliqué par la présence de la réaction d'oxydation du CO en CO₂ (gaz émis lors de la décomposition des oxalates) qui est fortement exothermique et pourrait donc masquer l'endothermicité de la décarbonatation du composé oxalate^[28]. Une autre interprétation possible du pic exothermique consiste à prendre en compte une réaction solide-gaz entre l'oxalate et l'oxygène de l'atmosphère de calcination au lieu d'une simple décomposition du solide ; le dioxygène viendrait réagir sur la poudre oxalique afin d'oxyder directement le centre métallique et former l'oxyde. Cette réaction d'oxydation serait alors exothermique, contrairement à la décomposition simple de l'oxalate sous inerte.

Pour finir, la décomposition des groupements oxalates s'accompagnant de différents dégagements gazeux, diverses réactions « parasites » non souhaitées peuvent avoir lieu. Selon l'atmosphère de calcination, ces réactions peuvent influencer non seulement les chemins réactionnels de décomposition mais aussi les propriétés du produit final (Tableau 2). Par exemple, les oxalates calcinés sous atmosphère inerte présentent un taux plus important de carbone libre résiduel en fin de traitement thermique ; celui-ci proviendrait de la dismutation du CO selon l'équilibre de Boudouard^[1].

Tableau 2 : Possibles réactions parasites lors de la décomposition des groupements oxalates.

Réaction		Remarque
2 CO	→ C _{libre} + CO ₂	<i>Dismutation du monoxyde de carbone, à l'origine du carbone libre résiduel sur les oxydes obtenus en atmosphère inerte ou sous vide.</i>
2 C + O ₂	→ 2 CO	<i>Combustion du carbone libre résiduel sous atmosphère oxydante.</i>
C + O ₂	→ CO ₂	
CO + ½ O ₂	→ CO ₂	<i>Oxydation du monoxyde de carbone qui limite la formation de carbone libre résiduel sous atmosphère oxydante, réaction exothermique.</i>

1.3.2. Oxalates doubles

Un oxalate double est un oxalate simple avec des ions compensateurs de charges introduits dans la structure, par exemple $U^{IV}(N_2H_5, H_3O)(C_2O_4)_{2,5}.nH_2O$. Les chemins de décomposition étant très dépendants de la composition et de la structure cristalline des oxalates, la simple insertion d'un cation supplémentaire dans le composé modifie le schéma réactionnel de celui-ci. En effet, même pour un centre métallique donné, les chemins de décomposition observés sur les oxalates doubles sont différents de ceux des oxalates simples.

L'analyse critique des données de la littérature montre que le chemin réactionnel de décomposition de ces composés dépend fortement de la nature du cation. En effet, contrairement à certains cations comme K^+ ou Cs^+ qui ne sont pas éliminés lors du traitement thermique, des cations azotés tels que NH_4^+ et $N_2H_5^+$ permettent l'obtention des phases oxydes d'intérêt MO_2 .

Les données bibliographiques^[1] sur les oxalates contenant des cations azotés montrent un schéma réactionnel général, détaillé ci-dessous :

- phase de déshydratation complète, en une ou plusieurs étapes endothermiques suivant le nombre de molécules d'eau de cristallisation présentes initialement. L'oxalate double anhydre obtenu est stable,
- départ, éventuellement simultané, de la totalité des cations monochargés ainsi que de certains groupements oxalates. Suivant le nombre de cations, cette phase peut se décliner en plusieurs étapes. Dans la plupart des cas, l'intermédiaire obtenu est un composé oxalate sans cation monochargé,
- décomposition finale avec départ des groupements oxalates restant pour l'obtention de la phase oxyde.

Lors de ses travaux de thèse, Vigier^[2] a réalisé une étude sur l'oxalate $U^{IV}(N_2H_5, H_3O)(C_2O_4)_{2,5}.nH_2O$ et a mis en évidence un chemin de décomposition en 5 étapes par analyse des gaz libérés (Figure 7) :

- déshydratation,
- décomposition rapide de certains groupements oxalates avec libération de CO et CO_2 à 150 °C,
- les troisième et quatrième étapes correspondent à la décomposition simultanée des groupements oxalates et cations hydrazinium avec dégagement de CO, CO_2 , NH_3 et N_2 entre 225 °C et 360 °C. La décomposition des ions hydrazinium génère des sous-produits résiduels tels que HCN, H_2 , N_2O et HOCN (par recombinaison des gaz azotés avec CO et CO_2),
- décomposition des intermédiaires carbonatés pour former la phase oxyde avec dégagement de CO_2 .

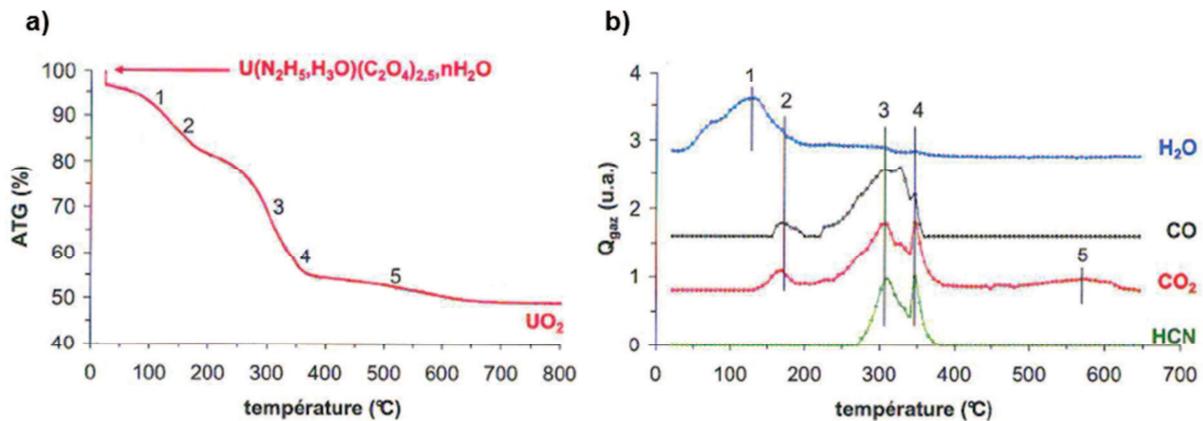


Figure 7 : Décomposition thermique de l'oxalate $U^{IV}(N_2H_5, H_3O)(C_2O_4)_{2,5}.6H_2O$ ^[2] – (a) ATG à 2 °C.min⁻¹ sous argon – (b) μ-CGP des gaz de décomposition sous argon.

La décomposition de ce genre d'oxalates implique la libération de gaz, notamment CO et CO_2 comme dans le cas des oxalates simples, mais aussi des nombreux gaz azotés provenant de la décomposition des cations monochargés. Ces différents gaz de calcination peuvent interagir avec le solide ou même se recombinaison entre eux pour donner des produits résiduels indésirables, comme le carbone libre. Ces différentes interactions sont donc à prendre en compte pour l'étude des chemins réactionnels de décomposition thermique et des caractéristiques du produit final.

1.3.3. Oxalates mixtes

Si les travaux relatifs à la décomposition des oxalates simples sont nombreux, ceux concernant les oxalates mixtes restent encore rares et à approfondir. D'après les données de la littérature, il est difficile de donner un schéma général de décomposition des oxalates mixtes. Ceci peut s'expliquer par l'existence de différentes structures ainsi que par une forte variabilité des conditions opératoires de calcination utilisées.

Par exemple, les oxalates mixtes composés de deux ions métalliques de même degré d'oxydation ne nécessitent pas l'insertion de cations pour la compensation de charges, contrairement aux oxalates mixtes $An^{IV}-Ln^{III}$ ou $An^{IV}-An^{III}$.

En l'absence de cation compensateur de charge, le chemin de décomposition thermique se compose essentiellement en trois étapes^[29-32] :

- déshydratation complète conduisant à un oxalate anhydre stable et isolable,
- décomposition des groupements oxalates donnant des éventuels intermédiaires carbonatés,
- décomposition finale pour aboutir à la solution solide oxyde mixte.

Dans le cas des oxalates mixtes avec cation compensateur, les rares études^[1, 2, 33, 34] ont montré un comportement particulier lors du traitement thermique sous atmosphère oxydante. En effet, après une déshydratation complète, la décomposition des groupements oxalates peut s'accompagner d'une démixtion partielle ou totale du produit aboutissant à des phases oxydes non désirées. Par exemple, des données DRX^[1] sur les intermédiaires réactionnels de décomposition d'un oxalate mixte U-Ce sous air montrent l'apparition d'une seconde phase oxyde U_3O_8 orthorhombique en plus de la phase cubique ; ceci témoigne la démixtion de la solution solide mixte initiale.

Cependant, Vigier^[2] a montré que les décompositions thermiques sous atmosphère inerte des oxalates mixtes $An^{IV}_{0,725}M^{III}_{0,275}(N_2H_5, H_3O)_{1,275}(C_2O_4)_{2,5}.nH_2O$ avec $An = Th$ ou U et $M = Ce$ ou Pu suivent des chemins réactionnels similaires. Le schéma réactionnel commun est proche de celui de l'oxalate double $U^{IV}(N_2H_5, H_3O)(C_2O_4)_{2,5}.nH_2O$ et conduit à la formation de solutions solides mixtes comme produit oxyde final. Cette ressemblance pourrait s'expliquer par le fait que les cations trivalents restent à l'état +III tout au long de la décomposition, leur oxydation à l'état +IV étant observée seulement dans la phase oxyde^[35].

Encore une fois, ces types de décomposition s'accompagnent de la libération d'une multitude de gaz, tels que CO_2 , CO , N_2 , NH_3 , H_2 , HCN et H_2O . Ces gaz sont donc susceptibles d'interagir entre eux mais également avec le solide pour former des produits résiduels indésirables, tels que le carbone libre précédemment cité. De plus, il ne faut pas oublier que les chemins de décomposition restent dépendants de la nature du gaz environnant ; ils peuvent donc être modifiés par les différents gaz libérés, par exemple sous faible balayage ou à hauteur de lit importante.

Récemment, De Almeida^[1] a proposé un premier chemin de décomposition complet sous atmosphère inerte pour les oxalates mixtes de type $An^{IV}_{1,1}Ln^{III}_{0,9}(N_2H_5, H_3O)_{2,9}(C_2O_4)_5.nH_2O$. La détermination des étapes réactionnelles a été effectuée en couplant plusieurs techniques telles que : l'ATG/ATD pour le suivi de la perte de masse et des phénomènes thermiques associés, et la spectrométrie de masse ou μ -CPG pour le suivi des dégagements gazeux lors de la calcination (Figure 8).

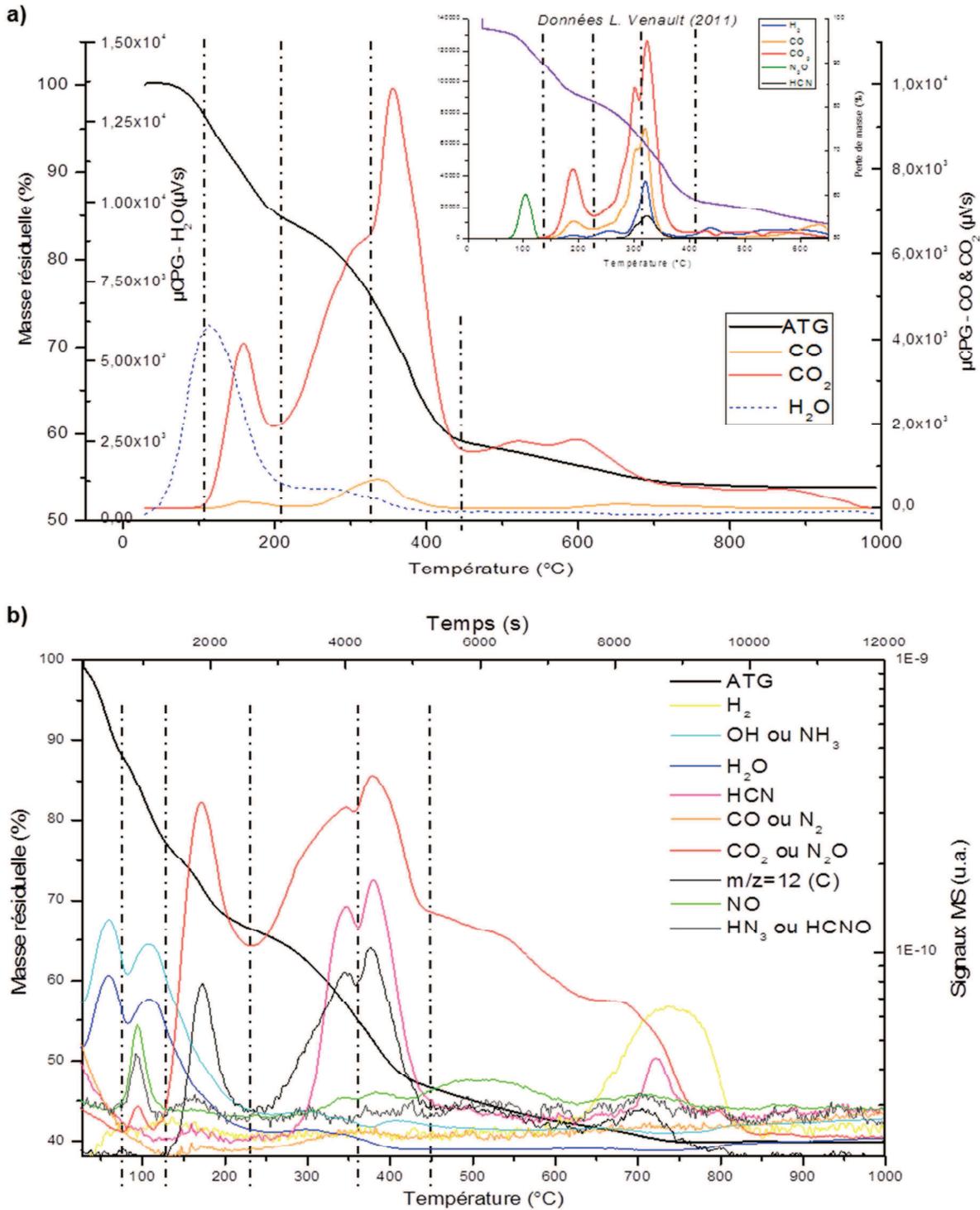


Figure 8 : Détermination des étapes réactionnelles *via* le couplage des techniques ATG et MS ou μCPG des gaz lors du traitement thermique à $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous argon des oxalates mixtes^[1] – **(a)** $U^{IV}_{1,1}Pu^{III}_{0,9}(N_2H_5, H_3O)_{2,9}(C_2O_4)_5.nH_2O$ – **(b)** $U^{IV}_{1,1}Ce^{III}_{0,9}(N_2H_5, H_3O)_{2,9}(C_2O_4)_5.nH_2O$.

De plus, certains intermédiaires réactionnels ont été synthétisés par calcinations interrompues et caractérisés en termes de nature et structure chimiques par spectrométrie IR ou DRX afin de conforter le chemin réactionnel global proposé. Il faut noter que la démarche expérimentale choisie pour la synthèse des intermédiaires (calcinations en rampe suivies d'un refroidissement direct) peut fournir des poudres avec des degrés de transformation variables et non pas des intermédiaires réactionnels stabilisés.

Le chemin de décomposition retenu se déroule en 5 étapes réactionnelles détaillées ci-dessous et dans le Tableau 3:

- 1) déshydratation (perte de l'eau zéolitique), entre 20 °C et 145 °C,
- 2) début de la décomposition des groupements oxalate, entre 145 °C et 220 °C,
- 3+4) décomposition massive des groupements oxalate en deux temps, avec formation transitoire d'un intermédiaire oxalato-carbonate instable pour aboutir à un intermédiaire oxycarbonate, entre 220 °C et 450 °C,
- 5) décomposition de l'intermédiaire oxycarbonate en oxyde avec oxydation du cation métallique trivalent, entre 450 °C et 850 °C .

L'auteur souligne la difficulté de déterminer la stœchiométrie des gaz car, suivant les conditions expérimentales et compte tenu de la diversité des gaz dégagés, différentes interactions gaz-gaz ou solide-gaz peuvent avoir lieu et ainsi modifier la nature et la quantité des gaz initialement dégagés par les réactions en amont de l'analyseur.

Tableau 3 : Chemin réactionnel de décomposition de l'oxalate mixte $An^{IV}-Ln^{III}$ sous atmosphère inerte^[1].

Etape	Réaction
	$An^{IV}_{1,1}Ln^{III}_{0,9}(N_2H_5, H_3O)_{2,9}(C_2O_4)_5 \cdot nH_2O$
1	↓ + n H ₂ O
	$An^{IV}_{1,1}Ln^{III}_{0,9}(N_2H_5, H_3O)_{2,9}(C_2O_4)_5$
2	↓ + 1,5 H ₂ O + 2 CO ₂ + NH ₃ + 1,25 H ₂
	$An^{IV}_{1,1}Ln^{III}_{0,9}(N_2H_5, H_3O)_{0,9}(C_2O_4)_4$
3+4	↓ + (3,35 - ε ₁) CO ₂ + (3,1 - ε ₂) CO + x HCN + y NH ₃ + z N ₂ + ε ₃ H ₂ + ε ₄ H ₂ O + ε ₅ C
	$An^{IV}_{1,1}Ln^{III}_{0,9}O_2(CO_3)_{1,55}$
5	↓ + 1,1 CO ₂ + 0,45 CO
	$2 An^{IV}_{0,55}Ln^{III}_{0,45}O_2$

I.4. CARACTERISTIQUES ATTENDUES DU PRODUIT FINAL

I.4.1. Evolution morphologique et texturale

Lors de la calcination, la poudre subit des transformations liées aux décompositions chimiques et au traitement en température (phénomène de pré-frittage) qui peuvent affecter sa morphologie. Les caractéristiques texturales de la poudre en sortie de four, principalement sa surface spécifique, font partie des spécifications pour la fabrication des pastilles combustibles. Il est donc nécessaire de connaître, voire de contrôler, l'évolution morphologique et texturale de la poudre pendant le traitement thermique.

Certaines études expérimentales^[1] menées par microscopie ont montré que les particules d'oxydes formées lors de la calcination des oxalates d'actinides sont pseudomorphes de celles du précurseur. C'est-à-dire que, lors de la décomposition thermique de l'oxalate en oxyde, il n'y a pas de changement majeur dans la morphologie des particules. Par exemple^[2], des agglomérats en plaquettes quasi carrées sont observés pour l'oxalate de Pu^{IV} et son oxyde correspondant PuO₂, alors que des agglomérats de bâtonnets sont obtenus pour l'oxalate mixte U^{IV}-Pu^{III} de structure hexagonale et son oxyde associé (U,Pu)O₂ (Figure 9). Les auteurs soulignent alors que le choix du système chimique pour la précipitation conditionne la morphologie et la structure de l'oxalate et par conséquent celles de l'oxyde. Cependant, il ne faut pas négliger l'influence des paramètres de calcination (avancement de la réaction, température, temps) sur les propriétés physiques des oxydes formés (cristallinité, surface spécifique, granulométrie). En effet, les différentes transformations chimiques ainsi que le phénomène de pré-frittage, ayant lieu au cours de la calcination, peuvent modifier plus ou moins la texture du matériau.

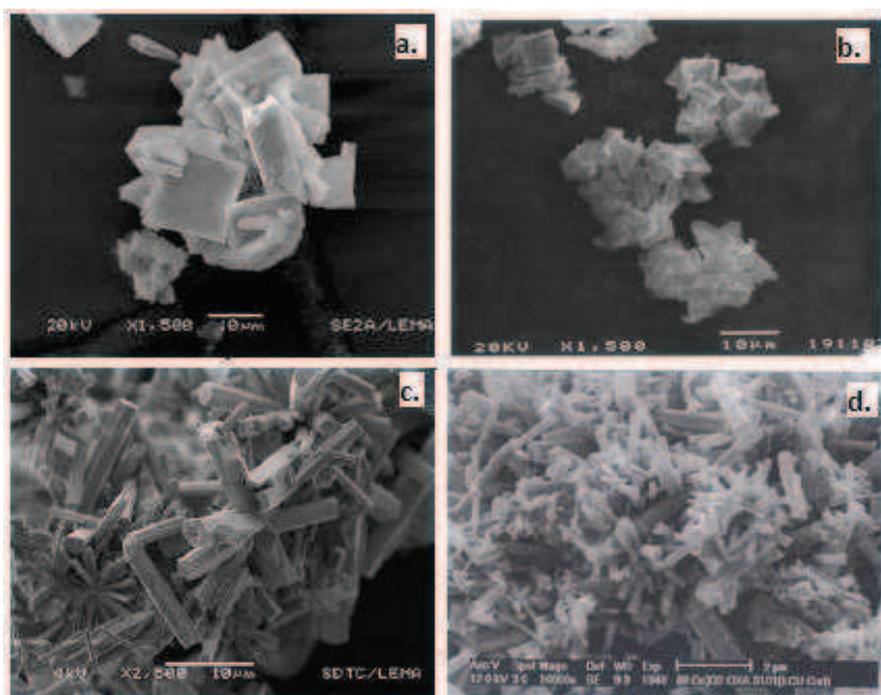


Figure 9 : Morphologie du précurseur oxalate et son produit oxyde correspondant^[1] – (a) Oxalate simple Pu^{IV} – (b) Oxyde PuO₂ – (c) Oxalate mixte U^{IV}-Pu^{III} hexagonal – (d) Oxyde mixte (U,Pu)O₂.

Même si la morphologie globale des grains de poudre est conservée au cours de la calcination, la décomposition des oxalates s'accompagne d'une évolution de la surface spécifique de la poudre au cours de la transformation. Il a été observé que la surface spécifique augmente lors de la décomposition thermique aux basses températures pour ensuite diminuer avec la poursuite du traitement thermique vers des températures plus importantes^[36].

Des études ont été menées afin de corréler les différentes étapes de décomposition avec l'évolution de la surface spécifique du solide^[2, 28, 37-39] (Figure 10 à Figure 12). Par exemple, Dollimore et al.^[38] ont mis en évidence la création d'une structure très poreuse lors de la décomposition de l'oxalate d'uranyle puis la destruction de celle-ci en fin de traitement thermique par une étude d'isothermes d'adsorption (Figure 11.a).

D'autres auteurs^[28, 40] ont expliqué l'augmentation de la surface spécifique de la poudre par le phénomène de fragmentation des grains dû à la différence des volumes spécifiques entre le précurseur et le produit. De plus, Rao et al.^[40] expliquent les chutes intermédiaires de la surface spécifique lors de la décomposition de l'oxalate de cérium (entre 350 et 450 °C) par une possible recristallisation du solide ou l'élimination des défauts de surface des grains (Figure 12). De manière générale, il a été montré que lors de la calcination, la surface spécifique maximale est obtenue à la naissance de la phase oxyde (fin de décomposition). Le départ des molécules d'eau, mais surtout des gaz de décomposition, engendre des porosités à l'origine d'une forte surface spécifique. Les particules d'oxalate ont tendance à subir un délaminage dû au départ des molécules d'eau préférentiellement suivant la direction cristallographique parallèle aux feuillets cristallins^[2, 26].

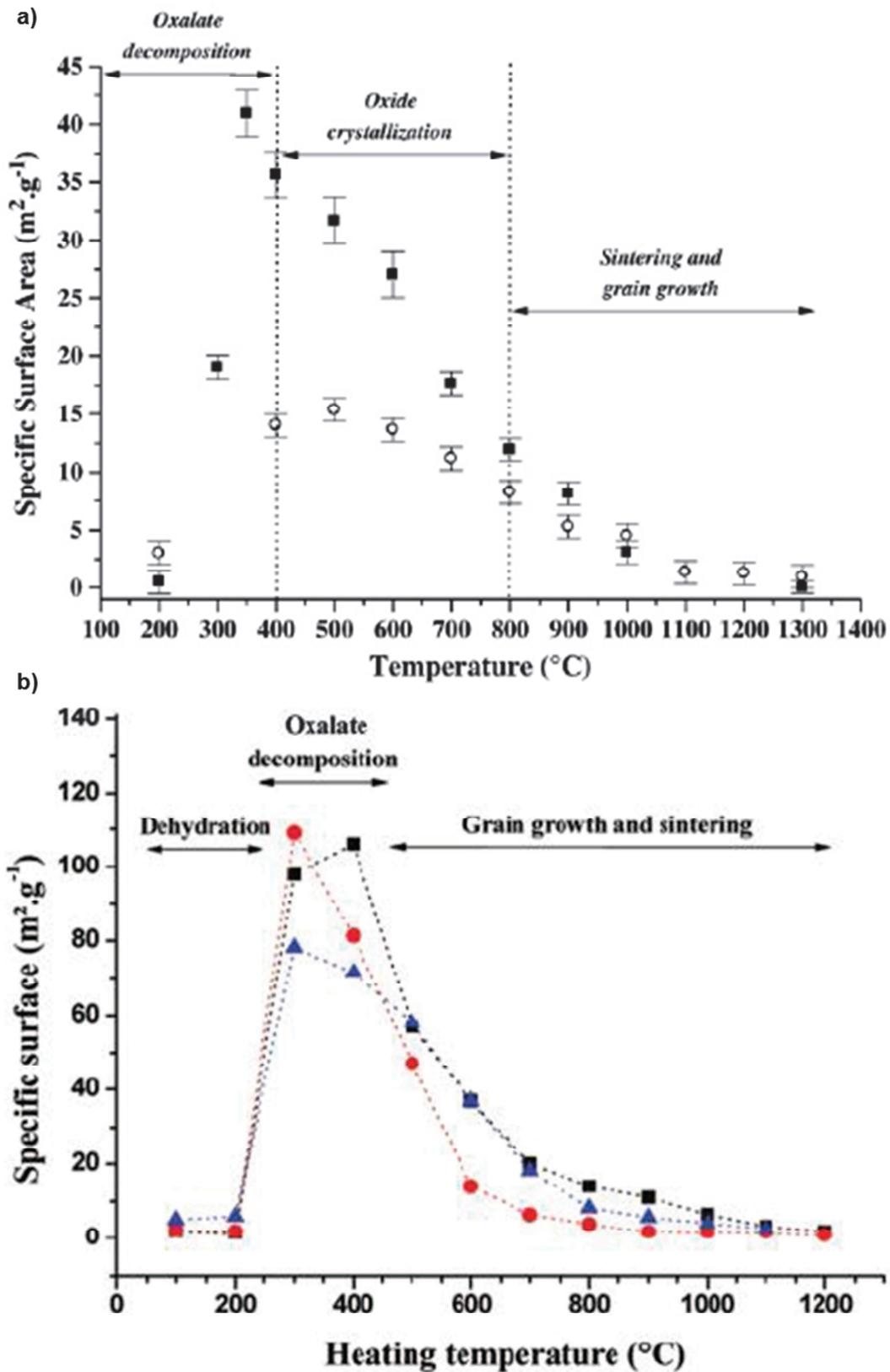


Figure 10 : Evolution de la surface spécifique en fonction de la température de calcination lors de la décomposition des oxalates – (a) $\text{U}_{0.5}\text{Th}_{0.5}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ selon ^[39] préparé par précipitation directe (○) ou méthode hydrothermale (■) – (b) selon ^[37] (●) CeO_2 - (■) $\text{Ce}_{0.91}\text{Nd}_{0.09}\text{O}_2$ - (▲) $\text{Ce}_{0.84}\text{Nd}_{0.16}\text{O}_2$.

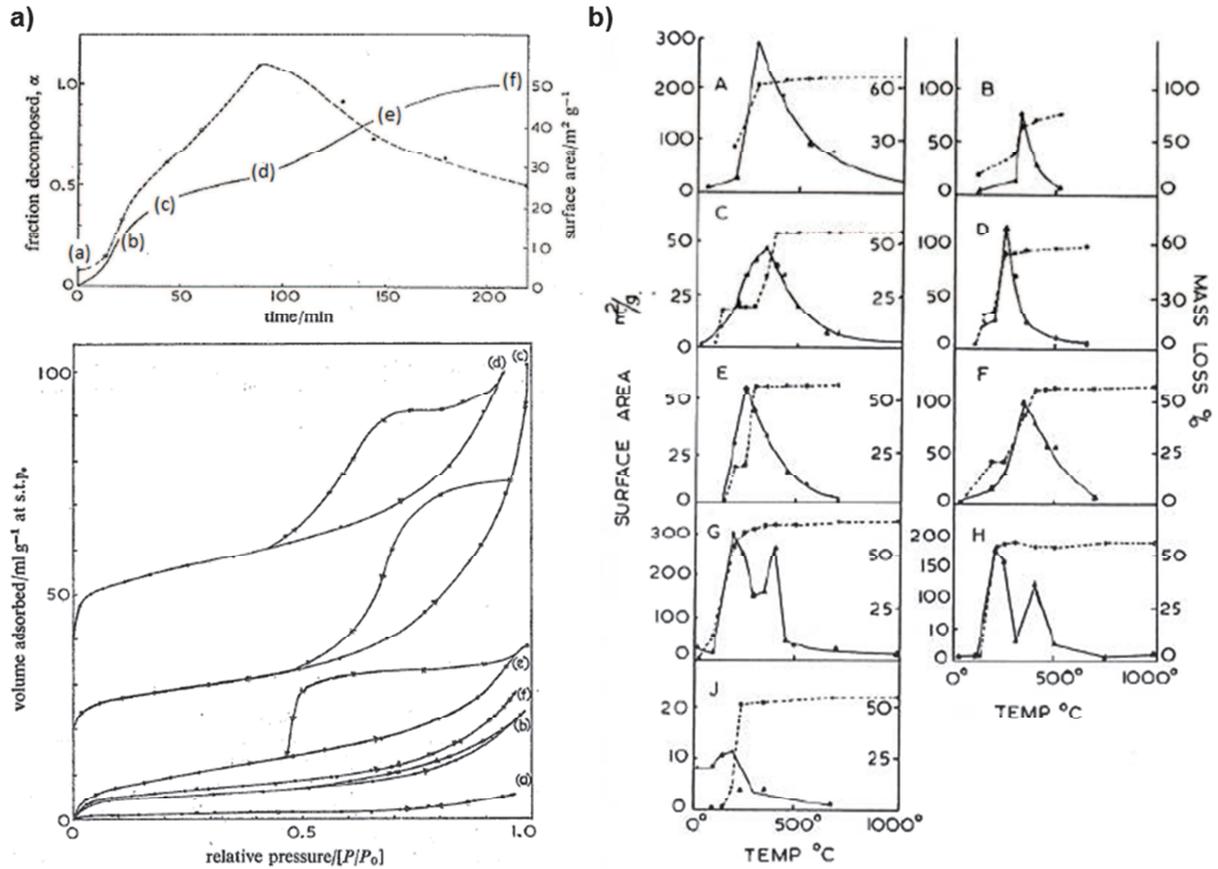


Figure 11 : (a) Surface spécifique et isothermes d'adsorption d'azote en fonction de l'avancement de la décomposition de l'oxalate d'uranyle, isothermes à 310 °C sous air^[38] – (b) Surface spécifique (*trait plein*) et perte de masse (*pointillés*) en fonction de la température de calcination lors de la décomposition d'oxalate^[29] - A : Aluminium - B : Chrome - C : Zinc - D : Magnésium - E : Cobalt - F : Nickel - G : Fer III - H : Fer II - J : Cuivre.

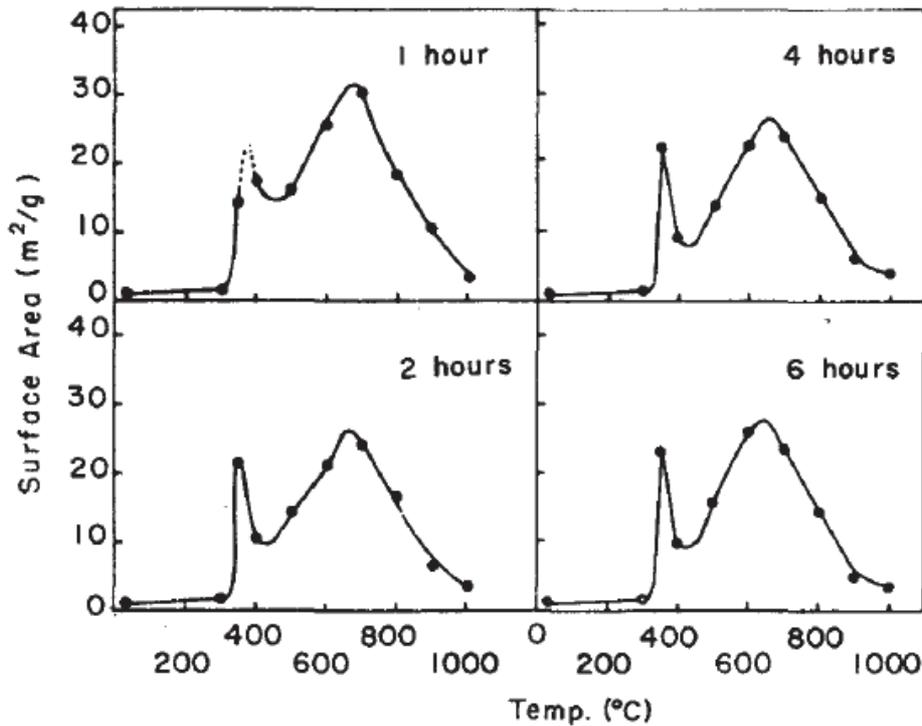


Figure 12 : Surface spécifique en fonction de la température de calcination pour l'oxalate de cérium sous air^[40].

Bien que la surface spécifique des particules augmente à cause du départ des gaz, les données de la littérature montrent que plus la température de calcination est importante, plus la surface spécifique finale de l'oxyde diminue^[2, 41, 42] (Figure 13). Ceci peut être expliqué par le fait que, même si de nombreuses porosités ont été créées lors de la décomposition, la température de calcination favorise la diffusion des atomes. La fermeture de porosités et la coalescence cristalline sont alors possibles conduisant ainsi à une chute conséquente de la surface spécifique, c'est le phénomène de pré-frittage.

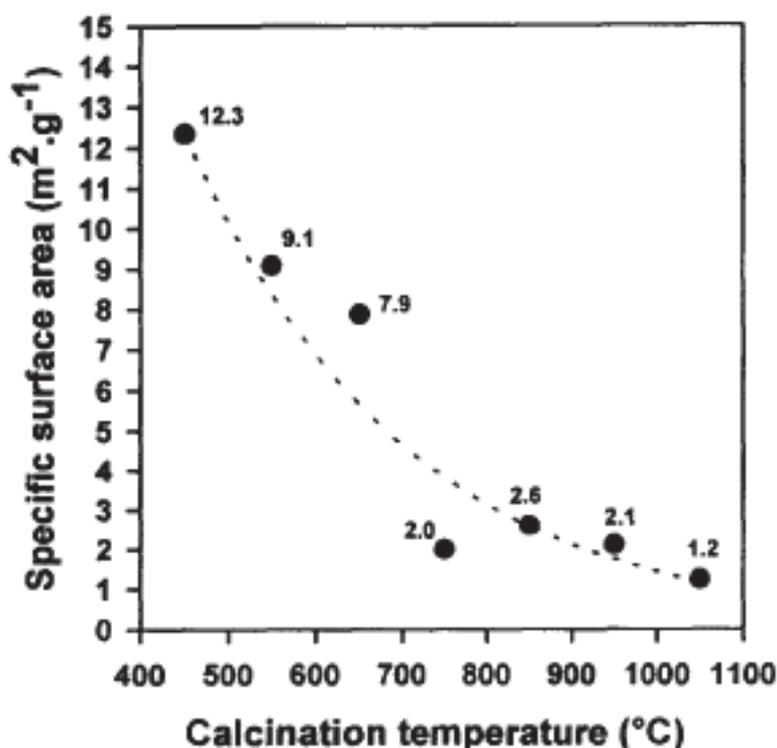


Figure 13 : Surface spécifique en fonction de la température finale de calcination pour l'oxyde PuO₂^[42].

1.4.2. Evolution du taux de carbone

Comme montré précédemment, lors du traitement thermique, les groupements oxalates se décomposent en libérant du CO et du CO₂. Le taux de carbone dans la poudre calcinée évolue donc avec l'avancement des réactions de décomposition et devrait être nul à la formation de l'oxyde. Cependant, de nombreux auteurs ont constaté la présence de carbone résiduel sur des oxydes en fin de calcination. La teneur en carbone dépendrait des conditions opératoires utilisées pour le traitement thermique, notamment l'atmosphère de calcination, et la nature du précurseur oxalique.

Dès 1955, D'Eye et al.^[43] ont mis en évidence la présence d'un fort taux de carbone élémentaire après une calcination à 900 °C de l'oxalate de thorium hydraté sous atmosphère inerte en mesurant une quantité de carbone libérée dans les gaz inférieure à la valeur attendue (- 7 %). Par la suite, ces auteurs ont imposé un traitement thermique sous air au produit obtenu sous inerte ; ils ont constaté un dégagement de CO et CO₂ supplémentaire correspondant aux 7 % de carbone manquants. L'explication proposée à ces phénomènes

se base sur la formation de carbone élémentaire par la dismutation du CO (équilibre de Boudouard) lors de la calcination sous inerte ; puis, lors du traitement sous air, ce carbone serait oxydé par l'atmosphère de calcination produisant du CO et CO₂.

Cette hypothèse de dismutation du monoxyde de carbone est confirmée par Gabelica et al. en 1976^[44]. En combinant plusieurs techniques comme la thermogravimétrie et la spectrométrie de masse, les auteurs étudient le chemin de décomposition sous vide de l'oxalate de thorium hydraté. Ils concluent à la possible rétention de CO à la surface du résidu solide et à l'apparition de réactions parasites, telle que la dismutation du CO, potentiellement catalysées par la phase oxyde.

Des études plus récentes, notamment au CEA, ont aussi confirmé cette hypothèse sur des oxalates d'actinides et de lanthanides. Vigier^[2] confirme la formation de carbone résiduel par une dismutation partielle du CO libéré lors de la décomposition de l'oxalate simple de Pu sous argon. En effet, les résultats expérimentaux montrent un rapport CO₂/CO mesuré supérieur à celui attendu. La quantité de carbone résiduel dans l'oxyde est estimée à 1 % massique (soit environ 20-25 % molaire). Cependant, une calcination sous air aboutit à des taux de carbone négligeables, l'oxydation du CO par l'oxygène de l'air empêchant sa dismutation. De Almeida^[1] obtient les mêmes résultats lors de ses travaux de thèse mais cette fois-ci sur l'oxalate simple de Ce ainsi que sur l'oxalate mixte U-Ce (Figure 14). L'auteur conclut que dans un premier temps le CO provenant de la décomposition des groupements oxalates va se dismuter en entraînant la formation de carbone élémentaire à partir de 350 °C, la poudre devient de plus en plus foncée montrant ainsi un dépôt de carbone supplémentaire. Dans un second temps, autour de 600 °C, l'équilibre de Boudouard serait inversé ; le CO₂ pourrait donc gazéifier le carbone élémentaire entraînant une possible diminution du taux de carbone résiduel en fin de calcination.

La teneur en carbone résiduel en fin de calcination semble dépendre du caractère oxydant ou non de l'atmosphère de calcination imposée (taux de carbone non négligeable lors d'une calcination sous vide ou sous inerte). Cependant, il ne faut pas négliger une possible modification locale de la composition de l'atmosphère à proximité de la poudre qui peut être générée par un balayage insuffisant et/ou une hauteur de lit de poudre importante, ce qui pourrait engendrer des anomalies en taux de carbone résiduel.

a)	Composé analysé	Teneur en carbone massique	Teneur massique attendue	Teneur molaire de carbone résiduel
	$Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ à 20°C	10,2 %	9,94 %	/
	$Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ à 70°C	10,0 %	9,94 %	/
	$Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 1H_2O$ à 190°C	12,9 %	12,8 %	/
	$Ce_2(C_2O_4)_3$ à 350°C	13,4 %	13,2 %	/
	$Ce_2O_2CO_3 + C$ à 470°C	6,7 %	3,2 %	1,08
	$CeO_2 + \varepsilon Ce_2O_2CO_3 + C$ à 650°C	2,5 %	ε	0,36
	CeO_2 à 1000°C, 2°C/min	1,57 %	0 %	0,23
	CeO_2 à 1000°C, 5°C/min	1,46 %	0 %	0,21
	CeO_2 à 1000°C, 10°C/min	1,37 %	0 %	0,20
	CeO_2 à 1000°C, 10°C/min, gros volume	1,03 %	0 %	0,15

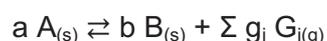
b)	Atmosphère	Température (°C)	Teneur en carbone massique mesurée	Teneur massique attendue
	Air	110	9,6 %	11,9 %
		150	10,0 %	13,4 %
		235	10,1 %	12,6 %
		325	6,7 %	N.D.
		390	1,5 %	3,6 %
		530	0,4 %	ε
		700	0,2 %	ε
		1000	< 0,1 %	0 %
	Argon	110	10,2 %	11,9 %
		150	9,7 %	13,4 %
		240	9,0 %	12,6 %
		365	8,0 %	N.D.
		455	4,7 %	3,6 %
		755	1,0 %	ε
		1000	0,5 %	0 %

Figure 14 : Tableaux récapitulatifs sur l'évolution de la teneur en carbone lors de la calcination d'oxalates^[1] – (a) Oxalate simple Ce sous argon – (b) Oxalate mixte U-Ce sous air et sous argon.

I.5. MODELISATION MORPHOLOGIQUE ET CINETIQUE

L'évolution morphologique et texturale des poudres est fortement liée aux différentes réactions chimiques qu'elles subissent. En effet, ces transformations provoquent la germination et la croissance des nouvelles phases, ainsi que la production d'espèces gazeuses, ce qui peut modifier plus ou moins profondément la texture du matériau. Ces différentes réactions ayant lieu au cours d'une décomposition thermique peuvent se décrire par une étude cinétique permettant d'obtenir des lois de vitesse en fonction du temps et des différentes variables physico-chimiques du système.

L'intérêt est porté ici sur les systèmes hétérogènes, à savoir les réactions de décomposition se déroulant au cours de la calcination des oxalates telles que :



De nombreux auteurs ont étudié la modélisation cinétique des réactions de décomposition des solides, souvent à travers le « triplet cinétique » : k_0 (facteur pré exponentiel), E_a (énergie d'activation) et une fonction du degré d'avancement de la réaction $f(\alpha)$ qui dépend du type de mécanisme de la transformation chimique ; voir équation (E 1).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \cdot e^{-E_a/R \cdot T} \cdot f(\alpha) \quad (\text{E 1})$$

Cependant, les méthodes et les résultats publiés ne donnent souvent qu'une caractérisation mathématique des phénomènes non représentative de la réalité physique. En effet, la loi d'Arrhenius est souvent utilisée alors qu'elle reste une hypothèse assez restrictive et pas toujours vérifiée expérimentalement. Par exemple, dans le cas des réactions hétérogènes (décompositions ou réactions solide-gaz), le mécanisme réactionnel comprend des phénomènes d'absorption et/ou désorption de gaz. Suivant l'étape élémentaire limitant la réaction, les équilibres des espèces adsorbées avec les phases gaz (souvent caractérisés par l'isotherme de Langmuir) vont entrer en jeu dans l'équation de la vitesse globale de réaction. Dans ce cas, bien que les constantes des vitesses des étapes élémentaires suivent la loi d'Arrhenius, $d\alpha/dt$ est proportionnelle à un terme dépendant non seulement de la température mais aussi des pressions partielles des gaz.

De plus, la vitesse est souvent exprimée en fonction d'une loi $f(\alpha)$, ce qui n'est vrai que pour des cas limites de germination ou de croissance instantanée, ou encore dans le cas d'une germination en volume (lois d'Avrami)^[45-48]. Dans le cas où il y a une compétition entre le processus de germination (qui ne peut avoir lieu qu'en surface pour des réactions solide-gaz) et le processus de croissance, la vitesse de réaction dépend du passé subi ; elle ne peut plus s'exprimer en fonction de α mais en fonction du temps seulement.

En ce qui concerne les décompositions thermiques des oxalates, de nombreux travaux ont été réalisés sur la modélisation cinétique des composés oxaliques simples. Les travaux sur les oxalates mixtes sont beaucoup plus rares du fait de la complexité et de la difficulté de la détermination des chemins réactionnels de décomposition de ce type de composé.

De Almeida^[1] lors de sa thèse a fait une analyse bibliographique assez complète sur les modèles existant dans la littérature pour décrire la cinétique de décomposition oxalique sur

les composés d'actinides et de lanthanides. La plupart des modèles se basent sur un « triplet cinétique » et ont été déterminés par des méthodes très diverses amenant souvent à des résultats difficiles à comparer. L'auteur a choisi des conditions non isothermes ainsi qu'une approche différentielle pour définir des modèles cinétiques pour la décomposition des oxalates mixtes U-Pu et U-Ce. Un premier modèle global est alors proposé se basant sur une loi d'Arrhenius pour la dépendance en température et une loi de germination-croissance de type Avrami-Erofeev (lois nommées An). Bien que ce modèle s'approche des données expérimentales présentées, il n'est qu'une image mathématique du système sans vraiment de signification physico-chimique. En effet, les lois An supposent une germination en volume alors que dans les cas des décompositions l'apparition des germes se fait plus généralement en surface des particules. De plus, la recherche de modèle est effectuée sur l'ensemble du processus de décomposition thermique (calcination complète entre l'oxalate hydraté et le produit oxyde obtenu), or celui-ci est composé d'un chemin réactionnel en plusieurs réactions successives qui mériteraient une modélisation individualisée pour être plus représentatif de la réalité. Cependant, cette première esquisse de modèle avait pour principal but de comparer les systèmes U-Pu et U-Ce afin de vérifier le caractère simulant du premier système par le second pour des essais technologiques. Il est donc nécessaire d'approfondir la modélisation cinétique de la décomposition des systèmes mixtes afin d'obtenir des résultats représentatifs de la réalité physique.

Afin de modéliser les réactions de décomposition de l'oxalate mixte U-Ce, l'intérêt sera porté sur une étude de cinétique hétérogène basée sur la germination superficielle et la croissance des nouvelles phases selon l'approche développée à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne (EMSE)^[48-52]. Dans le cas où il existe une étape qui contrôle la vitesse de croissance, cette approche permet d'obtenir l'expression de la vitesse de la réaction globale (E 2) comme un produit de deux fonctions à variables séparées. La première représente la réactivité surfacique de croissance et dépend des variables thermodynamiques (pressions partielles, température). La deuxième décrit les variations de la vitesse au cours du temps et dépend d'autres variables telles que la géométrie du système.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \Phi(T, p_i, \dots) \cdot S_m(t) \quad (\text{E } 2)$$

Ce type de modélisation consiste tout d'abord à déterminer un modèle de transformation (Figure 15), permettant d'obtenir la fonction d'espace $S_m = f(t)$, basé sur certaines caractéristiques du système:

- cinétiques : forme des courbes cinétiques expérimentales, compétition germination-croissance ou cas limite, localisation de l'étape limitante,
- morphologiques : géométrie des grains, isotropie de la croissance, sens de développement de la nouvelle phase (Figure 16).

Grain shape		Spherical grains	Cylindrical grains	Platelike grains
Instantaneous growth		(F_1)	(F_1)	(F_1)
Instantaneous nucleation	Inward development	Internal interface (R_3) External interface (S_3) Diffusion (D_4)	Internal interface (R_2) External interface (S_2) Diffusion (D_2)	Internal interface (R_1) External interface (S_1) Diffusion (D_1)
	Outward development	Internal interface (R_{3out}) External interface (S_{3out}) Diffusion (D_{3out})	Internal interface (R_{2out}) External interface (S_{2out}) Diffusion (D_{2out})	Internal interface (R_{1out}) External interface (S_{1out}) Diffusion (D_{1out})
Nucleation and anisotropic growth	Inward development	Internal interface External interface Diffusion	Internal interface External interface Diffusion	Internal interface External interface Diffusion
	Outward development	Internal interface External interface Diffusion	Internal interface External interface Diffusion	Internal interface External interface Diffusion
Nucleation and isotropic growth	Inward development	Internal interface	Internal interface	Internal interface

Figure 15 : Modèles cinétiques de transformation connus à ce jour^[49].

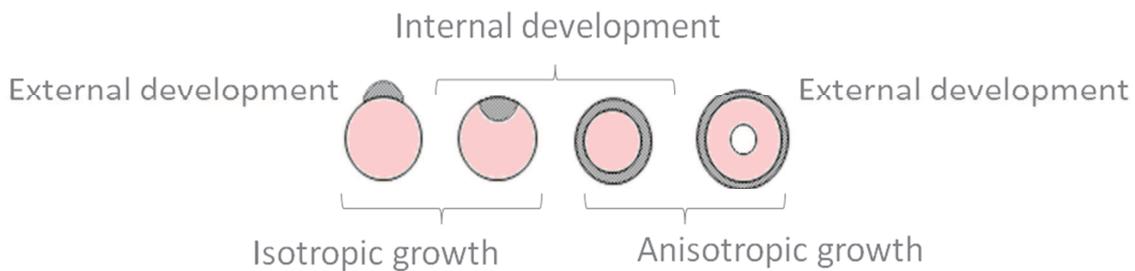


Figure 16 : Schéma de différents modèles de transformation – (rose) précurseur – (gris) produit – (blanc) vide.

Puis, un modèle physico-chimique peut être déterminé grâce à l'écriture du mécanisme réactionnel et des lois de vitesse établies en fonction de la température et des pressions partielles des gaz. L'étape limitante du processus de croissance est identifiée en comparant les équations de vitesse théoriques aux données expérimentales. Ceci permet l'obtention de l'expression de la réactivité surfacique de croissance $\Phi = f(T, p_i)$ citée dans l'équation (E 2).

Il faut noter que certaines hypothèses de modélisation peuvent être vérifiées et validées par des tests expérimentaux^[45-47], comme par exemple la pseudo-stationnarité, la séparation des variables dans l'expression de la vitesse en deux fonctions distinctes Φ et S_m , ou encore l'existence d'un régime en cas limite de germination ou croissance instantanée. La vérification et validation de ces hypothèses permettent d'affiner, voire simplifier, la détermination des équations du modèle.

Cette modélisation s'effectuant à l'échelle d'une population de grains denses, la question de l'extrapolation à plus grande échelle, comme l'agglomérat ou le tas de grains est nécessaire en combinant les modèles de cinétique hétérogène déterminés à l'échelle des grains avec les équations différentielles de transfert de masse et de chaleur. Ce couplage permet d'obtenir la modélisation cinétique des réactions dans un milieu granulaire où il peut y avoir des gradients de température et/ou de pressions partielles de gaz réactifs et/ou produits.

I.6. ORIENTATIONS D'ETUDES ET DEMARCHE EXPERIMENTALE

L'ensemble des données bibliographiques présentées dans les paragraphes précédents montre que malgré l'étendue des travaux menés sur les oxalates simples, les études sur les oxalates mixtes sont rares. Même si les travaux sur les chemins réactionnels de décomposition et leur cinétique associée sont de plus en plus nombreux ces dernières années, certains phénomènes restent à approfondir, notamment les évolutions de la surface spécifique et du taux de carbone des poudres, deux caractéristiques de grand intérêt pour la suite du procédé de mise en forme des poudres en pastilles combustibles. L'ensemble de cette étude est réalisée sous atmosphère inerte, ici l'azote, afin d'éviter toute éventuelle formation de produit secondaire indésirable, comme l' U_3O_8 de démixtion.

La démarche d'étude choisie pour ces travaux de thèse est donc ciblée sur deux principaux axes détaillés ci-dessous :

- l'étude expérimentale de l'évolution des caractéristiques de poudres, particulièrement la surface spécifique et le taux de carbone, lors de la calcination des oxalates mixtes U-Ce sous atmosphère inerte,
- l'étude expérimentale et la modélisation cinétiques des étapes réactionnelles influençant le plus les caractéristiques d'intérêt des poudres calcinées.

Tout d'abord, avant toute manipulation, la matière première destinée à ces études est caractérisée. Issue d'essais semi-pilotes, il est nécessaire d'examiner son homogénéité en termes de composition et caractéristiques physico-chimiques. Puis, son comportement en température est vérifié afin de valider son chemin réactionnel de décomposition et la formation de la phase oxyde visée. Il faut se sensibiliser à la présence d'eau qui peut être variable d'un échantillon à un autre, notamment du fait des différentes conditions de stockage. L'intérêt de cette étude se porte donc plus en détails sur les étapes de décomposition après déshydratation ($T > 120$ °C).

Une fois la matière première caractérisée, une étude expérimentale sur l'évolution des caractéristiques des poudres lors de la calcination est menée. Pour cela, la première série d'essais expérimentaux consiste à séparer les étapes réactionnelles de décomposition de l'oxalate et à isoler chaque intermédiaire réactionnel afin de le caractériser, notamment en termes de morphologie, surface spécifique et taux de carbone. La synthèse des intermédiaires réactionnels est effectuée par des calcinations en rampe suivies d'un palier isotherme afin d'assurer la transformation totale de la poudre et donc la stabilisation de l'intermédiaire visé. Cette étude expérimentale permet donc d'identifier les transformations lors de la décomposition thermique des oxalates affectant le plus les caractéristiques d'intérêt du produit final, afin de cibler la modélisation et une étude détaillée sur ces étapes réactionnelles. Afin de répondre à ces objectifs, les calcinations sont suivies par thermogravimétrie ; puis les diverses poudres obtenues sont caractérisées par des nombreuses techniques telles que : DRX, MEB, MET, BET ou analyseur C-S.

A partir des résultats de la première série d'essais présentée ci-dessus, l'étude cinétique des étapes réactionnelles d'intérêt peut être envisagée afin de déterminer et valider un modèle adéquat aux transformations identifiées. Comme présenté au § 1.5, la modélisation envisagée se base sur la méthode de cinétique hétérogène de l'Ecole des Mines de Saint

Etienne. L'obtention des données cinétiques expérimentales destinées à la recherche de modèles, ainsi que la validation de certaines hypothèses, repose encore une fois sur des techniques thermogravimétriques et des analyses du solide. Cette étude cinétique s'appuie sur une approche isotherme et isobare ; la recherche des modèles se base donc sur des essais expérimentaux à température et pressions partielles des gaz constantes. Il faut noter que l'influence des pressions partielles des gaz ne sera pas abordée, toutes les expériences étant faites avec un débit de balayage d'azote important pour s'assurer que les variations des pressions partielles restent négligeables au plus proche de la poudre.

L'ensemble de cette démarche devra contribuer à une meilleure connaissance des phénomènes affectant les caractéristiques des poudres, notamment la morphologie, la surface spécifique et le taux de carbone, lors de la calcination des oxalates mixtes U-Ce en oxydes mixtes sous atmosphère inerte. En effet, il est nécessaire de mieux connaître, voire contrôler, l'évolution des caractéristiques des poudres lors du traitement thermique produisant les oxydes puisqu'elles constituent des données spécifiques pour les étapes de frittage et mise en forme en pastille de combustible.

Chapitre II

Etude expérimentale sur l'évolution des caractéristiques des poudres

Chapitre II : Etude expérimentale sur l'évolution des caractéristiques des poudres

II.1. PRECURSEUR OXALIQUE ET CALCINATION EN OXYDE

La manipulation de certains actinides, tel que le Pu, n'étant pas aisée, la matière première destinée pour cette étude R&D est un oxalate mixte U-Ce simulant des oxalates d'actinides U-Pu. Cette poudre a été préparée sur le site d'AREVA NC de Bessines pendant des essais de précipitation à échelle semi-pilote en REV (Réacteur à Effet Vortex). Les conditions opératoires utilisées ont été fixées afin d'obtenir une structure oxalique de stœchiométrie métallique à 55 % d'uranium et 45 % de cérium, stœchiométrie proche de celle visée pour les oxalates U-Pu.

L'oxalate mixte reçu se présentant sous forme de poudre et/ou « croquettes » conditionnées dans des sacs d'environ 1 kg chacun (Figure 17), il est nécessaire d'effectuer une caractérisation complète afin de s'assurer de la nature et de l'homogénéité du produit. Les différentes techniques d'analyse utilisées ainsi que les résultats obtenus sont détaillés ci-après. Il faut noter qu'un broyage manuel sur mortier est effectué sur les « croquettes » afin d'obtenir une poudre homogène et faciliter toute manipulation ultérieure.

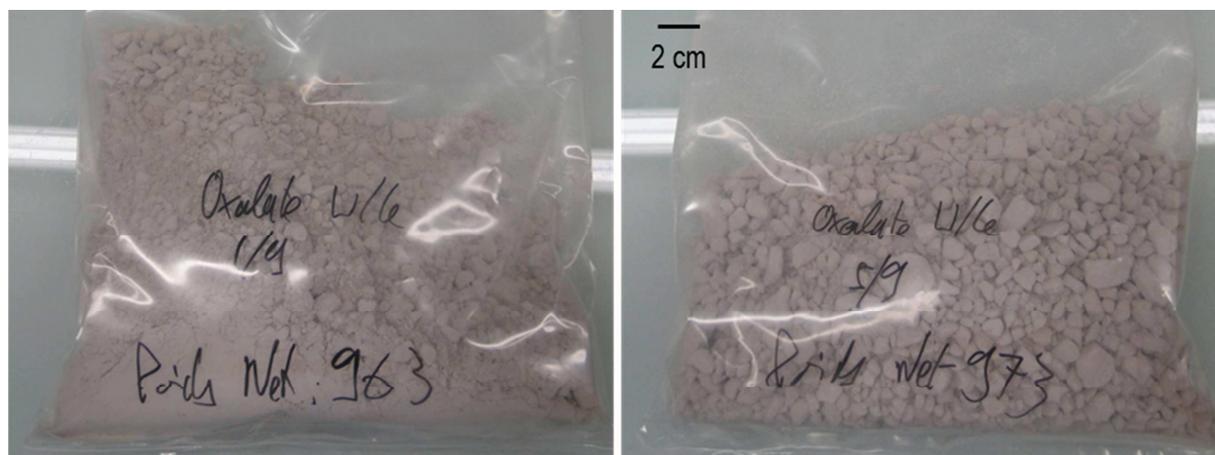


Figure 17 : Photos à réception des poches d'oxalate mixte U-Ce.

Remarque : dans toute la suite de l'étude, la dénomination d'oxalate « semi-pilote » sera utilisée pour cette matière première.

II.1.1. Analyses chimiques et structurales

Afin de vérifier et de déterminer la structure chimique et cristalline des oxalates mixtes U-Ce à étudier, les analyses suivantes sont menées :

- ICP-AES (*ICP atomic emission spectrometry*) et ICP-MS (*ICP mass spectrometry*) pour le dosage d'U et de Ce, ainsi que des éventuelles impuretés telles que Th, Ca, Li, Fe, Na, K et S,
- spectrométrie IR afin de vérifier la présence des groupes fonctionnels : eau, ion oxalate et ion hydrazinium,
- analyse C-S pour quantifier le taux de carbone,
- DRX afin d'identifier la structure cristalline.

II.1.1.a) Spectrométrie par torche plasma (ICP)

Les analyses en spectrométrie par torche plasma sont menées au sein du Laboratoire de Métallographie et d'Analyse Chimique (LMAC) du CEA Marcoule. Les équipements utilisés sont un ICP-AES Optima 7300DV de Perkin Elmer et un ICP-MS ICAPQ de Thermo Scientific qui permettent l'identification et le dosage de la quasi-totalité des éléments chimiques. Ces techniques sont basées sur le couplage d'une torche plasma générant des ions et des photons avec un détecteur. Dans le cas de l'ICP-AES, l'appareil est équipé d'un détecteur optique dont le rôle est de quantifier l'énergie émise par les éléments lors de leur passage d'un état excité à l'état stable. Alors que dans le cas de l'ICP-MS, le détecteur est un spectromètre de masse permettant la séparation des éléments en fonction du rapport masse sur charge.

La préparation des échantillons (d'environ 5 g) consiste en une mise en solution dans l'acide nitrique dilué. Les solutions obtenues sont ensuite diluées et dosées en ICP-AES et ICP-MS suivant les éléments à analyser. Deux prélèvements par échantillon sont traités, puis une moyenne est effectuée sur les valeurs obtenues. Les résultats acquis pour deux échantillons d'oxalate mixte U-Ce issus de lots différents sont présentés dans le Tableau 4, l'incertitude de mesure est estimée à 10 %.

Le dosage des différents éléments est identique pour les deux échantillons, ce qui témoigne d'une certaine homogénéité dans les différents lots d'oxalates reçus. L'ensemble des impuretés testées (Th, Na, K, Ca, Li, Fe, S) sont en dessous de la limite de quantification dans les conditions opératoires utilisées ; celles-ci sont donc considérées comme négligeables et les poudres d'oxalates comme pures. Les échantillons possèdent 26,9 % massique d'uranium et 12,4 % massique de cérium. Ces valeurs sont en accord avec le taux d'uranium annoncé par AREVA NC Bessines qui est de 27 % massique et qui correspondrait à la stœchiométrie visée en cations métalliques de 55 % atomique d'U et 45 % atomique de Ce.

Tableau 4 : Résultats des analyses ICP – Dosage U, Ce (en % massique) et impuretés.

Echantillon	U	Ce	Th	Ca	Li	Fe	Na	K	S
1	26,9 %	12,4 %	< 2 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	< 5 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)					< 10 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
2	26,9 %	12,4 %							

II.1.1.b) Spectrométrie infrarouge

Une fois les principaux éléments métalliques (U et Ce) identifiés et dosés, il est nécessaire de regarder de plus près la nature de la poudre et donc d'identifier les différents groupements fonctionnels, tels que l'ion oxalate et l'ion hydrazinium.

Le principe de la mesure par spectrométrie infrarouge est d'exploiter l'interaction entre la lumière et la matière permettant d'obtenir les caractéristiques chimiques de l'échantillon. Dans la gamme infrarouge, les niveaux vibrationnels des liaisons atomiques sont sondés pour identifier principalement les groupements chimiques constituant la matière analysée. En effet, la spectrométrie IR exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques de vibration. Celles-ci peuvent être corrélées à la force de liaison et aux masses atomiques de terminaison, et donc associées à une liaison chimique particulière qui permet de déterminer la présence d'un certain groupement fonctionnel.

Les analyses sont effectuées à l'ICSM (Institut de Chimie Séparative de Marcoule) grâce à un appareil Perkin-Elmer, modèle IR-FT 100 (spectromètre à Transformée de Fourier). Il est équipé d'un module ATR (*Réflexion Totale Atténuée*) qui facilite les mesures sur des poudres en évitant toute préparation et mise en forme particulière de l'échantillon. Lors d'une expérience, la poudre est directement déposée sur la surface d'un cristal (appelé guide d'onde) dont l'indice de réfraction est choisi à angle d'incidence fixe pour se placer dans une configuration où la réflexion est totale. Grâce à un « piston », une pression est exercée sur l'échantillon pour avoir un bon contact optique.

La Figure 18 montre les spectres IR en transmittance obtenus pour deux échantillons (d'environ 10 mg) des poudres d'oxalate mixte U-Ce issus de différents lots (comme pour les analyses ICP).

Tout d'abord, il faut noter que les bandes autour de $2600\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ correspondent à une erreur due à l'appareillage (zone grisée sur la Figure 18). En effet, celles-ci étaient aussi observées lors de la mesure de blancs après le passage du premier échantillon ; elles peuvent être expliquées par un léger décalage de l'axe du « piston » du module ATR qui vient compresser l'échantillon.

Ensuite, une large bande entre $3600\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ est observée, celle-ci correspond à la présence d'eau^[53]; ce qui confirme que les oxalates sont bien hydratés. Puis, six raies caractéristiques des ions oxalates sont identifiées^[53], à savoir : $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ à 1610 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$ à 1460 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{CO}) + \nu(\text{CC})$ à 1350 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{CO}) + \delta(\text{OCO})$ à 1300 cm^{-1} , $\delta(\text{OCO}) + \nu(\text{MO})$ à 790 cm^{-1} et $\delta(\text{OCO})$ à 470 cm^{-1} .

Enfin, deux raies caractéristiques de l'ion hydrazinium sont observées^[54, 55] : une large à 1100 cm^{-1} et l'autre fine à 930 cm^{-1} , qui correspondent aux vibrations $\delta(\text{HNH})$ et $\nu(\text{NN})$ respectivement.

Pour conclure, les spectres des différents échantillons sont semblables quel que soit le lot d'origine. De plus, les groupements d'intérêt, ion oxalate et ion hydrazinium, ont bien été identifiés par la présence de certaines de leurs raies de vibrations. Aucune raie suspecte n'a été détectée, hormis celles dues à une erreur de l'appareil.

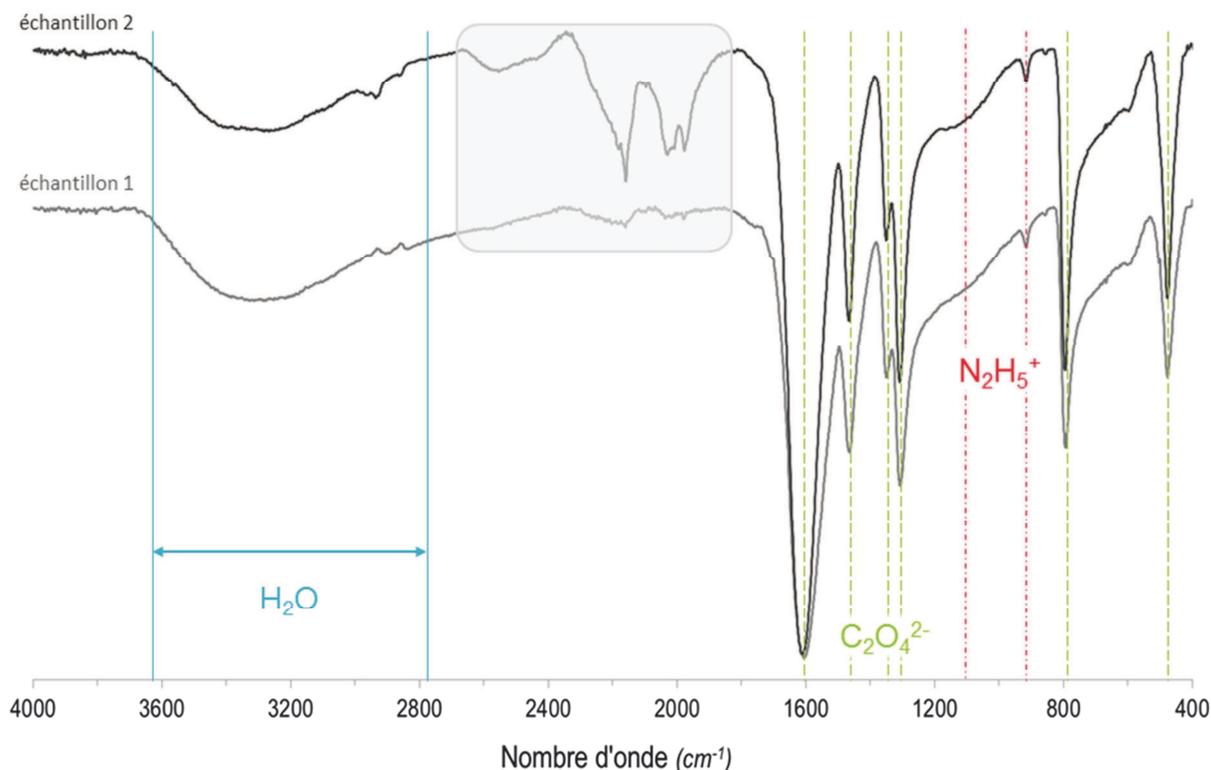


Figure 18 : Spectres infrarouge en transmittance – (bleu) groupement d'eau, (vert) groupements oxalates, (rouge) groupements hydrazinium, (zone grisée) bandes liées à une erreur d'appareillage.

II.1.1.c) Taux de carbone

Toujours sur deux échantillons d'oxalate mixte U-Ce issus de lots différents, le taux de carbone est mesuré dans un analyseur carbone-soufre de marque Horiba EMIA-320V au laboratoire Nuclab à Marcoule. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 5, ils présentent une incertitude relative de 20 % liée à la faible masse d'échantillon qui a pu être analysée (de l'ordre de la centaine de milligrammes). Ces résultats permettent une quantification des groupements carbonés, c'est-à-dire des ions oxalates, dans les poudres utilisées afin de vérifier et confirmer leur composition chimique.

Tableau 5 : Résultats des analyses du taux de carbone.

Echantillon	T_c (% massique)	
1	9 %	± 1,8 %
2	11 %	± 2,2 %

II.1.1.d) Diffraction des rayons X

Le diagramme de diffraction des rayons X d'une poudre constitue une sorte d'empreinte digitale de l'espèce ou des espèces cristallines qui la constituent. En effet, grâce à la loi de Bragg qui met en relation la longueur d'onde des rayons X, l'angle d'incidence du faisceau (qui est égale à celui du faisceau réfracté) et la distance interplanaire caractéristique de chaque cristal, les phases cristallines présentes dans l'échantillon peuvent être identifiées.

L'appareil utilisé, appartenant au LMAC, est un diffractomètre Bruker D8 Advance, équipé d'un canon à rayons X qui délivre une raie $K\alpha$ du Cuivre à 1,54 Å de longueur d'onde. En ce qui concerne la préparation des échantillons (d'environ 10 mg), après un broyage manuel, la poudre est dispersée dans l'éthanol. La solution est ensuite déposée dans un porte échantillon miroir et, après séchage, l'ensemble est placé dans la chambre du diffractomètre.

La Figure 19 présente les diffractogrammes RX obtenus pour deux échantillons d'oxalate mixte issus toujours de deux différents lots. Pour comparaison, les diffractogrammes sont superposés avec celui d'un oxalate mixte de référence précipité en REV (Réacteur Effet Vortex) de laboratoire au LGCI (Laboratoire de Génie Civil et d'Instrumentation) de Marcoule.

Cette superposition montre une bonne corrélation entre les différents échantillons. Par identification des pics^[56], les oxalates semi-pilotes de Bessines possèdent une seule et même structure cristalline, à savoir une structure hexagonale. Cette structure cristalline correspond à la formule type : $(Cat^+)_{2+x}An^{IV}_{2-x}Ln^{III}_x(C_2O_4)_5.nH_2O$, U et Ce occupent le même site cristallographique, le déficit de charge étant compensé par les cations $N_2H_5^+$ et H_3O^+ (voir § 1.2.1).

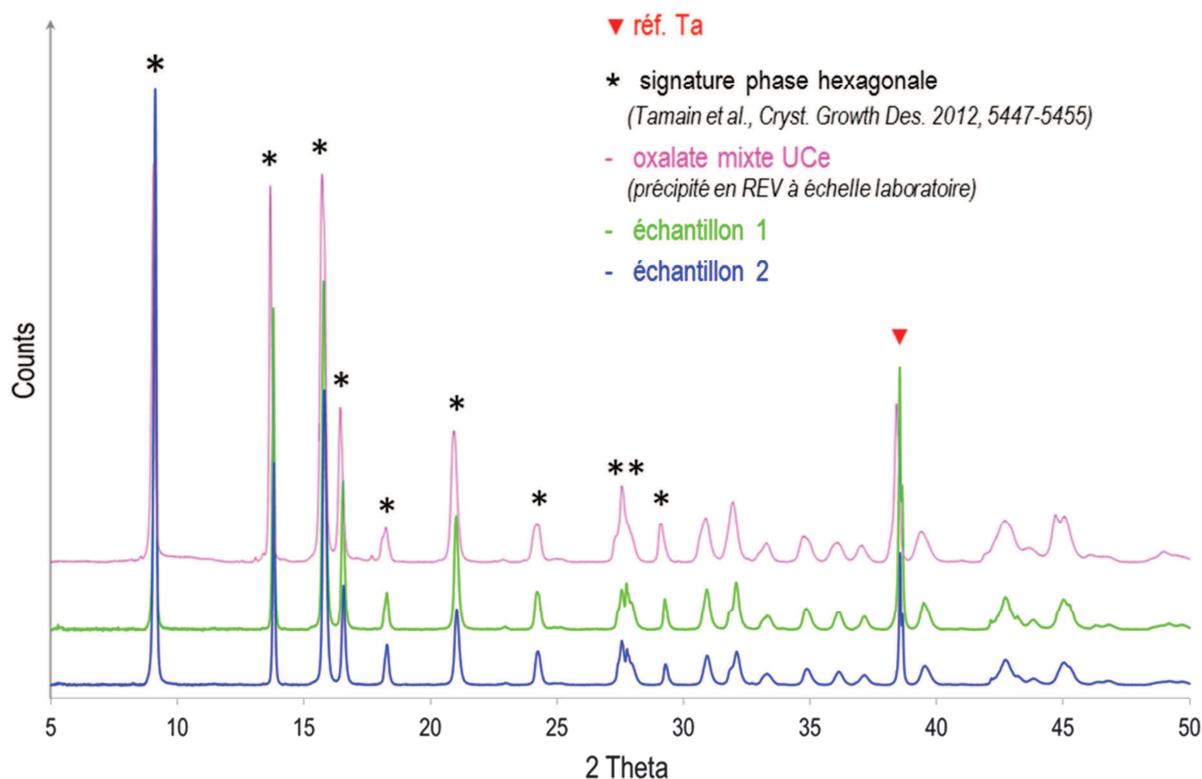


Figure 19 : Diffractogrammes RX.

II.1.2. Caractérisations morphologiques et texturales

Pour compléter la caractérisation chimique et structurale des poudres d'oxalates, des analyses morphologiques et texturales sont menées. En effet, certaines propriétés de la poudre d'oxyde en fin de calcination, comme la forme des grains ou la surface spécifique, sont importantes pour la suite du procédé de fabrication des pastilles combustibles. Or, d'après les études bibliographiques (voir § 1.4.1), la décomposition thermique des précurseurs oxaliques est une transformation pseudo-morphique. Il est donc nécessaire de bien connaître la morphologie et la texture des poudres oxalates à étudier puisque celle-ci conditionnera celle des oxydes calcinés.

II.1.2.a) Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage se base sur le principe des interactions électrons-matière et permet d'avoir des informations en image sur la surface d'un échantillon. En effet, les observations MEB consistent à balayer la surface d'un échantillon avec des électrons qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces dernières vont ensuite être analysées par des détecteurs qui pourront reconstruire une image de haute résolution de la surface de l'échantillon. Cette technique permet donc de visualiser la morphologie des particules de la poudre observée.

Les observations MEB sont réalisées au LMAC sur un microscope électronique Carl Zeiss Supra 55 à effet de champ, qui comporte 3 détecteurs : un détecteur d'électrons secondaires, un détecteur d'électrons rétrodiffusés et un détecteur InLens. En ce qui concerne la préparation des échantillons (d'environ 10 mg), celle-ci est très proche de celle de la DRX. Après un broyage manuel, la poudre est dispersée dans l'éthanol, puis déposée dans un porte échantillon en aluminium. Avant analyse, les échantillons sont métallisés à l'or afin d'améliorer leur conductivité.

Les images MEB obtenues à différents grossissements pour les poudres d'oxalate mixte provenant de différents lots sont présentées à la Figure 20. La morphologie observée pour l'ensemble des échantillons est cylindrique à faciès hexagonal, ce qui caractérise et confirme la structure hexagonale déterminée par DRX (§ II.1.1.d). La taille des grains cylindriques est micrométrique, leur diamètre se situe autour de 1 μm et leur longueur semble varier entre quelques μm et la dizaine de μm . Les différents échantillons présentent une bonne homogénéité du point de vue morphologique ; en effet, aucune phase suspecte non cylindrique n'est observée.

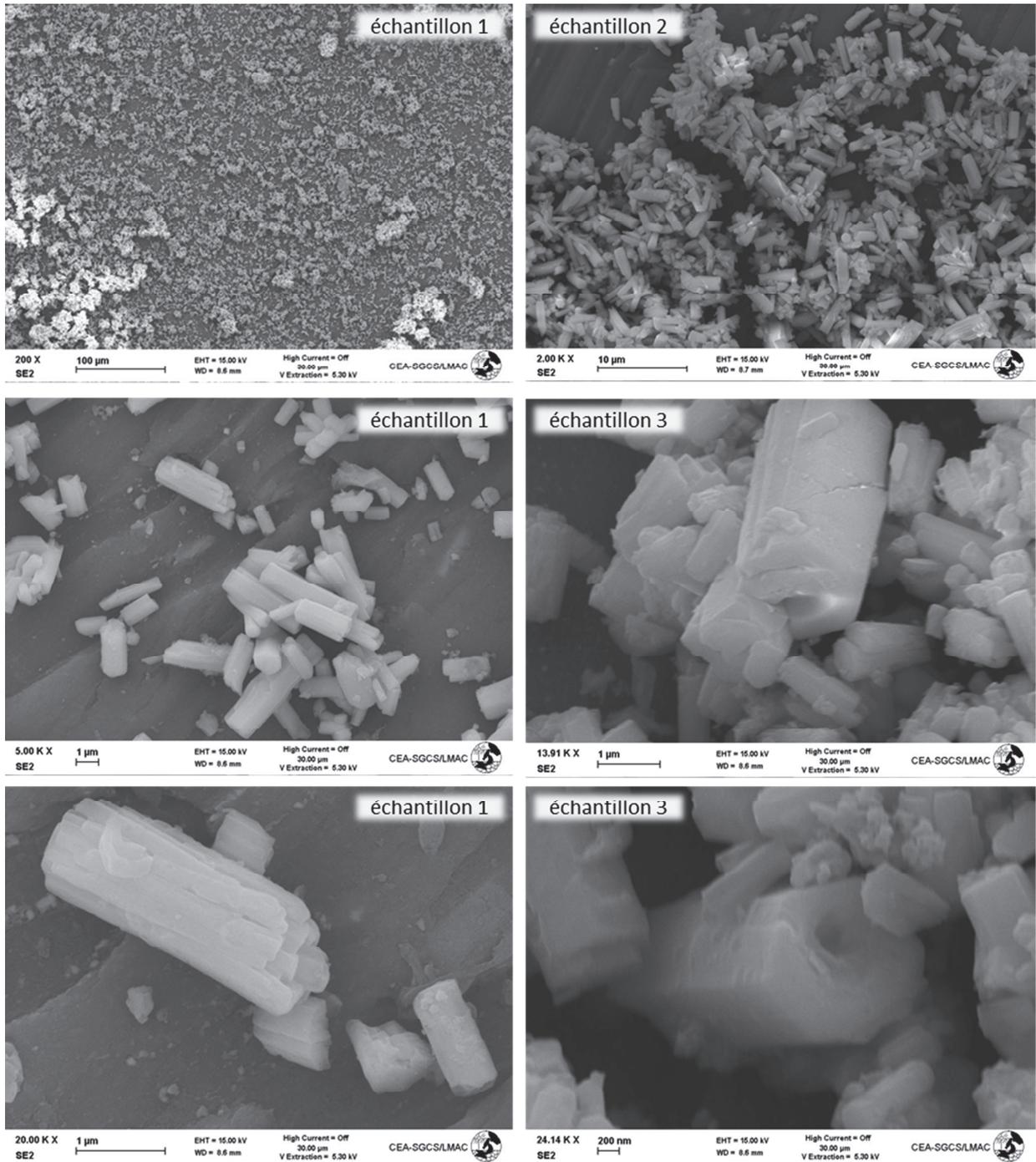


Figure 20 : Observations par MEB des poudres d'oxalate mixte.

II.1.2.b) Granulométrie laser

La granulométrie laser se base sur le phénomène de diffraction se produisant lorsqu'une particule d'indice optique différent de celui du milieu environnant rencontre un faisceau de lumière d'une longueur d'onde donnée. Il en résulte une modification de la trajectoire du faisceau avec un angle de diffraction spécifique qui peut être lié au diamètre de la particule par la théorie de Mie ou l'approximation de Fraunhofer. Ainsi, cette technique permet de mesurer le diamètre équivalent en volume sur une gamme de taille allant de 0,4 à 3500 µm. Cette méthode possède une limite principale qui est la non prise en compte de la morphologie des particules, généralement elles sont toutes supposées sphériques.

Le granulomètre laser utilisé est un Beckman Coulter par voie liquide appartenant au LGCI, doté d'une petite cellule d'analyse agitée où l'échantillon est introduit. Avant analyse, les échantillons de poudre sont mis en suspension dans une solution agitée d'éthanol. Pour réaliser une analyse, une petite quantité de la solution d'échantillon en suspension est prélevée à l'aide d'une micropipette ; ensuite, quelques gouttes sont immédiatement introduites dans la cellule d'analyse déjà sous éthanol. Il faut noter la difficulté à mettre en suspension les particules des poudres oxaliques. En effet, dès l'arrêt de l'agitation, celles-ci décanent immédiatement, ce qui peut provoquer une forte variabilité des prélèvements et par conséquent des résultats d'analyse. Il a même été constaté une décantation dans les embouts de micropipette utilisés lors des prélèvements pour l'introduction de l'échantillon dans l'analyseur. Pour chaque échantillon d'oxalate préparé, deux prélèvements distincts ont été analysés (run 1 et run 2) ; puis, chaque prélèvement a été analysé 3 fois à la suite dans la cellule d'analyse.

Le Tableau 6, ainsi que la Figure 21, montrent les résultats obtenus pour chaque échantillon et chaque prélèvement. Il est difficile de dresser une conclusion sur les distributions obtenues, non seulement du fait de la variabilité des mesures liée au mode opératoire, mais aussi à cause d'une éventuelle agglomération des grains cylindriques en amas de plus grande taille. En effet, avant manipulation, un broyage manuel très léger est effectué sur les poudres d'oxalates. Il est donc possible que la poudre ne soit pas bien divisée en grains cylindriques distincts mais plutôt agglomérée en amas comprenant plusieurs grains, comme le montrent les clichés MEB à faible grossissement de la Figure 20 ; d'autant plus que cette poudre contient un certain taux d'humidité (estimé autour de 10-15 %) favorisant peut être l'agglomération. La mesure granulométrique peut donc être faussée par la détection des agglomérats en même temps que les grains donnant ainsi un diamètre équivalent moyen plus important que prévu.

Tableau 6 : Diamètres particuliers (en µm) des distributions granulométriques des oxalates mixtes semi-pilotes.

Echantillon	run	d_{moyen}	$\langle d_{\text{moyen}} \rangle$	d_{50}	$\langle d_{50} \rangle$
1	1	12,7	11,8	8,3	8,1
	2	10,9		7,9	
2	1	13,7	11,6	9,4	8,1
	2	9,4		6,8	

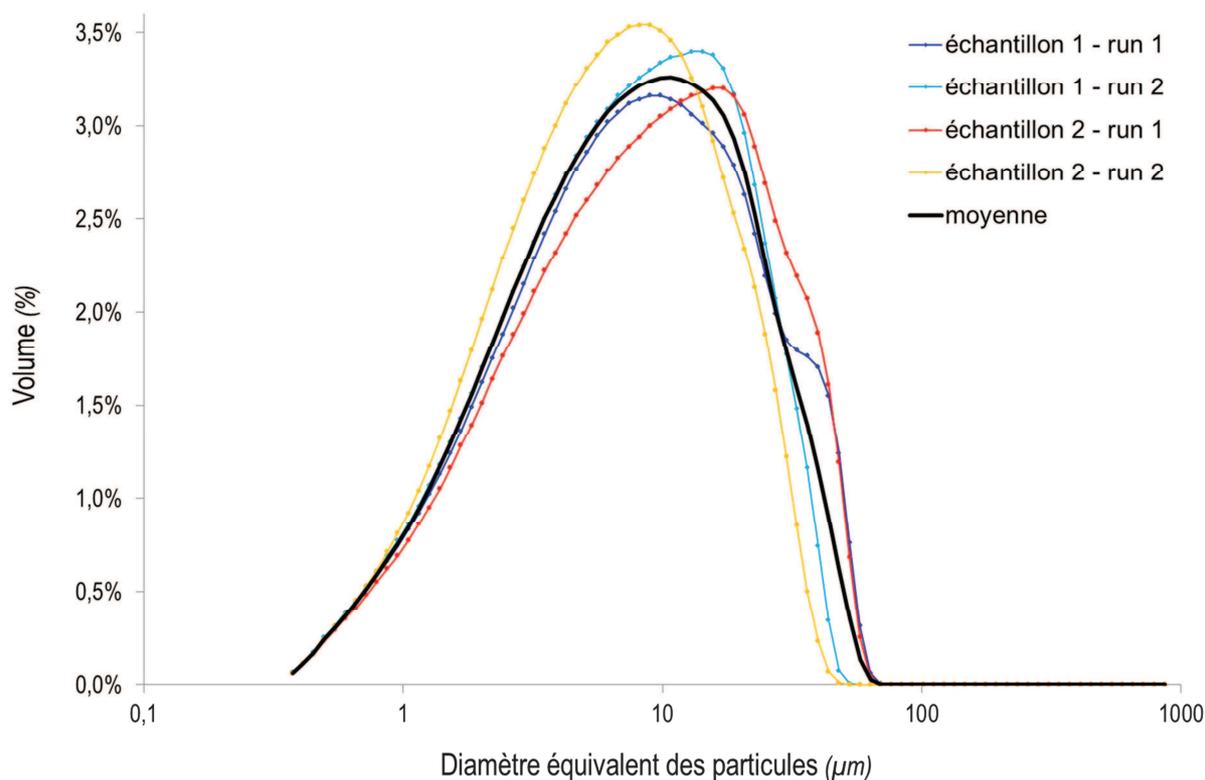


Figure 21 : Répartition granulométrique des poudres d'oxalates mixtes.

II.1.2.c) Surface spécifique par BET (méthode Brunauer, Emmett et Teller)

La théorie BET^[57] (cf. *Annexe A*) est basée sur le phénomène d'adsorption physique multicouche d'un gaz à la surface externe et interne d'un matériau poreux. La surface spécifique d'un échantillon peut être déterminée grâce à la quantité de gaz adsorbée qui est proportionnelle à la surface externe et interne accessibles d'un matériau (à pression et température données). Le principe de la mesure consiste en l'introduction d'un gaz par incréments dans une cellule hermétique contenant l'échantillon. A chaque incrément, la pression d'équilibre est mesurée permettant ainsi la détermination du volume de gaz adsorbé et donc l'obtention de la surface spécifique de l'échantillon.

L'appareil utilisé pour les mesures sur les poudres de précurseur oxalique est un ASAP 2010 de Micromeritics possédant deux postes de dégazage et un poste d'analyse avec l'azote comme gaz adsorbant. La quantité d'échantillon analysée est d'environ 2 g afin d'avoir une surface développée dans la cellule de mesure de quelques m². Avant analyse, les échantillons sont soumis à une étape de dégazage afin d'éliminer toute impureté à l'intérieur des tubes et susceptible d'être adsorbée à la surface de l'échantillon faussant ainsi la mesure. Cette dernière consiste à tirer sous vide et à chauffer à 40°C l'échantillon pendant toute une nuit. La température de dégazage choisie est assez faible en raison d'un début de décomposition des oxalates qui peut débuter à très basse température, entre 50 °C et 100 °C. Par la suite, la méthode d'analyse appliquée aux échantillons est une méthode classique BET à 5 points entre 0,05 et 0,3 de pression relative.

Le Tableau 7 présente les aires spécifiques, ou encore appelées surfaces spécifiques, obtenues pour deux échantillons d'oxalate mixte issus de différents lots.

Tableau 7 : Surface spécifique des oxalates déterminée par la méthode BET.

Echantillon	$S_{spé} (m^2.g^{-1})$
1	3,0
2	2,9

Les valeurs obtenues sont proches de $3 m^2.g^{-1}$. Cette valeur est peut-être sous-évaluée du fait d'un dégazage à basse température, insuffisant pour l'élimination complète des espèces adsorbées à la surface des poudres. En effet, les conditions opératoires de dégazage sont difficiles à optimiser pour les poudres d'oxalates. Le compromis entre la désorption et la non décomposition du produit est délicat à trouver.

L'équation (E 3) peut être appliquée afin d'essayer de vérifier la cohérence des résultats :

$$S_{spé} = \frac{X}{\rho \cdot d} \quad (E 3)$$

Cette expression lie la surface spécifique des poudres à la taille des particules correspondantes, avec ρ la masse volumique du matériau considéré et $X = 6$ pour des particules sphériques ou cubiques ou $X = 4$ pour des particules cylindriques. En considérant un diamètre moyen des grains cylindriques de l'ordre de $1 \mu m$ observé sur les clichés MEB (§ II.1.2.a) et la valeur de surface spécifique mesurée à $3 m^2.g^{-1}$, une densité d'environ $1,3 g.cm^{-3}$ est obtenue. Cette valeur est supérieure à celle de la densité apparente mesurée à $0,4 g.cm^{-3}$, ce qui montre une certaine cohérence dans les résultats des différentes caractérisations réalisées.

II.1.3. Décomposition thermique sous atmosphère inerte

Afin de suivre quantitativement les phénomènes ayant lieu lors d'une calcination, une des techniques d'analyse les plus utilisées est la thermogravimétrie. Cette technique permet de suivre au cours du temps l'évolution de la masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à un cycle de température programmé. Cet outil est donc bien adapté pour étudier la calcination des oxalates mixtes en oxydes mixtes en suivant l'évolution des avancements des réactions de décomposition à l'aide de la perte de masse mesurée lors du traitement thermique appliqué.

Pour l'ensemble des analyses thermogravimétriques menées au cours de cette thèse, la thermobalance utilisée est une SETSYS Evolution de Setaram (Annexe A). Elle est placée dans une boîte-à-gants sous atmosphère argon et elle possède les caractéristiques suivantes :

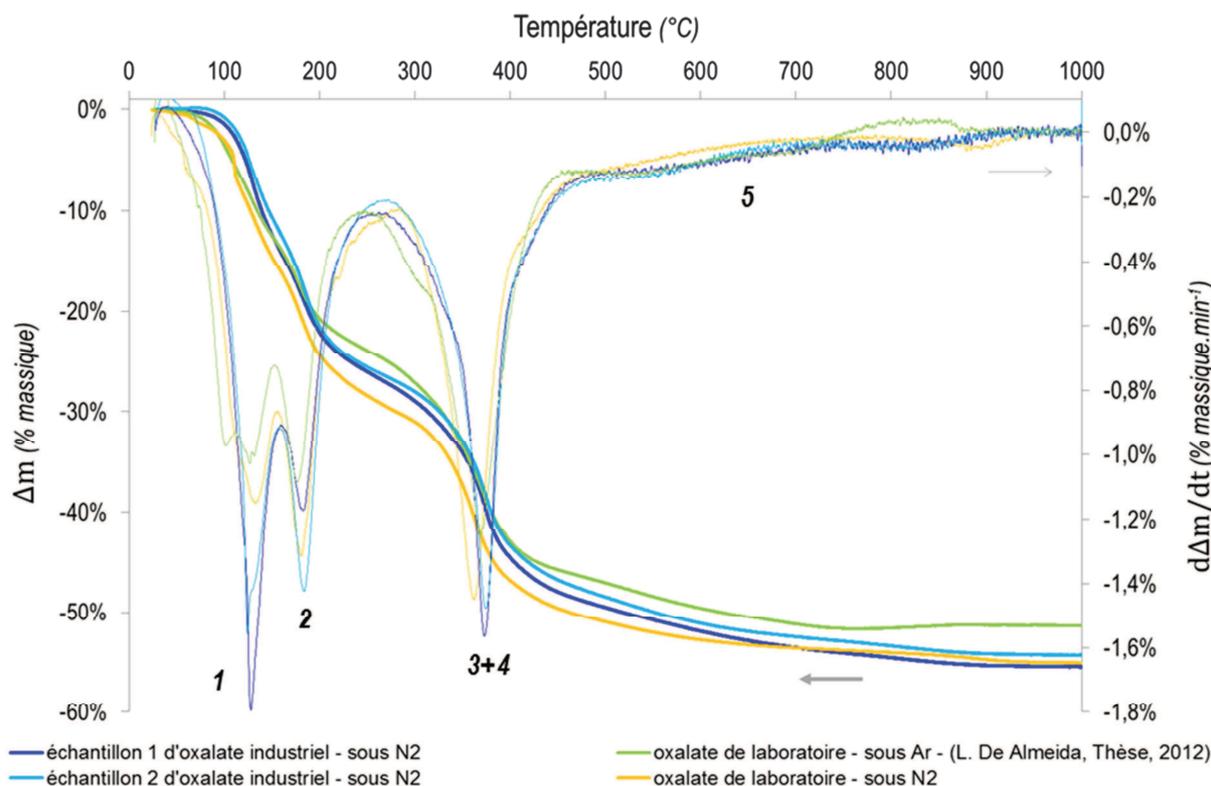
- une plage de températures entre l'ambiante et $1600 \text{ }^\circ\text{C}$,
- une alimentation en gaz porteur entre $0,24$ et 12 L.h^{-1} et en gaz auxiliaire entre $0,02$ et 1 L.h^{-1} (option pour mélange de gaz),
- une capacité maximale de 35 g , avec une plage de mesure $\pm 200 \text{ mg}$ et une résolution de $0,002 \mu\text{g}$ (données constructeur).

Tous les essais de calcination sont effectués dans un creuset en alumine de 1300 μL (diamètre extérieur : 12 mm, hauteur extérieure 21 mm).

Les poudres d'oxalates ayant été caractérisées, il est important de connaître maintenant leur comportement en température et de le comparer aux données bibliographiques existantes pour ce type de composé.

Pour vérifier le chemin de décomposition des oxalates mixtes semi-pilotes et la formation du produit « oxyde mixte », une série de calcinations sous atmosphère inerte est réalisée. Le traitement thermique correspond à une rampe en température entre 25 et 1000 $^{\circ}\text{C}$ à raison de 2 ou 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ suivi d'un palier à 1000 $^{\circ}\text{C}$ pendant 5 min, le tout sous un balayage de 3 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ d'azote. Différentes masses initiales d'échantillon d'oxalate mixte ont été testées, entre 30 et 550 mg, représentant des lits de poudre d'hauteurs comprises entre 1 mm et 1,5 cm environ.

La Figure 22 présente les courbes de perte de masse obtenues pour deux échantillons d'oxalate semi-pilote et permet une comparaison avec celles d'un oxalate mixte de laboratoire obtenues dans des conditions opératoires de calcination similaires. Ce dernier composé a été précipité en « colonne Couette » (procédé mis au point au CEA de Marcoule) et analysé par DSC couplée TG. Les résultats sous argon (courbes vertes sur la Figure 22) ont été obtenus par De Almeida^[1] et ont servi à la détermination des chemins de décomposition des oxalates mixtes U-Ce lors de sa thèse.



Il existe une bonne ressemblance entre les résultats des différents échantillons calcinés. En effet, les pics de vitesse obtenus à partir la dérivée de la perte de masse (Δm) ont lieu à des températures proches quel que soit l'échantillon. Il est donc possible que le chemin de décomposition des différents échantillons soit identique avec la formation des mêmes intermédiaires réactionnels. Le chemin réactionnel en cinq étapes des oxalates mixtes de laboratoire, récemment déterminé en interne au CEA^[1] (détaillé dans le § 1.3.3), semble donc être adapté pour décrire la décomposition des oxalates mixtes semi-pilotes de Bessines.

Le Tableau 8 ci-dessous compare les pertes de masse théoriques et expérimentales suivant ce chemin réactionnel pour différents essais réalisés avec l'oxalate semi-pilote, l'erreur expérimentale estimée est de l'ordre de 1 %. Il faut noter que le taux d'hydratation des oxalates peut varier d'une poudre à l'autre, ceci peut être dû à l'utilisation de divers procédés de séchage après précipitation mais aussi au mode de stockage des poudres. Afin de s'affranchir de ce problème et pouvoir comparer les oxalates semi-pilotes avec les oxalates de laboratoire, l'intérêt est porté sur les étapes réactionnelles après la première déshydratation ($T > 150$ °C). Ainsi, les pourcentages massiques sont calculés par rapport à la masse d'oxalate déshydraté, sauf pour la première étape pour laquelle les pourcentages massiques sont calculés par rapport à la masse initiale d'oxalate hydraté mise en jeu.

Tableau 8 : Pertes de masse théoriques et expérimentales lors de la décomposition thermique des oxalates mixtes UCe sous atmosphère inerte.

Essai			UCe labo ^[1]	1	2	3	4
masse initiale rampe			30 mg 5 °C.min ⁻¹	30 mg 5 °C.min ⁻¹	30 mg 2 °C.min ⁻¹	200 mg 2 °C.min ⁻¹	550 mg 2 °C.min ⁻¹
étape	température (°C)	- Δm théorique	- Δm expérimental				
1	50 – 150	$n * M_{eau}/M_{oxalate}$	23 %	14 %	14 %	11 %	10 %
2	150 – 250	14,9 %	15 %	14 %	15 %	18 %	18 %
3+4	250 – 450	27,9 %	29 %	27 %	26 %	24 %	24 %
5	450 – 900	6,8 %	6 %	7 %	7 %	6 %	7 %
- Δm total		49,5 %	50 %	48 %	48 %	48 %	49 %

A nouveau, ces résultats témoignent d'un comportement similaire en température des poudres et en accord avec le chemin de décomposition de la littérature. Cependant, un effet des conditions opératoires, notamment de la masse initiale de l'échantillon, peut être remarqué. La Figure 23 compare les pertes de masse et les pics de vitesse pour différentes masses initiales d'échantillon.

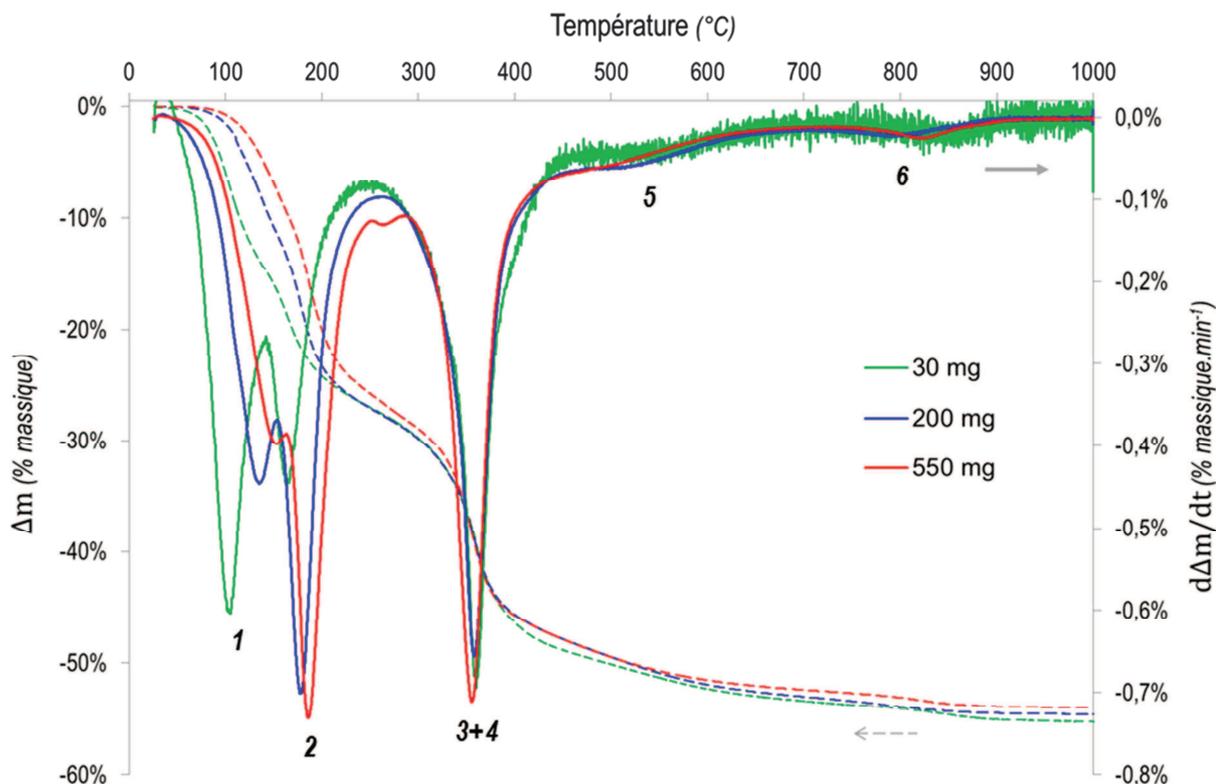


Figure 23 : Pertes de masse et vitesses associées lors de la décomposition des oxalates mixtes à $2 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous azote.

Premièrement, les deux réactions se produisant en dessous de $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (en gris sur le Tableau 8) semblent être impactées par la masse initiale de l'échantillon. Lorsque la masse de l'échantillon augmente, ces réactions ont tendance à se produire à des températures plus importantes, surtout la déshydratation, provoquant ainsi un chevauchement des réactions consécutives. Ceci se traduit par une superposition partielle des pics de vitesse qui peut rendre l'estimation des pertes des masses propre à chaque réaction difficile. Ce phénomène peut être expliqué non seulement par un effet de taille, plus le lit de poudre est important plus il faut de temps pour qu'il monte en température et que les réactions puissent avoir lieu ; mais aussi par l'endothermicité des réactions de décomposition, notamment la déshydratation, qui retarde l'échauffement de la poudre. Les réactions au-dessus de $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ semblent être moins influencées par la masse initiale de l'échantillon, l'effet de tas pourrait alors être devenu négligeable.

Deuxièmement, après $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pour les échantillons à 200 mg et 550 mg , deux pics de vitesse peuvent être identifiés vers $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et vers $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$; alors que lors des études antérieures^[1], une seule étape était considérée entre $470 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$. La présence de ce dernier pic à haute température met en évidence une sixième étape réactionnelle dans le chemin de décomposition. Lors de sa thèse, Vigier^[2] avait déjà observé une potentielle sixième étape réactionnelle lors de la décomposition sous inerte des oxalates mixtes U-Ce. Il avait mis en évidence une perte de masse d'environ 1% par rapport à la masse initiale d'oxalate aux alentours de $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figure 24.a). Il a attribué ce dernier pic à une éventuelle décomposition inachevée donnant lieu à la formation de résidus cyanurés détectés par spectrométrie IR dans les composés solides synthétisés à haute température (Figure 24.b). Ces résidus pourraient être sous la forme $\text{Ce}^{\text{III}}(\text{CN})_3$; en effet, des analyses de

spectroscopie XANES sur des poudres calcinées à 800 °C n'ont montré qu'une oxydation partielle du Ce^{III} en Ce^{IV} et donc la présence résiduelle de Ce^{III} à haute température. L'existence de HCN adsorbé ou occlus pourrait être aussi à l'origine de ces résidus cyanurés puisque la formation de ce produit a été mise en évidence lors des analyses des gaz de décomposition à haute température. Cependant, ces impuretés semblent être très minoritaires au vu du paramètre de maille obtenu dans l'oxyde $(\text{U}_{1-x}, \text{Ce}_x)\text{O}_2$ synthétisé très proche de celui théorique. Plus tard, des analyses par spectrométrie IR de De Almeida^[1] ont montré que la présence des groupements cyanurés à haute température n'est pas si évidente sur les composés mixtes U-Ce (Figure 24.c). Néanmoins, une émission de gaz azotés à haute température a été attribuée à l'élimination de gaz adsorbés ou occlus dans le solide. Cette problématique concernant une éventuelle sixième étape de décomposition est détaillée et discutée par la suite au § II.3.

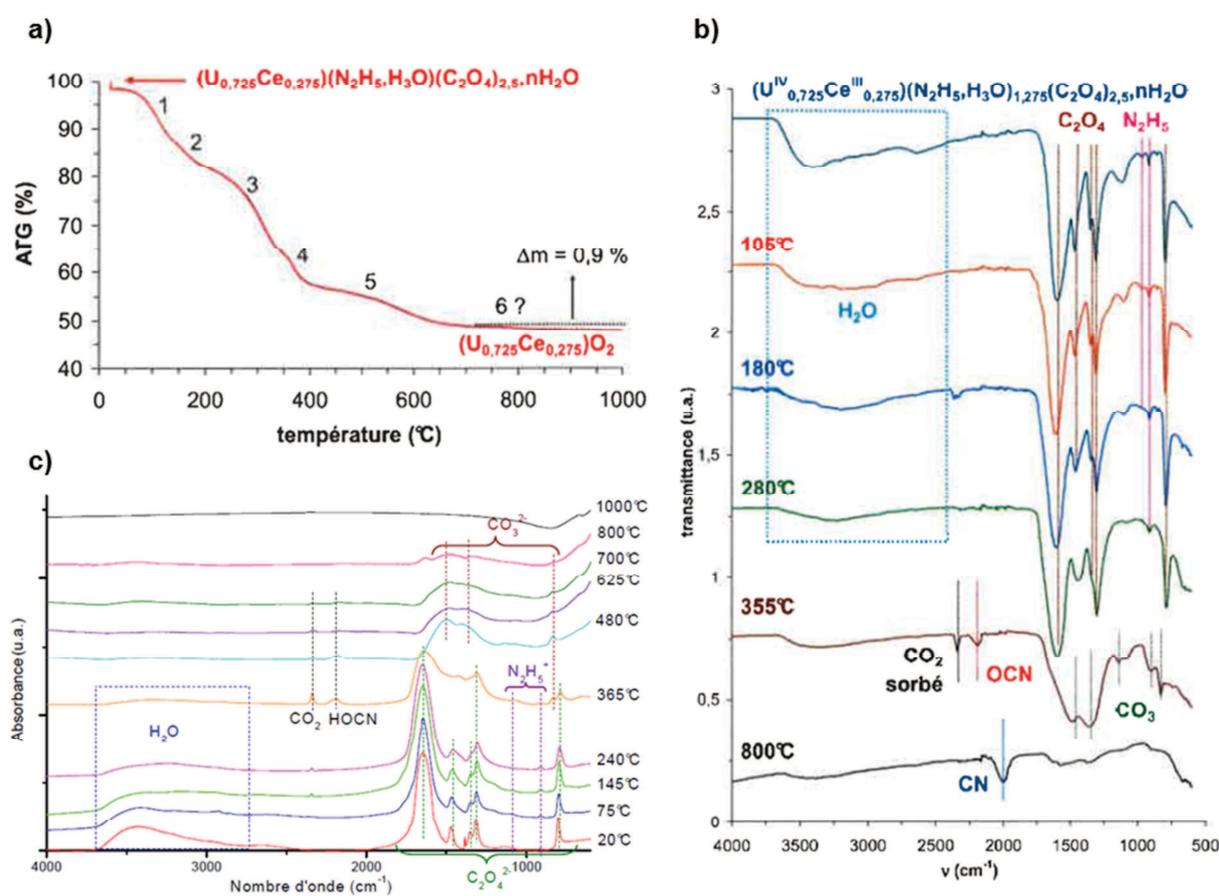


Figure 24 : a) Courbe de perte de masse lors de la calcination d'un oxalate mixte U-Ce (72,5 %-27,5 %) à $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous argon obtenues par Vigier^[2] – b) Spectres IR obtenus par Vigier^[2] des intermédiaires de décomposition d'un oxalate U-Ce (72,5 %-27,5 %) sous argon – c) Spectres IR obtenus par De Almeida^[1] des intermédiaires de décomposition d'un oxalate U-Ce (55 %-45 %) sous argon.

Grâce aux différentes caractérisations effectuées sur les poudres oxaliques, notamment l'ensemble des pourcentages massiques (U, Ce, C, H_2O) obtenus par les différentes techniques, la formule de type $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{An}^{\text{IV}}_{1,1}\text{Ln}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ de l'oxalate mixte de structure hexagonale peut être déterminée et confirmée par bilan massique. Le détail des calculs étant présenté en *Annexe B*, la formule obtenue, donnée ci-après, confirme bien une

structure proche de celle de la théorie pour les oxalates mixtes semi-pilotes : $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}_{\approx 1,12}\text{Ce}_{\approx 0,88}(\text{C}_2\text{O}_4)_{\approx 4,5} \cdot \approx 8 \text{H}_2\text{O}$.

Pour finir, un oxyde obtenu après une rampe jusqu'à 1000 °C est observé au MEB afin de vérifier sa morphologie. Les clichés obtenus à différents grossissements sont présentés dans la Figure 25. Ces résultats, en accord avec les études bibliographiques (§ 1.4.1), montrent que la calcination des oxalates semi-pilotes est bien pseudo-morphique. En effet, la structure cylindrique à faciès hexagonale de l'oxalate hydraté initial (Figure 20) est conservée jusqu'à la fin de la décomposition thermique, donnant ainsi un oxyde en forme de bâtonnets cylindriques hexagonaux.

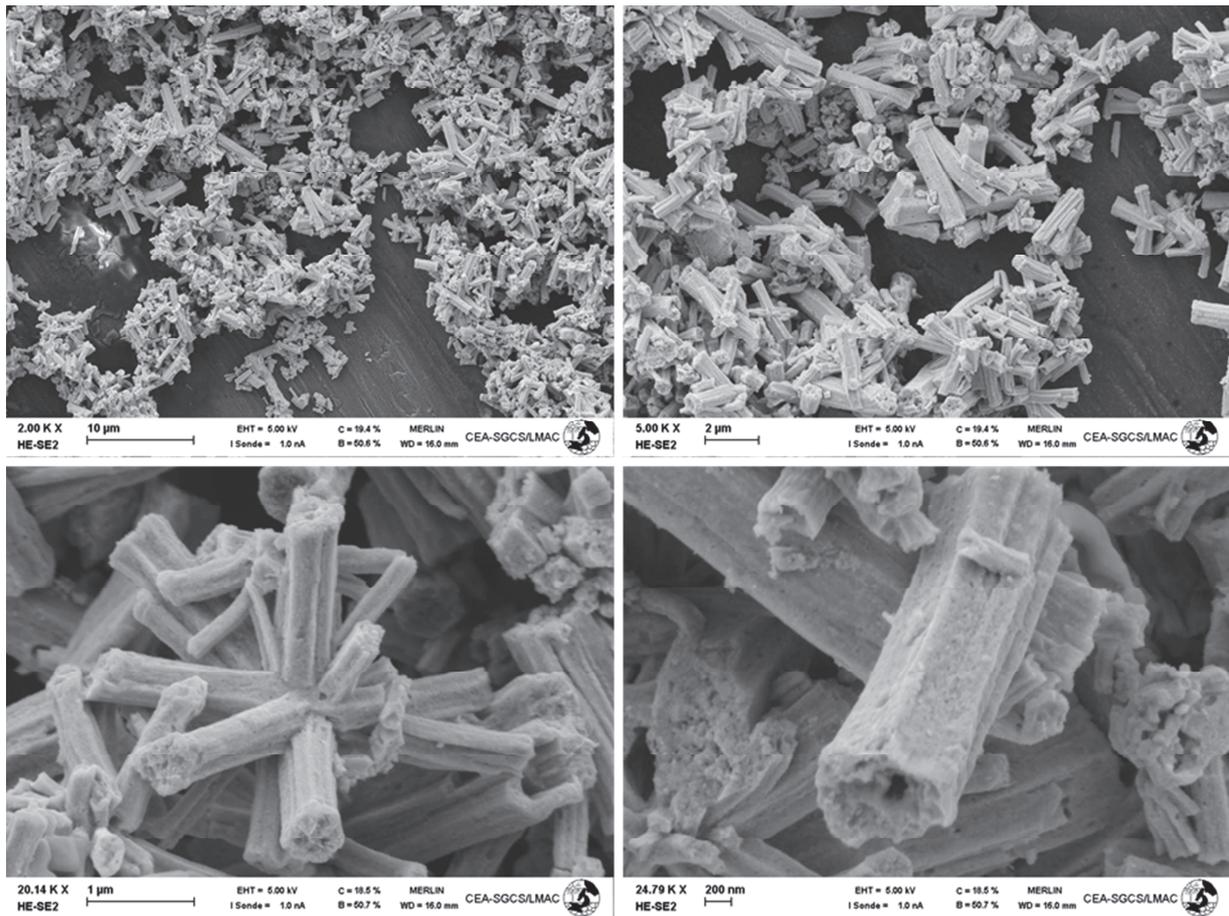


Figure 25 : Observations MEB d'un oxyde obtenu par calcination à 1000 °C d'un oxalate mixte U-Ce semi-pilote.

En conclusion, les différents lots d'oxalates semi-pilotes présentent des propriétés physico-chimiques homogènes et similaires avec celles données dans la littérature ; notamment, une morphologie cylindrique à faciès hexagonal en accord avec la présence d'une seule phase cristallographique correspondant à la structure hexagonale de type $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{An}^{\text{IV}}_{1,1}\text{Ln}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. De plus, leur comportement en température suit un chemin réactionnel de décomposition sous inerte en 6 étapes, semblable à ceux observés dans les précédentes études avec ce même type de produit. Pour finir, la décomposition de l'oxalate en produit oxyde est pseudo-morphique.

Ces poudres sont donc de bons candidats en tant que précurseurs oxaliques pour approfondir les études sur la calcination et la fabrication des oxydes mixtes U-Ce.

II.2. MODIFICATIONS TEXTURALES ET MORPHOLOGIQUES PENDANT LA CALCINATION

La morphologie et la texture de la poudre sont des caractéristiques de grand intérêt pour la fabrication de pastilles combustibles. Celles-ci doivent donc être maîtrisées lors du procédé de calcination en vue de produire des poudres conformes pour la mise en forme. Afin de comprendre leur évolution au cours du procédé de calcination, les différents intermédiaires réactionnels, selon le chemin de décomposition montré au paragraphe précédent, sont stabilisés et caractérisés. Les résultats sont présentés ci-après.

II.2.1. Synthèse des intermédiaires de décomposition

Des essais thermogravimétriques avec paliers isothermes sont réalisés pour synthétiser les intermédiaires réactionnels. Ceux-ci consistent en une rampe de chauffe jusqu'à une « température caractéristique » de début de réaction de chaque étape ; puis, en un maintien en palier isotherme de 10 h pour assurer la conversion totale de la réaction et la stabilisation de chaque composé. Les « températures caractéristiques » de chaque étape correspondent aux températures de début de réaction pour que celles-ci se déroulent au cours de l'isotherme sans déclencher l'étape suivante. Pour la première réaction, s'agissant d'une déshydratation, cette température est fixée à 100 °C. Pour les réactions suivantes, les températures d'isotherme sont déterminées essentiellement à l'aide des pics de vitesse de perte de masse obtenus pour chaque réaction lors d'une calcination à faible rampe ($2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) permettant d'isoler au mieux les réactions successives. Il a été décidé de fixer les « températures caractéristiques » aux températures de maximum de vitesse minorées de 20 °C. Par exemple, pour la réaction 2, le maximum de vitesse est obtenu à 185 °C, alors la « température caractéristique » d'isotherme est fixée à 165 °C.

Remarque : dans toute la suite de l'étude, la durée des paliers isothermes sera constante et égale à 10 h.

La Figure 26 montre les résultats des essais à $2\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous azote avec des paliers isothermes superposés à un essai en rampe sans palier isotherme de calcination de calcination.

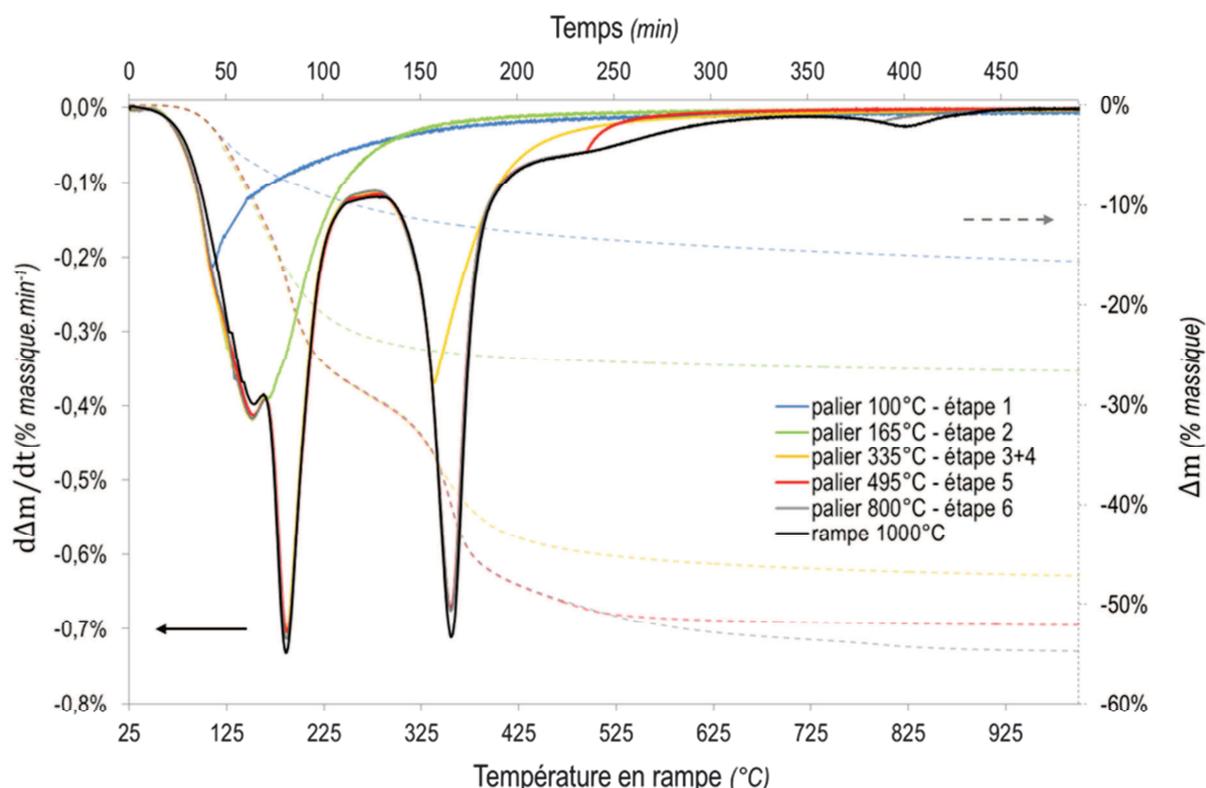


Figure 26 : Pertes de masse et vitesses associées en palier isotherme superposées à la vitesse d'une rampe linéaire (calcinations à $2\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous un balayage de $3\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ d'azote).

Les pertes de masse par rapport au précurseur oxalique initial à chaque fin d'isotherme sont très proches de celles théoriques d'un oxalate mixte U-Ce octahydraté (Tableau 9). Cette définition des « températures caractéristiques » semble donc être bien adaptée pour les objectifs de cette étude, à savoir : permettre aux réactions de se produire entièrement pendant l'isotherme et stabiliser le produit intermédiaire, sans déclencher l'étape suivante.

Tableau 9 : Pertes de masse théoriques et expérimentales par rapport au précurseur oxalate initial pour chaque étape intermédiaire du chemin réactionnel de décomposition.

Etape	« Température caractéristique » de palier isotherme	- Δm théorique	- Δm expérimental	
			(rampe $2\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$)	(rampe $20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$)
1	100 °C	13,9 %	16 %	-
2	165 °C	26,8 %	27 %	25 %
3+4	335 – 350 – 400 °C	50,7 %	48 %	46-47 %
5	495 – 600 °C	56,5 %	52 %	51-52 %
6	800 °C		55 %	53 %

Afin d'étudier leur influence sur la morphologie et la texture de la poudre, deux paramètres ont été testés expérimentalement :

- la rampe de chauffe qui a été fixée à deux valeurs différentes, $2\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ et $20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ pour l'ensemble des essais,
- la « température caractéristique » d'isotherme qui a été modifiée dans certains essais.

Les autres paramètres de calcination sont similaires pour l'ensemble des essais, à savoir :

- un fort balayage d'azote par rapport à la taille de l'échantillon (3 ou $9\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ selon les essais), ce qui permet de supposer des pressions partielles de gaz faibles au contact de la poudre,
- une masse initiale d'échantillon importante (entre 350 et 550 mg), pour obtenir la plus grande quantité possible de produit après calcination destinée aux analyses du solide,
- un maintien en palier isotherme d'une durée de 10 h .

La Figure 27 présente les pertes de masse pour chaque palier isotherme réalisé, les produits attendus formés pour chaque étape réactionnelle sont aussi indiqués sur la figure. Il faut noter que, quelles que soient les conditions opératoires, les pertes de masse en fin d'isotherme (regroupées sur le Tableau 9) sont proches de celles données par le chemin de décomposition théorique (écarts de l'ordre de quelques pourcents). Ceci montre que l'avancement de chaque réaction en fin de palier est proche de 1 et donc que le produit intermédiaire est synthétisé et stabilisé.

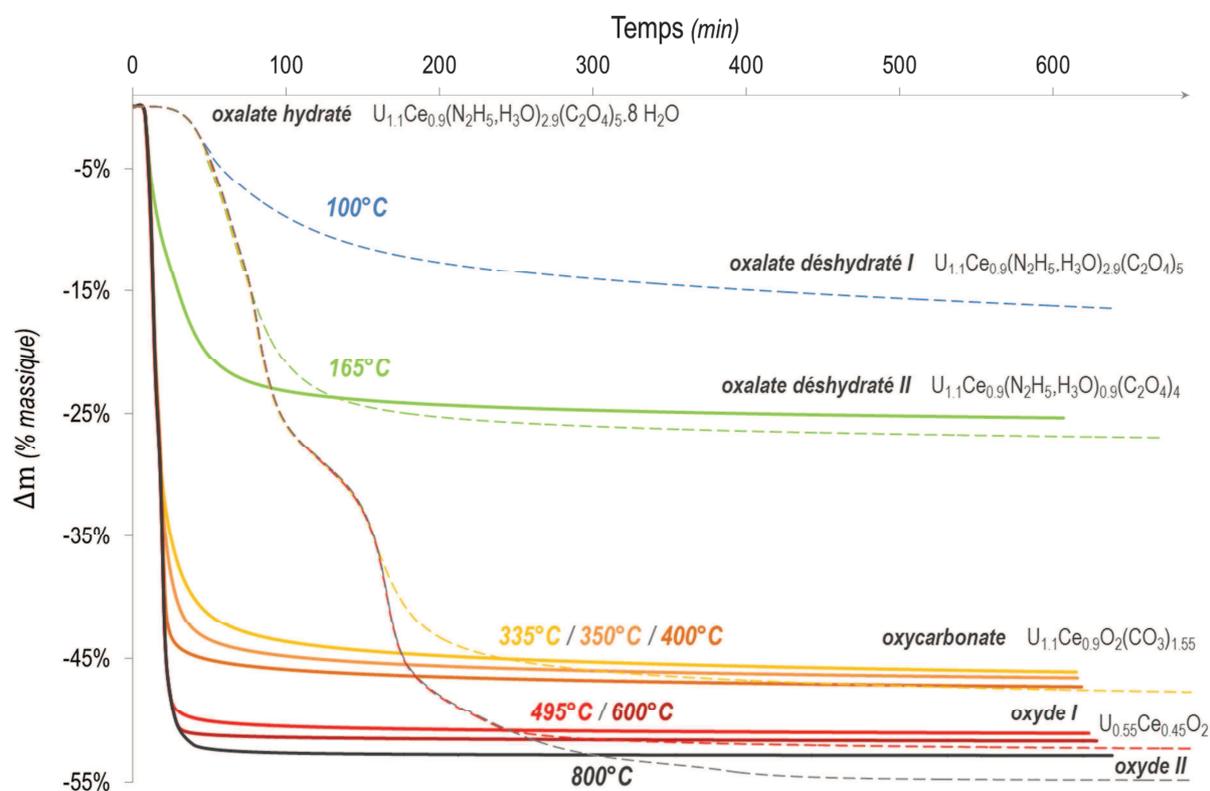


Figure 27 : Perte de masse pour chaque palier isotherme sous azote – (pointillés) rampe de chauffe à $2\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ – (trait plein) rampe de chauffe à $20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Afin de vérifier la structure de chaque composé, une analyse par DRX des poudres calcinées est effectuée ; les diffractogrammes sont présentés sur la Figure 28. Lors de la déshydratation, la structure hexagonale du précurseur oxalique est bien conservée (cf. diffractogrammes bleus). Avec la suite de la décomposition thermique, un effondrement de la structure cristalline est observé donnant ainsi des intermédiaires oxalates déshydratés et oxycarbonate amorphes (cf. diffractogrammes vert et orange). Cependant, des pics caractéristiques de la phase cristalline cubique de l'oxyde semblent apparaître lors de la formation de l'oxycarbonate. La séparation des étapes réactionnelles n'étant pas aisée, ceci peut être dû à la présence d'une petite quantité d'oxyde déjà formé lors du palier isotherme de l'oxycarbonate. Pour finir, la structure cubique de l'oxyde est identifiée dès l'intermédiaire produit à 495 °C (cf. diffractogramme rouge). Avec la poursuite du traitement thermique, les pics s'affinent, témoignant d'un oxyde bien cristallisé à 800 °C comme celui issu lors d'une calcination en rampe sans palier jusqu'à 1000 °C (cf. diffractogrammes gris et noir).

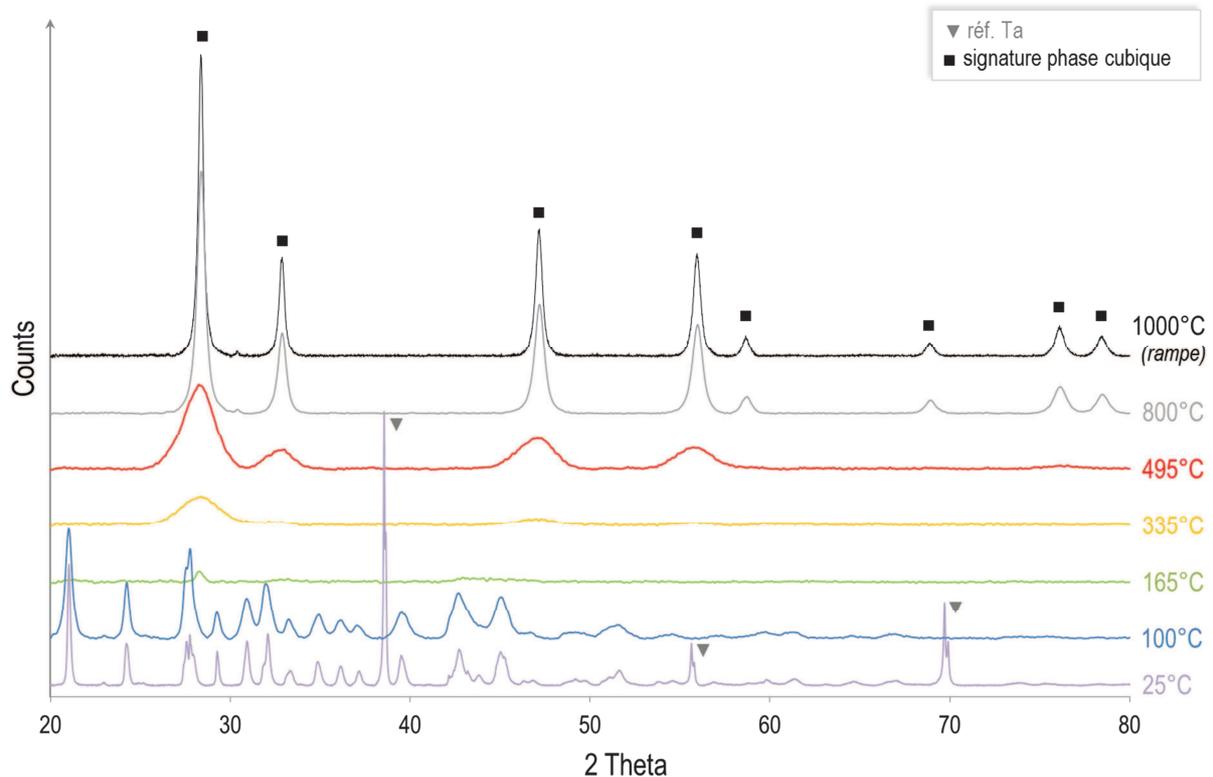


Figure 28 : Diagrammes de DRX des intermédiaires synthétisés en palier isotherme de 10 h et en rampe, essais à 2 °C.min⁻¹.

L'ensemble des diffractogrammes de la Figure 28 peut être comparé à ceux acquis par De Almeida^[1] lors de son étude pour la détermination du chemin réactionnel des oxalates mixtes U-Ce sous atmosphère inerte, présentés sur la Figure 29. Il faut noter que ces derniers ont été obtenus avec des intermédiaires réactionnels non stabilisés ; en effet, après chaque rampe en température, un refroidissement direct a été effectué sans maintien en palier isotherme aux températures fixées. Ce type d'essai a pour conséquence de produire des poudres avec des degrés de transformation variables, c'est-à-dire que les échantillons analysés en DRX ne vont pas représenter un intermédiaire réactionnel bien défini, mais plutôt un mélange d'intermédiaires en cours de décomposition. Cependant, en comparant les

deux figures, les mêmes phénomènes peuvent être observés : une structure oxalate hexagonale maintenue après déshydratation aux basses températures de décomposition, des intermédiaires amorphes produits aux températures moyennes et une structure oxyde cubique du produit final qui apparaît autour de 450 °C et qui s'affine aux températures plus élevées. A nouveau, ce résultat montre que les oxalates mixtes semi-pilotes utilisés dans cette étude suivent un chemin réactionnel proche de celui décrit dans la littérature.

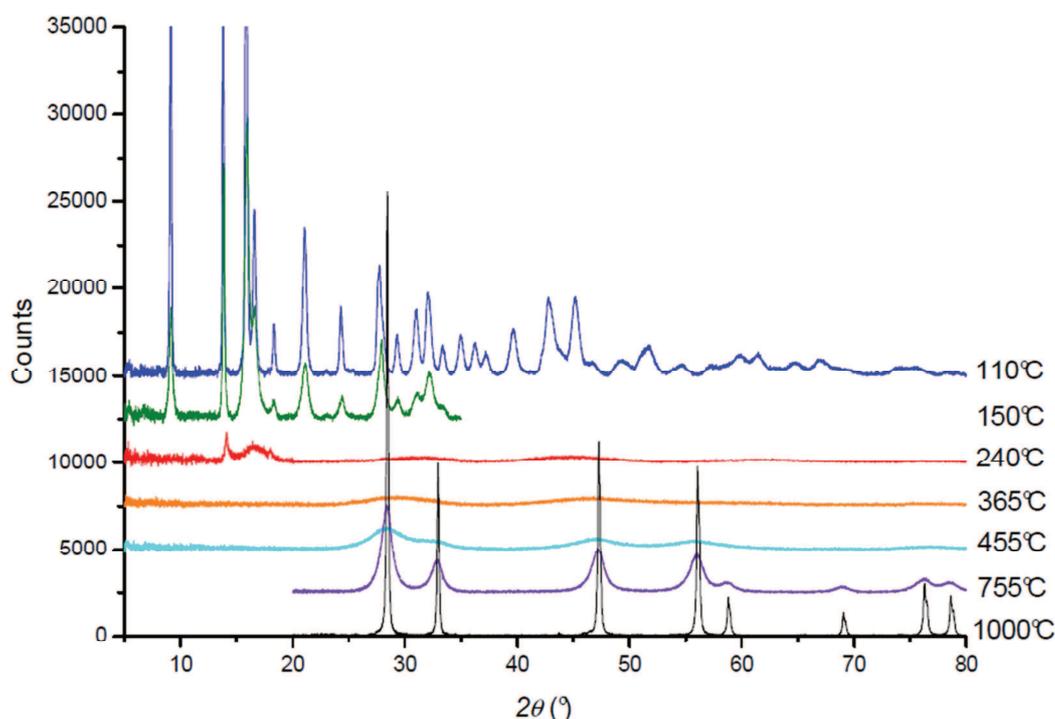


Figure 29 : Diagrammes de DRX des intermédiaires de décomposition de l'oxalate mixte U-Ce sous atmosphère inerte d'après De Almeida^[1].

II.2.2. Caractérisations morphologiques et texturales des intermédiaires stabilisés

Dans un premier temps, ce paragraphe présente l'ensemble des résultats expérimentaux acquis lors des différentes caractérisations morphologiques et texturales des intermédiaires préparés. Puis, par la suite, la synthèse et l'interprétation de ces données sont proposées.

II.2.2.a) Evolution de la surface spécifique et influence de la rampe de calcination

Dans le cadre de cette étude, l'aire spécifique ou surface spécifique est mesurée sur les intermédiaires réactionnels synthétisés à l'aide de la technique expérimentale d'adsorption de gaz et la méthode de calcul BET^[57]. Les appareils utilisés pour ces caractérisations sont un ASAP 2010 de Micromeritics ou un Quadrasorb SI de Quantachrome, le protocole expérimental ainsi que le détail de la méthode sont donnés en *Annexe A*.

L'évolution de la surface spécifique obtenue après calcination avec différentes rampes de chauffe ($2\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ et $20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) est présentée sur la Figure 30 en fonction de la perte de masse par rapport à l'oxalate initial, les traits pointillés ne représentent qu'une allure du comportement de la surface spécifique au cours de la décomposition.

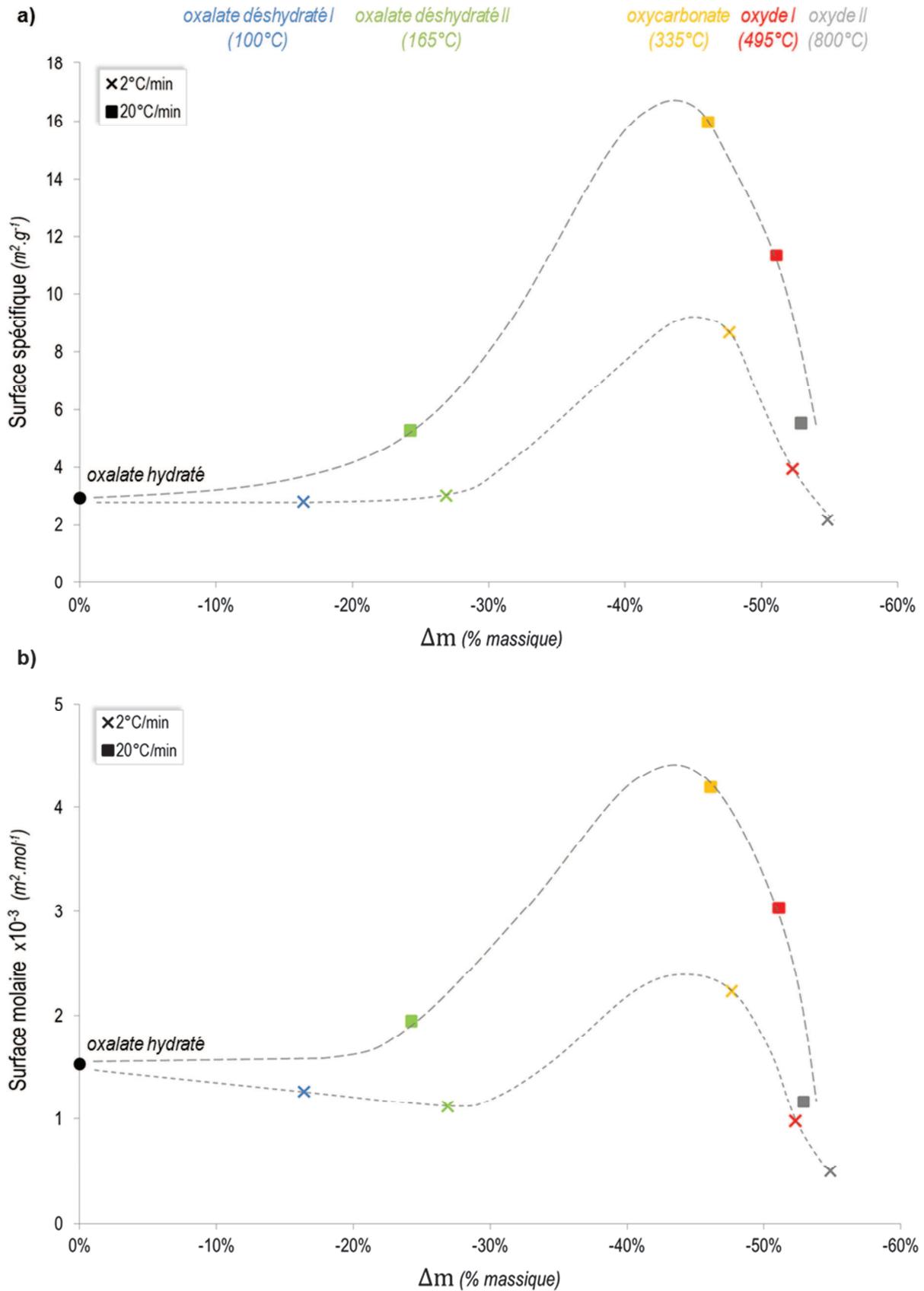


Figure 30 : Evolution texturale des intermédiaires réactionnels en fonction des pertes de masse au cours de calcinations à 2°C.min⁻¹ et à 20°C.min⁻¹ – a) Surface spécifique mesurée en m².g⁻¹ – b) Surface molaire en m².mol⁻¹.

Bien que la valeur mesurée soit une surface spécifique massique (en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ sur la Figure 30.a), la définition d'une grandeur molaire peut être intéressante pour un suivi plus approprié de l'évolution texturale d'un solide pour lequel la variation de la masse avec la décomposition est importante. Une surface molaire est donc déterminée et représentée sur la Figure 30.b. Celle-ci représente la surface spécifique ramenée à la quantité de matière de cations métalliques (grandeur conservée tout au long de la calcination) et est donc exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (m^2 par mole de cation métallique dans le composé analysé, détail en *Annexe C*).

La surface spécifique de la poudre subit de fortes variations au cours de la décomposition thermique. Elle est très faible pour le précurseur et les intermédiaires oxaliques, puis elle augmente fortement lors de l'apparition de l'oxycarbonate, pour ensuite diminuer progressivement avec la formation du produit oxyde. Ces constatations sont en accord avec les données bibliographiques présentées au § 1.4.1. C'est lors de la plus forte perte de masse (réaction 3+4 pour former l'oxycarbonate) que les surfaces spécifiques les plus élevées sont observées, ceci étant certainement dû à la création de pores lors du départ de nombreux gaz de décomposition. Puis, avec la formation de l'oxyde et la suite du traitement thermique jusqu'à 800 °C, la surface spécifique chute laissant penser à un phénomène de pré-frittage ou coalescence.

Même si l'allure générale des courbes d'évolution des surfaces spécifiques est la même quelle que soit la rampe de chauffe utilisée, il faut noter que les valeurs atteintes sont doublées lorsque la rampe passe de $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

II.2.2.b) Surface spécifique et influence de la « température caractéristique »

Pour les étapes influençant le plus l'évolution de la surface spécifique, différentes « températures caractéristiques » d'isotherme ont été testées avec une rampe de chauffe à $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, à savoir :

- 335 °C, 350 °C et 400 °C pour les réactions 3+4,
- 495 °C et 600 °C pour la réaction 5.

L'avancement de la réaction est proche de 1 dans tous les cas (pertes de masse en fin d'isotherme proches des valeurs théoriques, cf. Tableau 9). Les résultats par la méthode BET obtenus sont regroupés dans la Figure 31.

Les analyses menées sur les échantillons de l'intermédiaire oxycarbonate (réaction 3+4) révèlent une chute de la surface spécifique avec l'augmentation de la température de traitement isotherme. Cependant, pour la réaction d'apparition de la phase oxyde (étape 5), la surface spécifique pourrait être considérée constante quel que soit le traitement thermique appliqué (isothermes à 495 °C ou à 600 °C avec une montée à $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$). En effet, seulement deux points de mesures ont pu être obtenus avec une erreur sur la surface spécifique pouvant aller jusqu'à $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Donc, la texture de l'oxyde I formé lors de l'étape 5 paraît stable quelle que soit la température de synthèse ; celle-ci n'évoluerait qu'au cours de la réaction 6.

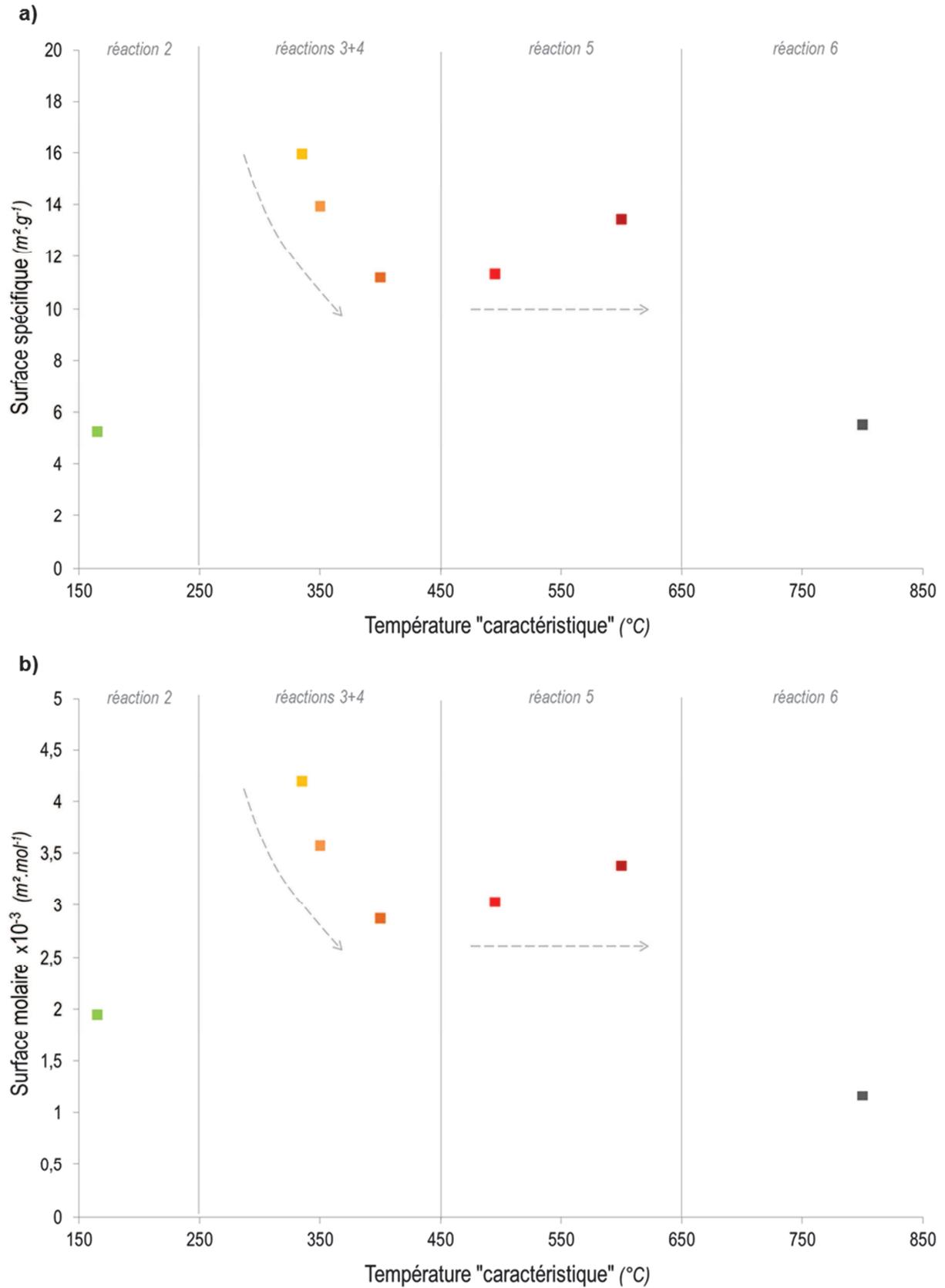


Figure 31 : Surfaces **(a)** spécifique et **(b)** molaire des intermédiaires oxycarbonate et oxyde I en fonction de leur « température caractéristique » d'isotherme de préparation.

Bien que la surface spécifique analysée donne un premier renseignement morphologique sur les poudres, cette caractéristique ne reste qu'une valeur dont le lien avec la structure et la texture des grains est difficile à établir sans informations supplémentaires. Il est nécessaire de compléter cette caractérisation en s'intéressant de plus près à l'origine de la surface spécifique.

II.2.2.c) Evolution de la structure poreuse

Un des meilleurs révélateurs des caractéristiques texturales des poudres est l'allure des isothermes d'adsorption physique. En effet, celles-ci peuvent être classifiées en six types distincts selon l'IUPAC^[57] (Figure 32.a) :

- type I : isotherme obtenue pour des adsorbants ayant uniquement des micropores et des surfaces externes relativement faibles,
- type II : isotherme caractéristique d'une adsorption multimoléculaire des adsorbants non poreux ou macroporeux ($\varnothing < 50$ nm),
- types III et V : isothermes rares où les interactions adsorbant-adsorbable sont faibles,
- type IV : isothermes décrits par une boucle d'hystérésis associées à la présence de mésopores (\varnothing entre 2 et 50 nm) dans lesquels se produit une condensation capillaire. Selon leur forme, ces hystérésis peuvent être classifiées à leur tour dans 4 différentes catégories (Figure 32.b) ; H1 pour les adsorbants ayant une distribution étroite de mésopores, H2 pour les matériaux avec des mésopores en intercommunication, H3 pour des adsorbants formant des agrégats non rigides et H4 pour des particules avec des pores en forme de fente ou « feuillets ».
- type VI : isotherme observée dans le cas des systèmes à surface non poreuse et uniforme où les couches d'adsorption se forment les unes après les autres.

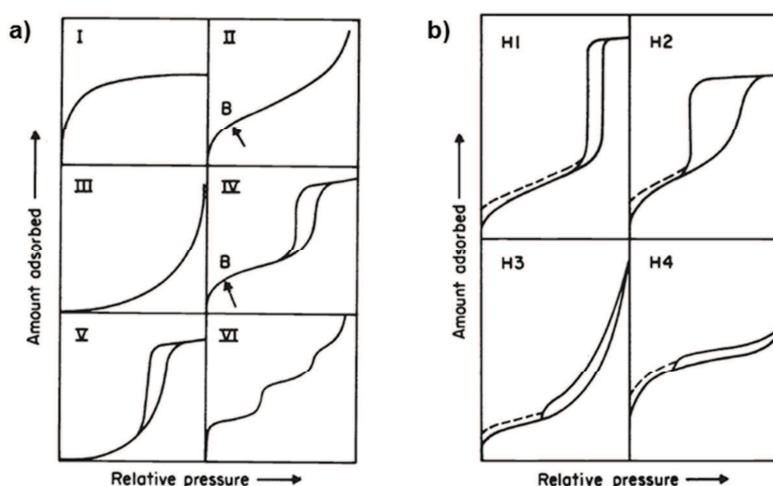


Figure 32 : a) Classification des types d'isotherme d'adsorption physique d'après l'IUPAC^[57] – b) Classification des différentes boucles d'hystérésis observées selon l'IUPAC^[57].

Pour poursuivre la caractérisation texturale des intermédiaires réactionnels de calcination, des isothermes complètes d'adsorption d'azote sont réalisées sur certaines des poudres synthétisées. L'appareillage et le protocole d'analyse sont présentés en *Annexe A*, l'ensemble des résultats est exposé sur la Figure 33.

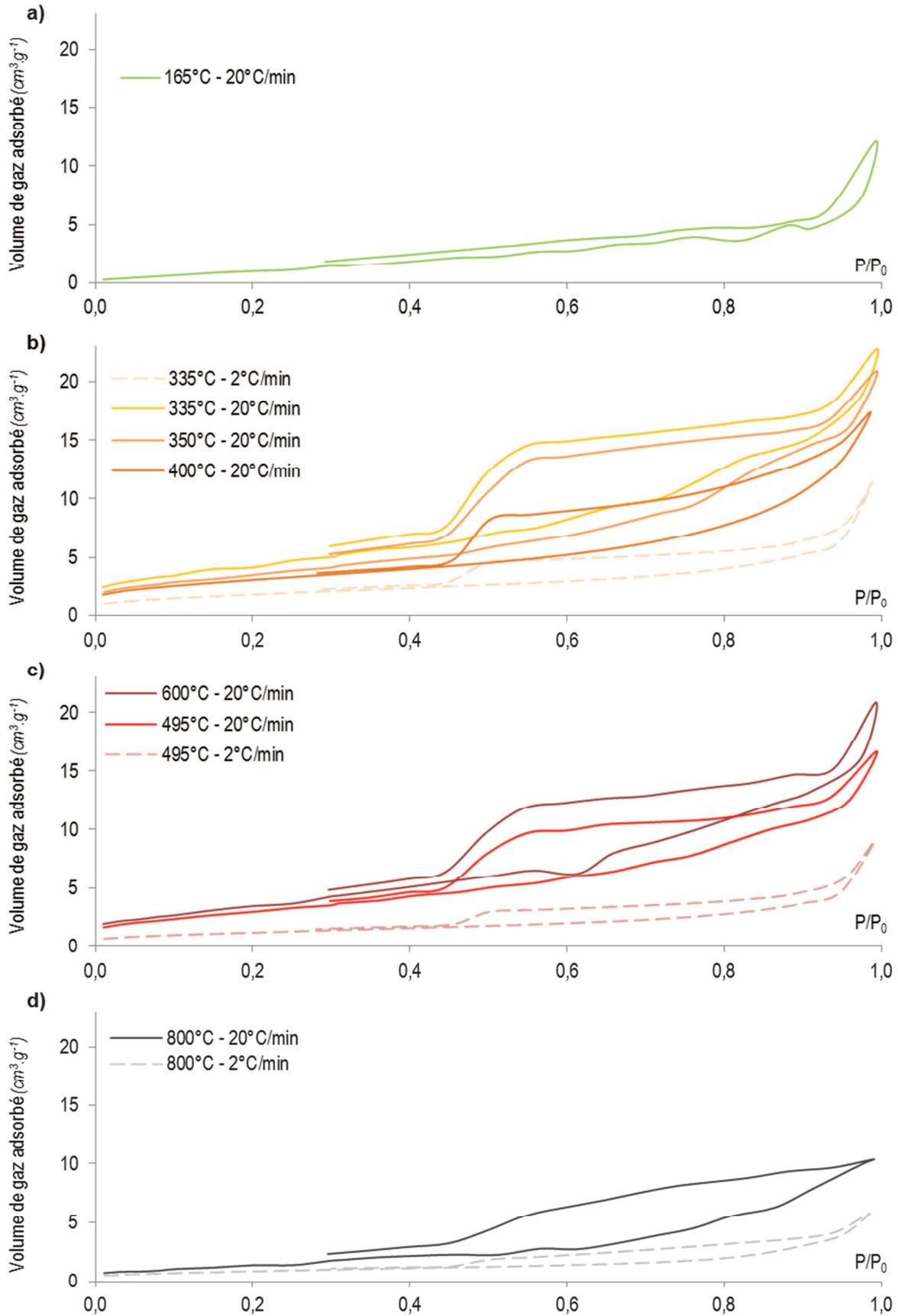


Figure 33 : Isothermes d'adsorption obtenues pour les différents intermédiaires réactionnels de calcination – **a)** Réaction 2, oxalate anhydre II – **b)** Réaction 3+4, oxycarbonate – **c)** Réaction 5, oxyde I – **d)** Réaction 6, oxyde II.

L'isotherme d'adsorption de l'oxalate déshydraté II (échantillon synthétisé avec un palier à 165 °C et une rampe préalable de 20 °C.min⁻¹) semble être de type II (Figure 33.a), ce qui correspond à un matériau non mésoporeux ou macroporeux. Étant donné sa faible surface spécifique mesurée (autour de 5 m².g⁻¹), ce composé est plutôt non poreux.

Pour la plupart des intermédiaires des réactions 3+4 et 5 (Figure 33.b et c), les isothermes obtenues sont de type IV mettant ainsi en évidence la présence de mésopores. La forme des hystérésis correspond à la catégorie H2 et/ou H4, ce qui indique que ces mésopores peuvent être en intercommunication et/ou en forme de « feuillets ».

Pour finir, même si les isothermes des oxydes II synthétisés à haute température montrent des hystérésis difficiles à classer (Figure 33.d), celles-ci pourraient être de catégorie H3 qui correspond aux adsorbants formant des agrégats. Dans ce cas, la texture non rigide du matériau n'est pas caractéristique d'une mésoporosité définie. De plus, ces boucles d'hystérésis sont moins marquées que pour les solides issus des réactions précédentes, témoignant ainsi d'une possible destruction de la structure poreuse préalablement formée.

Étant donné ces derniers résultats, une exploitation des isothermes par la méthode BJH^[58] s'impose. En effet, celle-ci est la plus utilisée pour décrire et estimer la distribution de taille des mésopores en analysant pas à pas les isothermes d'adsorption-désorption de diazote dévoilant une boucle d'hystérésis (pour ces calculs la boucle est supposée de type H2).

Les distributions en volume (volume poreux par mole de cation métallique) obtenues pour les échantillons d'oxycarbonates et d'oxydes présentant ce type d'isotherme sont présentées sur le graphique de la Figure 34. Ces distributions révèlent une présence majoritaire de pores de même taille (d'environ 4 nm de diamètre) quels que soient l'intermédiaire réactionnel et les conditions opératoires utilisées pour le préparer. En effet, près de 80 % du volume poreux mesuré correspond aux pores de diamètre entre 3 et 5 nm.

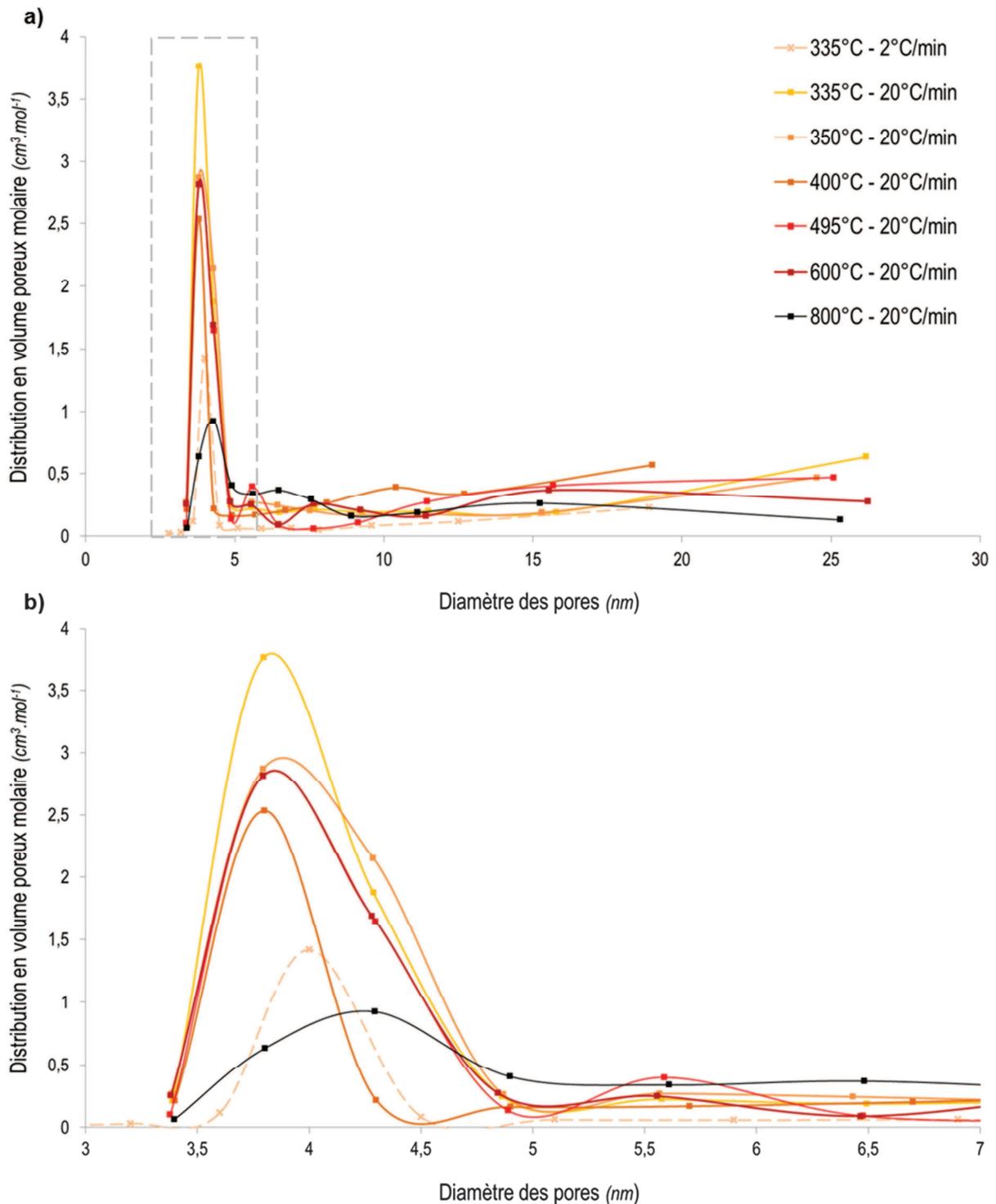


Figure 34 : Distribution de la taille des pores selon la méthode BJH – (a) domaine 0-30 nm – (b) zoom sur le domaine 3-7 nm.

La superposition des isothermes dans la Figure 33 et les distributions de taille de pores de la Figure 34 montrent une évolution de la structure poreuse des poudres avec les conditions opératoires et l'avancement de la calcination qui semble suivre les mêmes tendances que celles de la surface spécifique, ce qui pourrait indiquer un lien étroit entre ces deux caractéristiques. En effet, le précurseur oxalique anhydre présente une structure non poreuse. Puis, lors de la formation de l'oxycarbonate, le volume poreux augmente, d'autant

plus que la température de palier est faible et la rampe est forte. Celui-ci se stabilise à l'apparition de la phase oxyde I (vers 500 °C-600 °C), pour ensuite disparaître avec la poursuite du traitement thermique à plus haute température (800 °C).

La Figure 35 montre qu'il existe une relation linéaire entre ces deux caractéristiques texturales des poudres : lorsque le volume poreux augmente de 1 cm³, une surface spécifique de près de 530 m² est créée, le tout par mole de cation métallique. Le volume mésoporeux (volume total correspondant aux pores de diamètre équivalent entre 0 et 30 nm) semble être à l'origine de la surface spécifique des poudres.

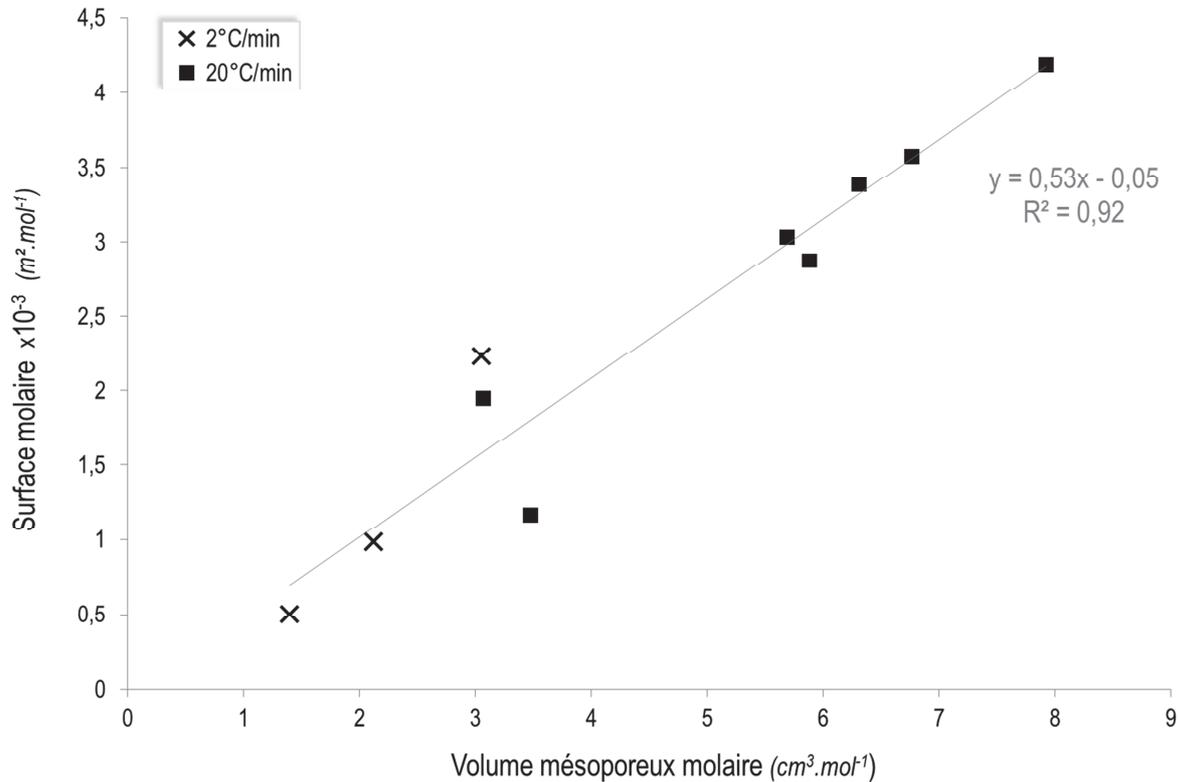


Figure 35 : Corrélation entre le volume mésoporeux molaire et la surface molaire.

II.2.2.d) Surface spécifique et taille des particules

Ici, l'étude se limite aux étapes influençant le plus la texture de la poudre ; les analyses seront donc menées seulement sur les intermédiaires oxycarbonates et oxydes. Grâce aux données de surface spécifique, le diamètre des particules associées peut être déterminé à l'aide de l'équation (E 3) citée au § II.1.2.c). Pour cela, la densité ρ est considérée égale à celle de l'oxyde théorique (soit 9,3 g.cm⁻³) quel que soit l'intermédiaire réactionnel ; en effet, la variation en masse (11,9 % en théorie) et en volume entre l'oxycarbonate et l'oxyde sont supposées négligeables. Puis, l'estimation est effectuée en prenant en compte différentes morphologies de particules ; c'est-à-dire soit une forme cylindrique avec $X = 4$, soit une forme sphérique ou cubique avec $X = 6$. Les résultats sont donnés sur le Tableau 10 sous le nom de d_{BET} .

Afin de comparer et vérifier ces valeurs calculées, deux autres moyens sont utilisés sur certaines poudres pour la détermination de la taille des particules ; les résultats sont regroupés sur le Tableau 10 :

- l'analyse granulométrique par images MEB sur les grains cylindriques. Cette méthode (détaillée dans l'Annexe A) consiste à déterminer le nombre de particules appartenant aux différentes classes de diamètre équivalent circulaire (d_{ECD}) en les comptant sur un certain nombre de clichés MEB. Ensuite, ces points expérimentaux sont modélisés à l'aide d'une loi log-normale afin d'obtenir le diamètre équivalent médian noté d_{MEB} . Ce diamètre équivalent correspond à la longueur des grains cylindriques (cf. Annexe A) ; le diamètre réel des cylindres est estimé visuellement à 30 % de la longueur (d_{MEB}).
- la détermination de la taille des cristallites à l'aide des diffractogrammes RX (méthode présentée dans l'Annexe A), ce paramètre est noté d_{DRX} .

Tableau 10 : Taille des particules pour les intermédiaires oxycarbonate et oxydes déterminées par différentes techniques.

Echantillons		d_{BET}		d_{DRX}	d_{MEB}
Isotherme (°C)	Rampe (°C.min ⁻¹)	Cylindres (nm)	Sphères / Cubes (nm)	(nm)	(nm)
335	2	50	74	amorphe	-
	20	27	40	-	-
350	20	31	46	amorphe	951
400	20	38	58	amorphe	-
495	2	109	164	3	-
	20	38	57	-	-
600	20	32	48	-	-
800	2	198	297	18	-
	20	78	116	-	-

D'après le Tableau 10, les différences entre les diamètres des particules déterminés par l'ensemble des méthodes analytiques sont notables. La valeur définie par les analyses MEB est de l'ordre de 1 μ m, elle représente la longueur des grains en forme de bâtonnets cylindriques toujours présents tout au long de la calcination. Celles données par la DRX et correspondant au diamètre des cristallites sont plutôt nanométriques (entre 3 et 18 nm), ce qui indique que les grains cylindriques sont polycristallins. Enfin, les valeurs calculées à partir des mesures BET varient entre 40 et 300 nm, grandeurs intermédiaires entre les cristallites et les grains cylindriques.

II.2.2.e) Synthèse et interprétation des résultats

Les résultats par la méthode BET montrent une allure générale de l'évolution de la surface spécifique en forme de cloche, où la création de surface se produit lors de la synthèse de l'intermédiaire oxycarbonate suivie d'une chute de surface spécifique pour les phases oxydes aux hautes températures de calcination (Figure 30). Cette évolution de la surface spécifique est étroitement liée à l'apparition d'une structure mésoporeuse comme le montre la Figure 35.

Une estimation du pourcentage de volume poreux dans un grain (détail de calculs en Annexe C) est présentée sur la Figure 36.

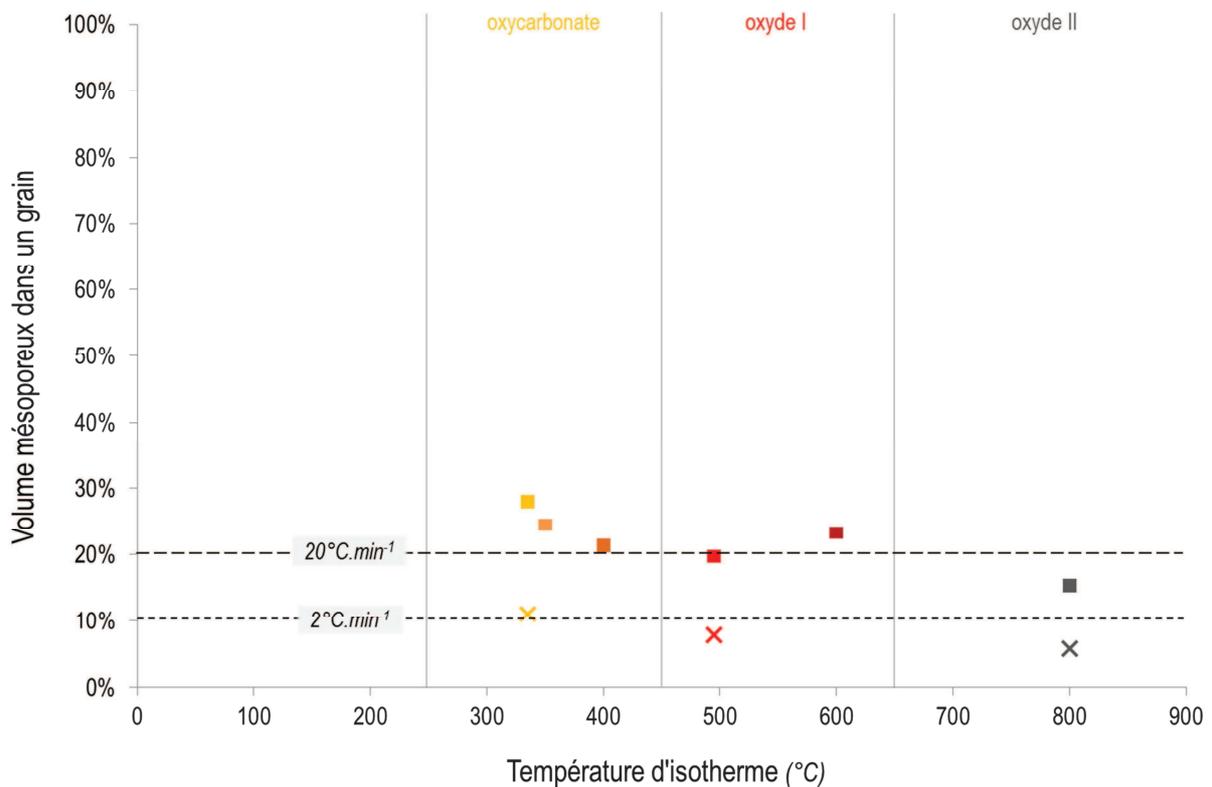


Figure 36 : Estimation du pourcentage de volume poreux par grain.

Les pourcentages de volume poreux dans un grain se regroupent autour de deux différentes valeurs, à savoir : environ 10 % de volume poreux pour les échantillons calcinés à faible rampe et 20 % pour ceux produits à forte rampe. Cette différence peut être expliquée par le fait que lors d'une calcination lente la structure intragranulaire a le temps de s'organiser et donc certaines porosités peuvent être éliminées. Dans ce cas, le grain cylindrique initial subirait une contraction volumique d'environ 11 % afin d'expliquer la différence de volume poreux tout en gardant la même quantité de solide (un schéma d'illustration est proposé sur la Figure 37).

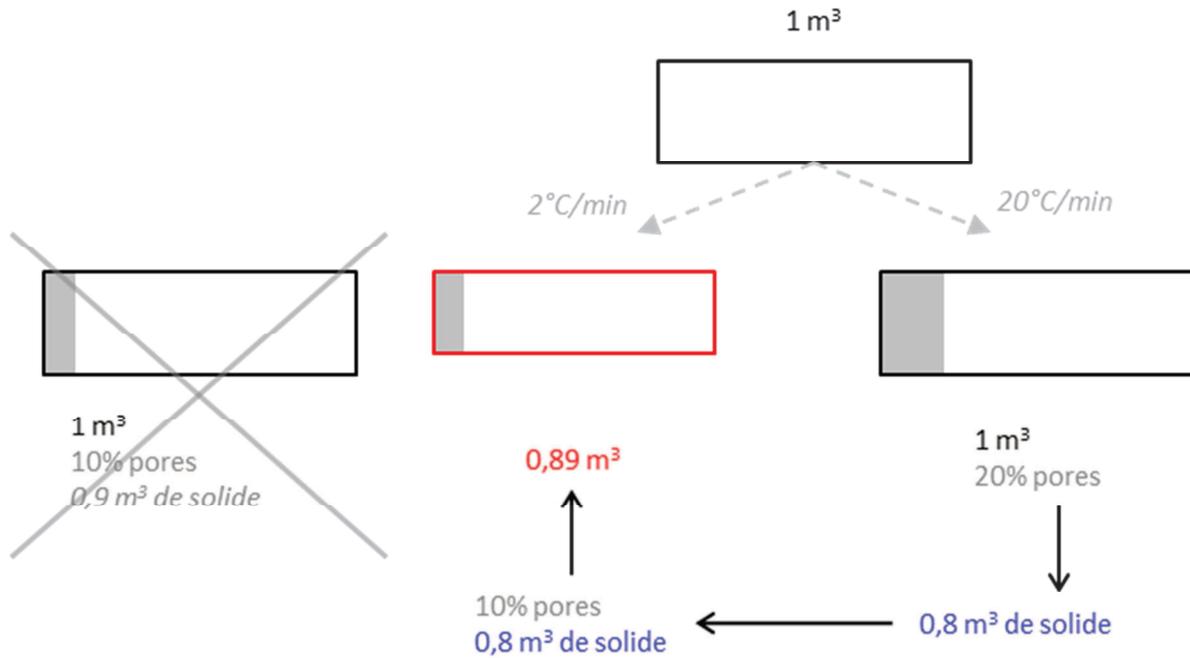


Figure 37 : Illustration de la contraction des grains selon la rampe de calcination.

Cependant, les résultats granulométriques par MEB montrent des distributions granulométriques semblables pour l'ensemble des intermédiaires analysés avec un diamètre équivalent (longueur) proche de $1 \mu\text{m}$ (quelle que soit la rampe). La similitude entre ces résultats granulométriques peut être expliquée par le fait qu'une différence de 10 % volumique (grandeur en 3D) correspond à une variation en taille (grandeur en 1D) de seulement 3,5 %. Cet écart est donc très faible et négligeable lors de la mesure des diamètres équivalents par observations MEB. De plus cette contraction peut être négligeable par rapport à la contraction globale lors de la calcination. En effet, il est possible que le taux de contraction des grains soit plus important dans les étapes à basse température (déshydratations et décomposition des groupements oxalates) que sur les derniers intermédiaires oxycarbonate et oxyde où la taille et le volume des grains semblent rester constants. Ces observations sont en accord avec les études menées par D. Horlait lors de sa thèse^[59]. En étudiant la décomposition des oxalates mixtes Ce-Nd, Th-Nd et Th-Dy, il a mis en évidence de manière générale une diminution des dimensions des grains d'environ 30 %. Il a constaté que près de 85 % de cette contraction s'effectue à des températures inférieures à 350°C .

En outre, pour les intermédiaires oxycarbonates, la taille des particules déterminées grâce aux surfaces BET ne correspondent pas à la taille des grains cylindriques observés par MEB. La surface spécifique mesurée correspond donc à celle de particules à l'intérieur d'un grain cylindriques entourées d'une structure mésoporeuse et non pas seulement à la surface extérieure des grains. De plus, pour les produits oxydes, la taille des cristallites donnée par la DRX est bien inférieure à la taille des particules déterminée par les surfaces BET. Ceci indique donc que les particules intragranulaires sont polycristallines.

Le nombre de ces particules intragranulaires (noté n_d) peut être déterminé à l'aide de l'équation (E 4) qui représente le volume total des particules dans un grain divisé par le

volume d'une particule (noté v_d). En considérant les variations de masse et de volume négligeables, le volume d'un grain cylindrique (V_{grain}) est calculé pour une longueur de 1 μm (ordre des diamètres équivalents observés au MEB) et un diamètre de 0,3 μm (estimation correspondante à 30 % de la longueur du cylindre) pour l'ensemble des échantillons. Le volume mésoporeux ($V_{mésoporeux}$) correspond au volume mesuré par la méthode BJH et le volume d'une particule (v_d) est déterminé en considérant des sphères de diamètre $d_{\text{BET,sphères}}$ (détails en Annexe C).

$$n_d = \frac{V_{grain} - V_{mésoporeux}}{v_d} \quad (\text{E } 4)$$

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 38, les traits pointillés ne sont qu'une indication de l'éventuelle allure de l'évolution du nombre de particules. Une erreur relative de 25 % est estimée sur la détermination de n_d . Cette valeur correspond à une erreur de mesure de $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ sur des surfaces spécifiques de l'ordre de la dizaine de mètres carrés par gramme (ordre de grandeur des plus fortes surfaces spécifiques mesurées sur les intermédiaires réactionnels). Les données témoignent de la création d'un grand nombre de particules intragranulaires (d'autant plus important que la rampe de chauffe est élevée) avec la formation de l'oxycarbonate, ce nombre diminue par la suite au fur et à mesure de la stabilisation de la phase oxyde finale.

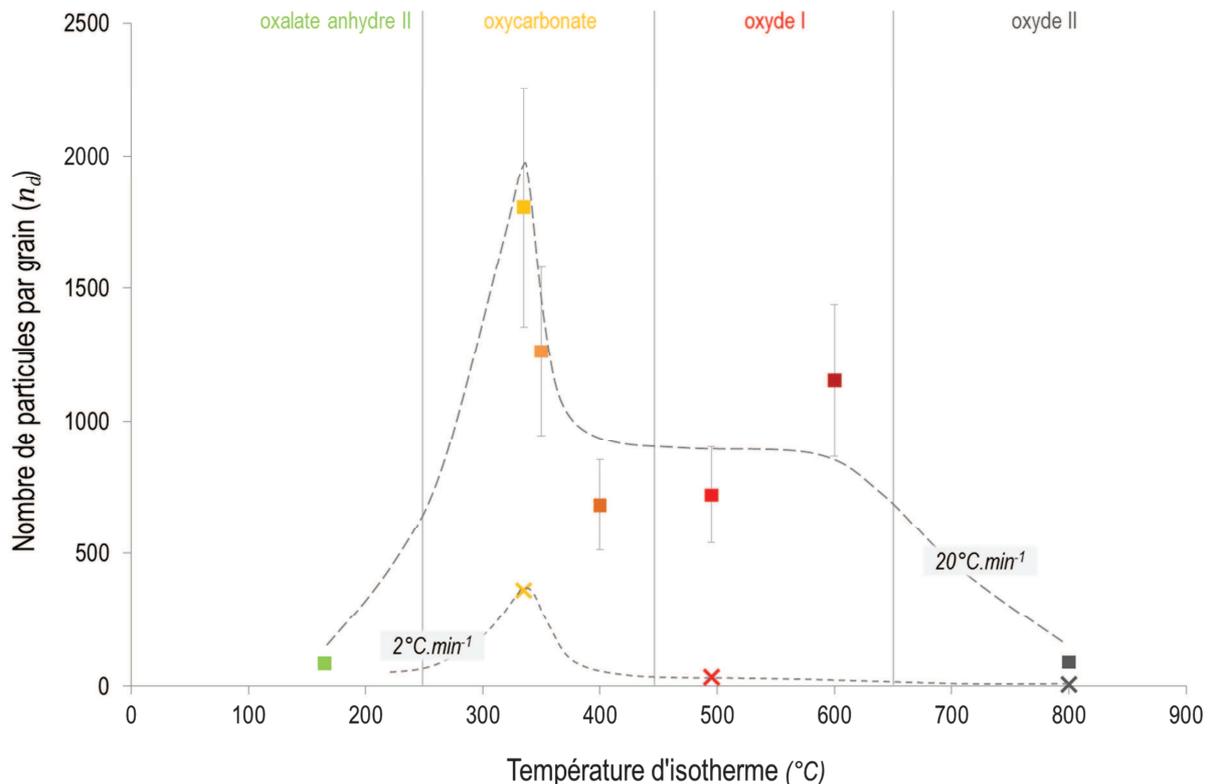


Figure 38 : Nombre de particules sphériques intragranulaires par grain cylindrique.

L'ensemble des données acquises révèle une forte influence des dernières réactions de décomposition sur la surface spécifique de la poudre, sans pour autant impacter la morphologie cylindrique des grains micrométriques. Dès lors, l'étude pour comprendre l'évolution de la structure intragranulaire peut être concentrée sur ces étapes d'intérêt :

- réactions 3+4 pour la synthèse de l'oxycarbonate avec création de surface spécifique,
- réaction 5 et réaction 6 pour la formation de la phase oxyde visée et le contrôle de la surface spécifique associée.

▪ Formation de l'oxycarbonate

Lors de la formation de l'intermédiaire oxycarbonate, la création d'une importante surface spécifique est accompagnée de l'apparition d'une structure mésoporeuse interconnectée autour de particules intragranulaires. Ces dernières, considérées sphériques de diamètre entre 40 et 80 nm, seraient formées à l'intérieur d'un grain cylindrique micrométrique ; autour desquelles s'organise une structure de mésopores d'un diamètre équivalent de l'ordre de 4 nm. La présence de mésopores de cette taille quelles que soient les conditions de préparation de l'oxycarbonate a été mise en évidence. Il est donc possible qu'une caractéristique propre et commune aux différents composés conditionne le chemin de départ de gaz et donc la construction et l'agencement des pores, comme par exemple la structure cristalline initiale du précurseur oxalique (série hexagonale présentée dans le Tableau 1 du § 1.2.1 avec des paramètres de maille pour les oxalates d'intérêt se situant entre 1 et 2 nm). En effet, celle-ci est composée de canaux dont le diamètre est de l'ordre de 1 nm qui pourraient déterminer un premier chemin préférentiel pour le départ des molécules gazeuses lors de la décomposition, créant ainsi des cavités dont les dimensions sont fixées par l'organisation atomique : des mésopores de diamètre avoisinant les 4 nm.

Les valeurs de surface spécifique obtenues sont d'autant plus élevées que la rampe de calcination est forte. En effet, avec un chauffage rapide la quantité de gaz de décomposition à évacuer augmente dans un intervalle de temps plus court par rapport à un chauffage lent, ce qui peut engendrer une augmentation de la pression plus forte à l'intérieur des grains. Ce phénomène peut donc entraîner la formation d'une structure poreuse importante permettant l'évacuation d'un dégagement gazeux rapide, ainsi que la fragmentation d'un grain en nombreuses particules intragranulaires de petite taille, donnant des surfaces spécifiques plus élevées. De plus, lorsque la rampe est faible, non seulement les dégagements gazeux sont étalés dans le temps donc les porosités sont minimisées, mais aussi les structures intragranulaires (telles que les particules sphériques ou les pores) ont le temps de se réorganiser pour donner des solides plus ordonnés à surfaces spécifiques plus faibles.

En ce qui concerne la chute de la surface spécifique avec la « température caractéristique » de préparation de l'oxycarbonate, elle peut s'expliquer par le fait que plus la température de calcination en isotherme est importante, plus la coalescence des particules est favorisée. En effet, avec l'augmentation de la température d'isotherme, le nombre de particules diminue et leur taille croît. Un réarrangement textural intragranulaire des particules et des pores est ainsi à l'origine de surfaces spécifiques de plus en plus faibles. Un deuxième phénomène contribuant à cette chute de surface spécifique peut être la formation précoce d'une fine couche d'oxyde à plus faible surface spécifique sur ces

intermédiaires oxycarbonates. En effet, les réactions successives de décomposition ont tendance à se chevaucher et sont difficiles à séparer. Il est donc possible que sur les échantillons d'oxycarbonate présentant des degrés d'avancement très proches de 1, la transformation en oxyde ait été initiée. Cette dernière hypothèse est confortée par les résultats DRX de la Figure 28 où certains pics correspondant à la structure cubique de l'oxyde commencent à apparaître sur le diffractogramme de l'oxycarbonate amorphe synthétisé à 335 °C. De plus, des observations MET sur ce type d'échantillon montrent une fine couche cristallisée à la surface des cylindres d'oxycarbonate amorphes (Figure 39 ci-après). L'ensemble des clichés MET ont été réalisés au Centre Pluridisciplinaire de Microscopie électronique et de Microanalyse (CP2M) de l'université Aix-Marseille sur un appareil JEOL JEM 2010F URP22.

▪ Formation de l'oxyde I

Lors de l'apparition de la phase oxyde I (réaction 5), la structure intragranulaire semble être figée et proche de celle de l'oxycarbonate à haute température (400 °C). En effet, le volume poreux ainsi que la surface spécifique sont proches quelles que soient les températures d'isothermes utilisées pour la synthèse de l'oxyde I. Il est donc possible que, lors de l'étape de décomposition 5, la structure oxyde cristallise à l'intérieur des particules intragranulaires créées lors de la formation du précurseur oxycarbonate. Le nombre et la taille de ces particules restent donc inchangés au cours de la réaction 5, de même que la mésoporosité et la morphologie cylindrique du grain global, donnant ainsi naissance à une structure oxyde I stabilisée à basse température (500 °C-600 °C) à forte surface spécifique. Ces résultats sont en accord avec les travaux présentés dans la littérature par Guo^[60] qui montrent la synthèse d'oxydes poreux par décomposition de précurseurs oxaliques, dû à l'obtention d'un assemblage intragranulaire de particules et de mésopores.

▪ Formation de l'oxyde II

Pour finir, les oxydes II préparés à haute température (800 °C) témoignent d'une forte chute de surface spécifique s'accompagnant d'une destruction de la structure mésoporeuse du matériau, d'une forte diminution du nombre de particules intragranulaires et d'une augmentation de leur taille. Ceci serait en accord avec l'activation du phénomène de pré-frittage à haute température de calcination à l'échelle du grain qui favorise la coalescence des particules intragranulaires aux dépens du réseau poreux.

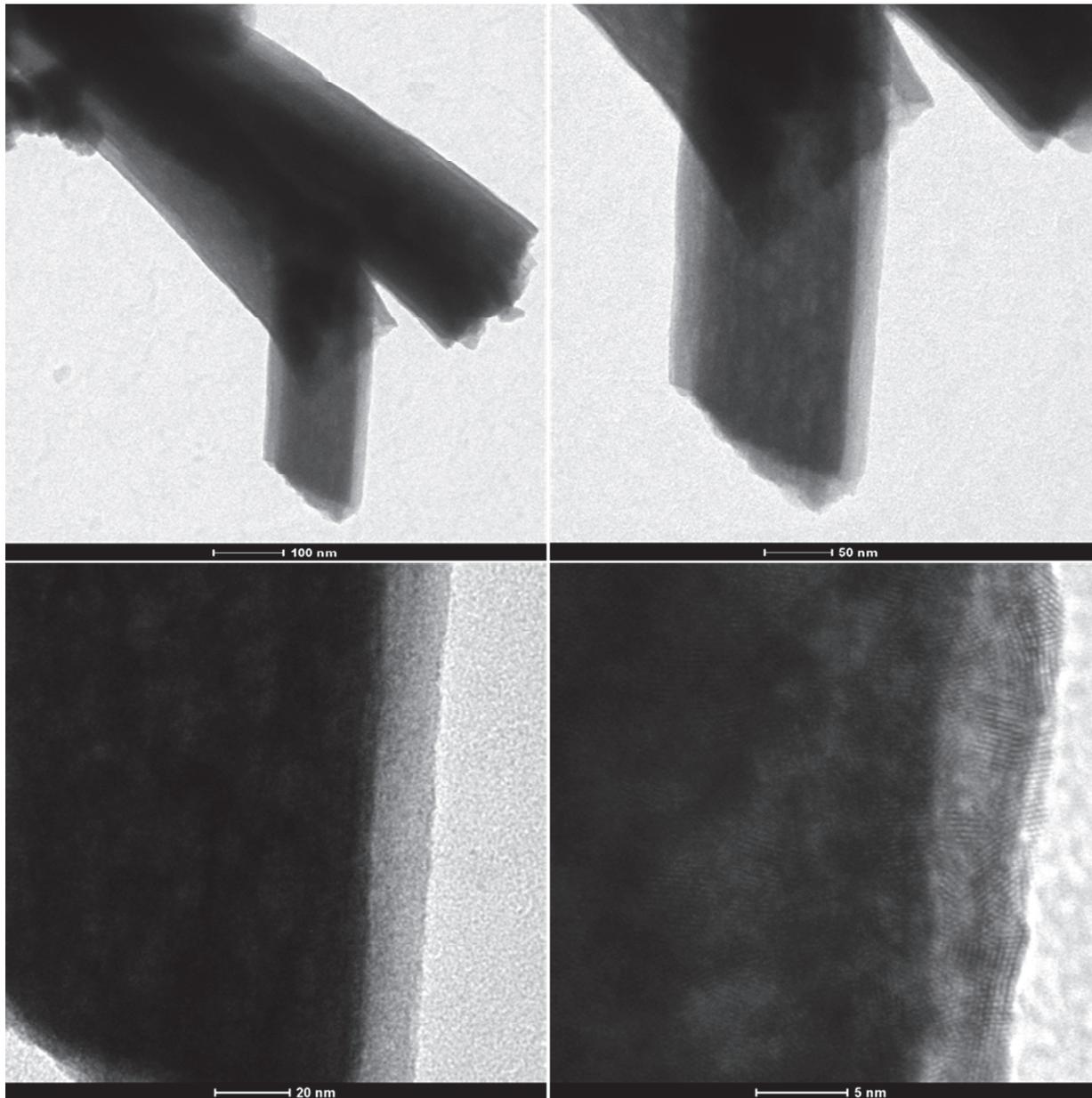


Figure 39 : Observations MET à différents grossissements d'un grain d'oxycarbonate synthétisé à 350 °C pendant 10 h.

En conclusion, les dernières étapes de décomposition impactent fortement la texture intragranulaire des poudres sans pour autant changer la morphologie globale des grains cylindriques :

- Au cours de la formation de l'oxycarbonate (étapes 3+4), le départ des gaz de décomposition conduit à une fragmentation du grain cylindrique qui donne naissance à un assemblage de particules intragranulaires générant un réseau de mésopores interconnectés d'environ 4 nm de diamètre. Cette structure d'assemblage est à l'origine des fortes surfaces spécifiques.
- L'apparition de la phase oxyde I (étape 5) se déroule à l'échelle des particules intragranulaires avec le maintien de la structure mésoporeuse et donc de la surface spécifique.
- Lors de l'étape 6 donnant l'oxyde final, la coalescence des particules intragranulaires est fortement favorisée entraînant une destruction de la structure poreuse des grains et donc la chute de la surface spécifique.

II.2.3. Caractérisations d'intermédiaires obtenus par traitement thermique particulier

Afin de compléter cette étude et de mieux comprendre l'évolution morphologique et texturale des poudres au cours de la calcination, des essais et des analyses complémentaires sont effectués, notamment sur les transformations influençant le plus ce phénomène, à savoir : les réactions 3+4 conduisant à la formation de l'oxycarbonate, ainsi que la réaction 5 pour l'apparition de la phase oxyde. Deux types de traitements thermiques sont considérés et présentés ci-dessous, en plus des essais en palier isotherme déjà présentés au § II.2.1 (Figure 40.a) :

- des calcinations en rampe sans maintien en palier isotherme (Figure 40.b), afin de connaître l'état des solides en début de palier isotherme ; les rampes en température restent les mêmes que pour les essais avec un palier isotherme,
- des essais à double isotherme (Figure 40.c) composés d'une forte rampe en température ($20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) et d'un premier palier (10 h) pour stabiliser l'oxycarbonate avant la transformation en oxyde ; puis une rampe modérée ($5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) afin d'éviter tout dépassement excessif en température lors de l'apparition de l'oxyde suivie d'un second palier (10 h) pour consolider cette phase d'intérêt. Dans ce cas, le premier palier sera appelé « palier précurseur ».

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus pour la totalité des échantillons est regroupé dans le Tableau 11 présenté à la fin de ce chapitre.

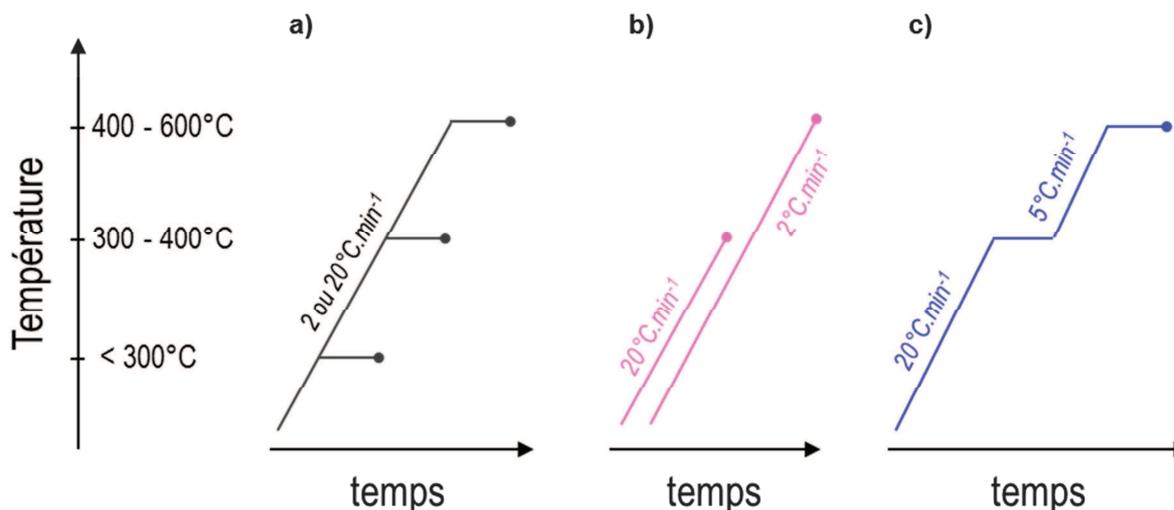


Figure 40 : Traitements thermiques appliqués pour la synthèse des intermédiaires de calcination, la représentation des rampes est schématique – (a) essais avec palier isotherme – (b) essais sans palier isotherme – (c) essais avec palier isotherme et « palier précurseur ».

Le solide intermédiaire synthétisé à 400°C avec une forte rampe de chauffe et sans maintien de palier isotherme présente un degré de transformation par rapport aux étapes 3+4 d'environ 0,8. Il possède les caractéristiques suivantes :

- une surface spécifique de $19,1 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ correspondant à des particules intragranulaires sphériques d'un diamètre $d_{\text{BET}} = 34 \text{ nm}$,
- des mésopores de diamètre équivalent d'environ 4 nm donnant un important volume poreux de $10,9 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ de cation,
- une structure amorphe,
- des grains cylindriques (Figure 41.a) avec une longueur (d_{MEB}) de 755 nm .

Cet échantillon témoigne à nouveau de la création d'une forte surface spécifique avec la formation progressive de l'oxycarbonate. Cette surface chute par la suite lorsque qu'un palier est maintenu en température (de $19,1$ à $11,2 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ pour une « température caractéristique » de 400°C), sûrement du fait d'une réorganisation de la structure lorsque le produit de réaction oxycarbonate est stabilisé ou à la formation d'une couche d'oxyde de manière prématurée comme montré au § II.2.2.e).

La Figure 41.a et la Figure 41.b montrent des clichés MEB des intermédiaires correspondant aux étapes 3+4, obtenus respectivement sans palier et avec palier de 10 h. Tout d'abord, ils révèlent le maintien de la morphologie cylindrique des grains au cours de la transformation. Puis, une structure poreuse est bien visible en accord avec les surfaces spécifiques et les volumes poreux élevés.

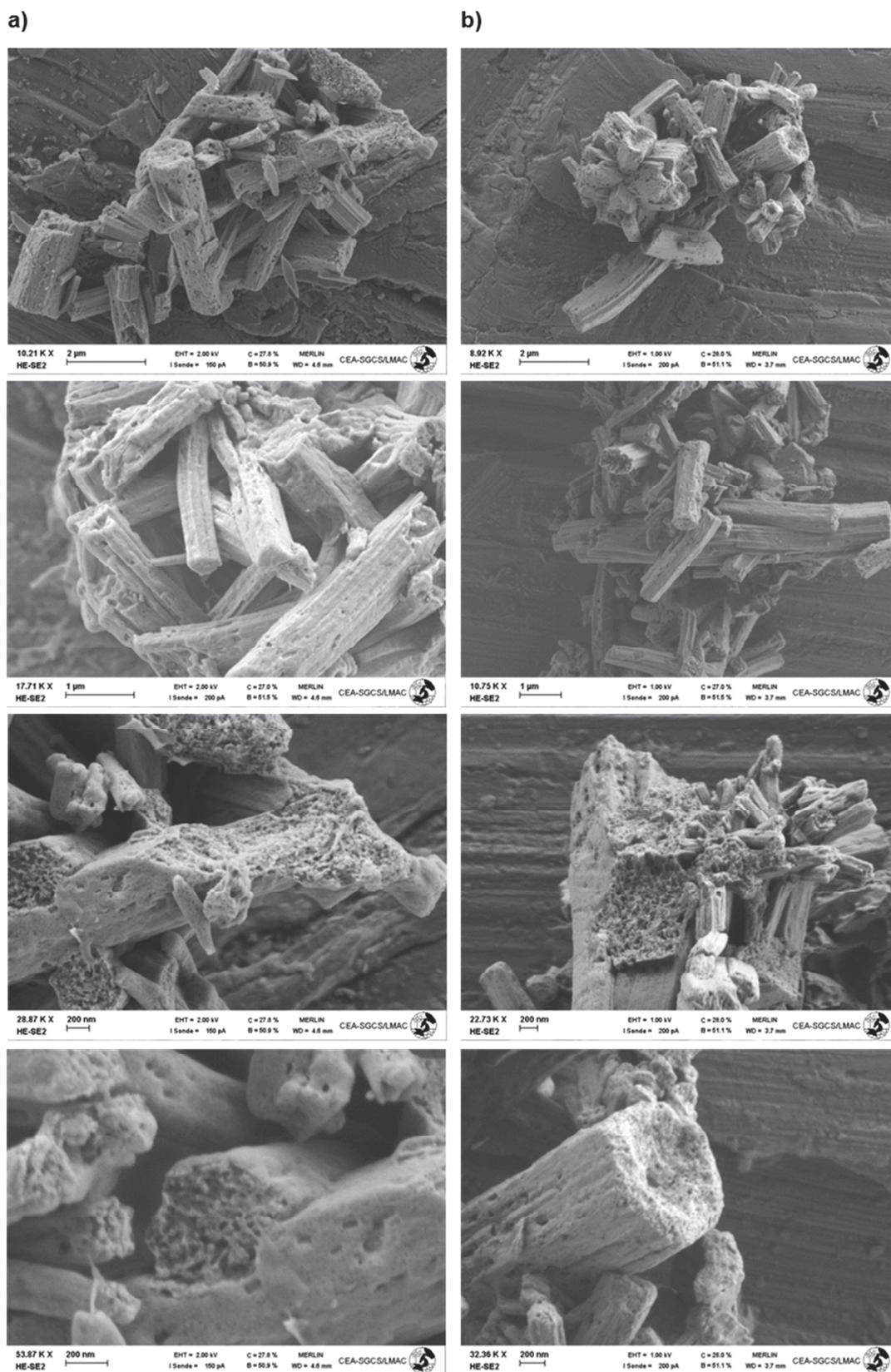


Figure 41 : Observations MEB des intermédiaires correspondant aux étapes 3+4 synthétisés à $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ – (a) essai à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ sans palier isotherme – (b) essai à $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec palier isotherme de 10 h.

L'intermédiaire de la réaction 5 obtenu à 495 °C avec une faible rampe et sans palier isotherme possède un degré d'avancement de 0,25. Les résultats des analyses sur cet échantillon sont les suivants :

- une surface spécifique de $3,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ correspondant à des particules intragranulaires sphériques d'un diamètre $d_{\text{BET}} = 180 \text{ nm}$,
- des mésopores toujours de diamètre équivalent d'environ 4 nm donnant un faible volume poreux de $2,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ de cation,
- une structure cristalline de phase cubique avec des cristallites d'un diamètre moyen d_{DRX} de l'ordre de 5 à 8 nm,
- des grains cylindriques (Figure 42) avec une longueur (d_{MEB}) de 830 nm.

Lorsque l'échantillon est maintenu en palier isotherme à 495 °C pendant 10 h, son degré d'avancement vaut 1 indiquant que la décomposition de l'oxycarbonate est totale. Malgré l'écart entre leurs taux de transformation (degré d'avancement 0,25 et 1), les caractéristiques texturales très proches (par exemple, les surfaces spécifiques sont de 3,9 et $3,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ respectivement). Ces résultats montrent à nouveau une certaine stabilité de la texture des grains au cours de la réaction 5 comme l'avaient indiqué les essais à palier isotherme à différentes « températures caractéristiques ». En effet, la structure intragranulaire (porosités, nombre et volume des particules) semble être peu altérée pendant cette transformation.

Comme discuté précédemment (cf. § II.2.2.e) , l'utilisation d'une rampe faible limite la fragmentation des grains et génère des surfaces spécifique et des volumes poreux plus faibles. D'ailleurs, les images MEB (Figure 42) des grains cylindriques révèlent des surfaces plus lisses que celles des grains issus des essais à rampe forte (Figure 41).

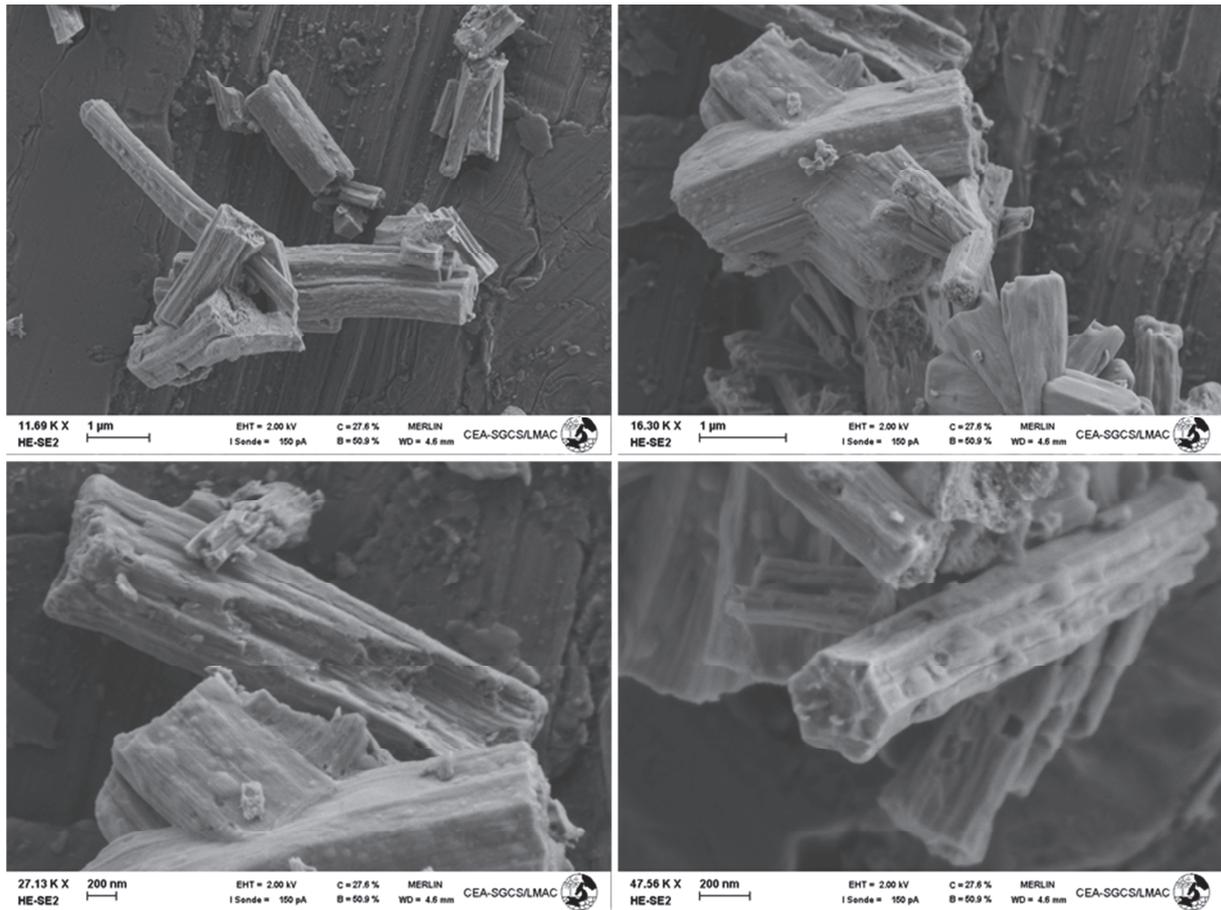


Figure 42 : Observations MEB de l'intermédiaire correspondant à l'étape 5 synthétisé à $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et $495\text{ }^{\circ}\text{C}$ sans palier isotherme.

Les deux derniers échantillons synthétisés correspondent aux essais avec un « palier précurseur » à 350 ou $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ suivi d'un palier isotherme de préparation de la phase oxyde à $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 10 h (étape 5). Les deux solides présentent des degrés d'avancement proche de 1. Les caractéristiques obtenues sont :

- des surfaces spécifiques de $11,7$ et $11,9\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ correspondant à des particules intragranulaires sphériques d'un diamètre d_{BET} de l'ordre de 50 nm ,
- des mésopores toujours de diamètre équivalent d'environ 4 nm donnant un volume poreux autour de $5\text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ de cation,
- une structure cristalline de phase cubique avec des cristallites d'un diamètre moyen d_{DRX} de l'ordre de 15 nm ,
- des grains cylindriques (Figure 43) avec une longueur (d_{MEB}) de $1,14\text{ }\mu\text{m}$.

La stabilité de la texture du matériau oxyde produit lors de l'étape 5 est à nouveau prouvée par les essais avec un « palier précurseur ». En effet, ces résultats montrent que la structure intragranulaire créée lors des réactions 3+4 avec une forte rampe de chauffe (pendant le traitement en « palier précurseur ») est conservée lors de la formation de l'oxyde I, même si la rampe de chauffe appliquée pour atteindre le palier de la réaction 5 est faible. L'ensemble des surfaces spécifiques mesurées sur les échantillons d'oxyde I avec un traitement en amont à forte rampe de chauffe se trouvent dans un intervalle allant de 11 à $13\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Le nombre et la taille des particules intragranulaires, ainsi que la structure mésoporeuse, semblent donc être conservés au cours de l'étape de décomposition 5.

Afin de visualiser cette structure intragranulaire, notamment la porosité, différentes observations par microscopie sont réalisées sur l'échantillon d'oxyde I synthétisé avec un « palier précurseur » à 350 °C. Tout d'abord, des clichés MEB sur une préparation classique des poudres sont présentés sur la Figure 43. Ces images révèlent l'existence de porosités en forme de canaux ainsi que une forme de grain cylindrique toujours inchangée. Puis, une préparation avec un enrobage en résine destinée à la fabrication d'une lame mince par FIB (Philips FIB 200 TEM) est réalisée et observée par MEB et MET au CP2M de l'université Aix-Marseille ; les clichés correspondants sont regroupés sur la Figure 44. Les images MEB (Figure 44.a) montrent la présence de mésopores uniformément repartis. Les clichés MET (Figure 44.b) mettent en évidence une mésoporosité, même la taille des pores est difficile à déterminer, ainsi qu'un assemblage de particules polycristallines.

Sur l'ensemble des clichés, une structure poreuse bien présente est observée. Ces résultats confortent l'hypothèse de la formation de la phase oxyde I dans les particules intragranulaires de l'oxycarbonate sans pour autant altérer la texture poreuse et la forme globale des grains cylindres. Cette dernière n'évoluera qu'au déclenchement de la réaction 6 avec le phénomène de coalescence.

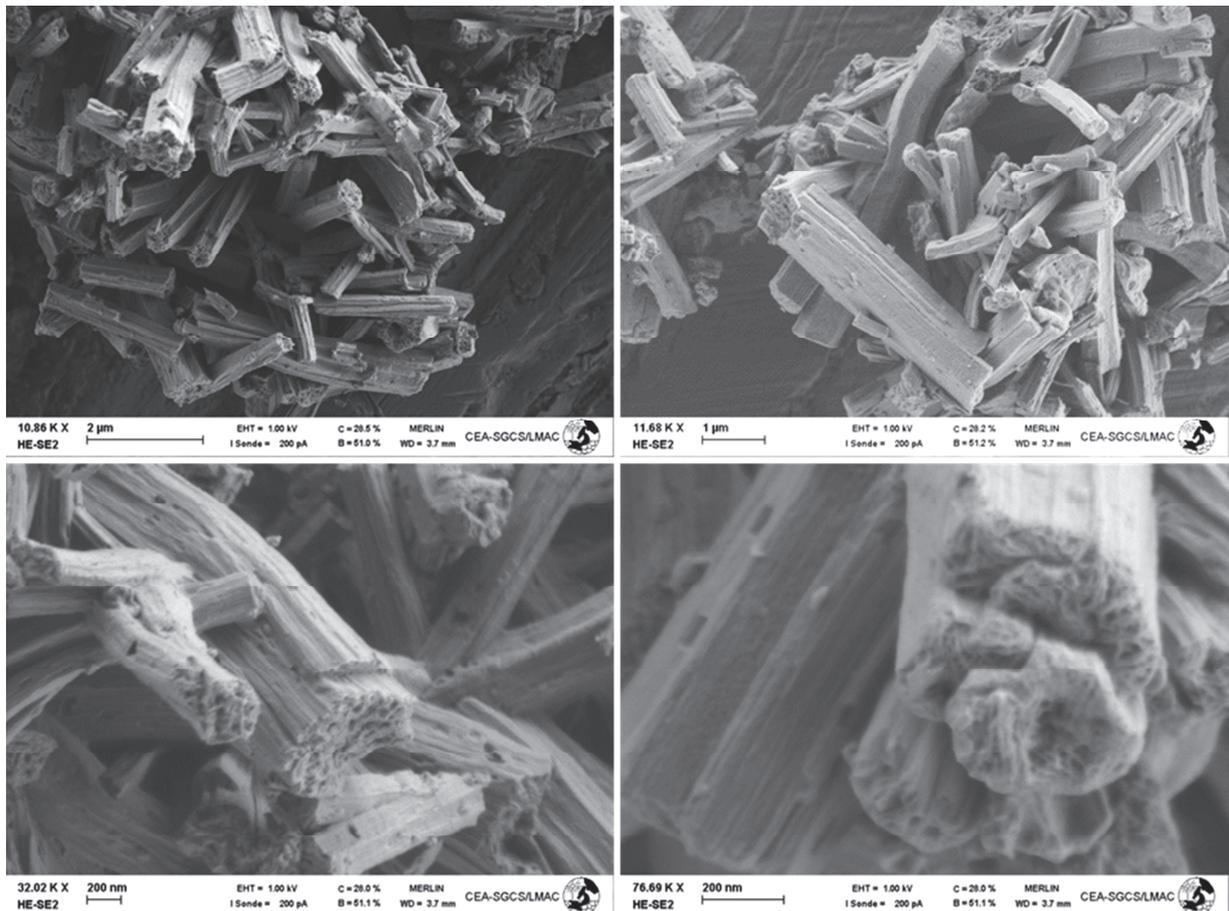


Figure 43 : Observations MEB de l'intermédiaire correspondant à l'étape 5 synthétisé avec un palier précurseur à 350 °C.

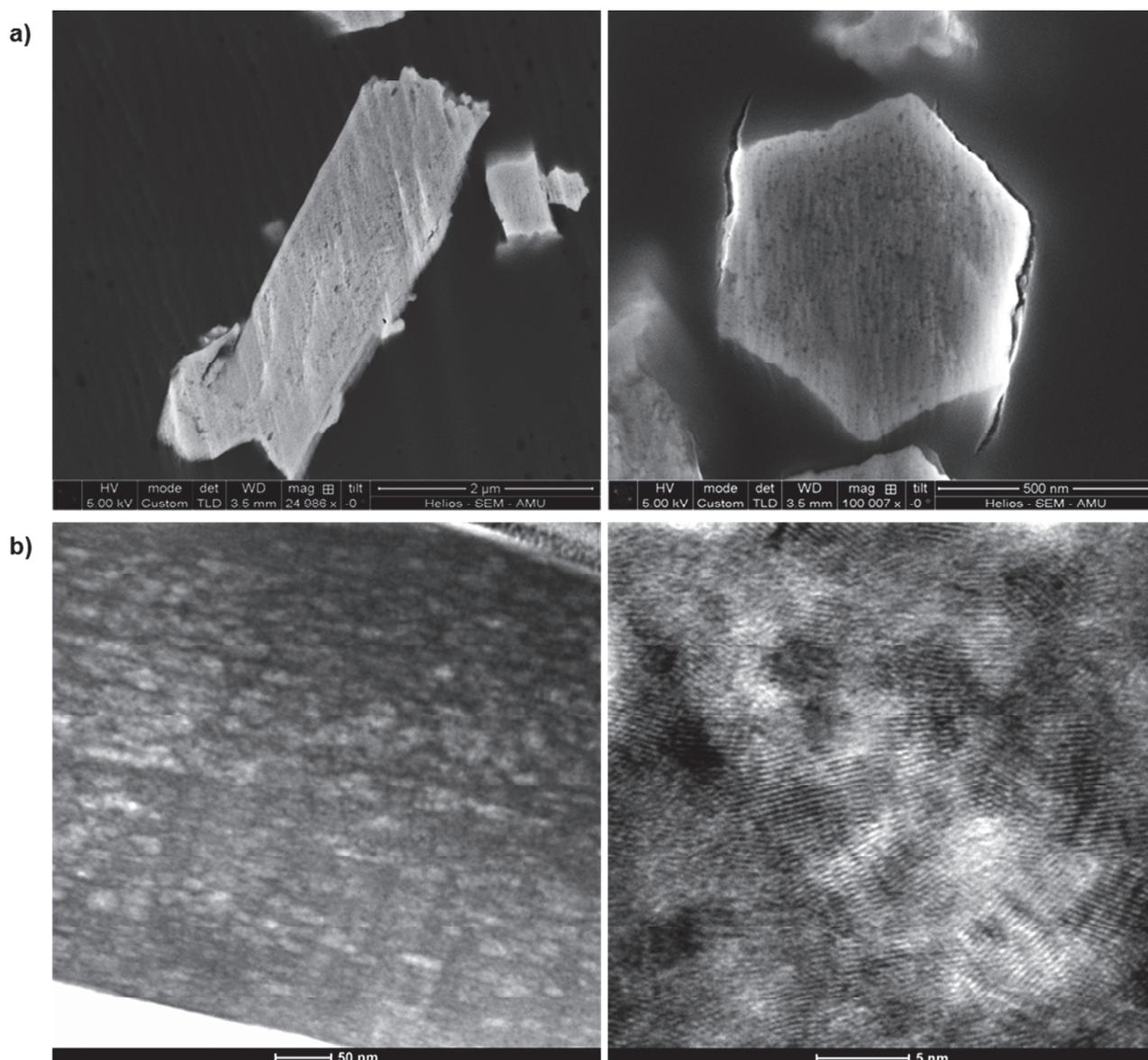


Figure 44 : Clichés réalisés sur la préparation en lame mince par FIB de l'intermédiaire correspondant à l'étape 5 synthétisé avec un palier précurseur à 350 °C – (a) MEB – (b) MET.

II.2.4. Proposition d'un schéma sur les changements morphologiques et texturales des poudres durant la calcination

Les résultats obtenus sur l'ensemble des échantillons par les différentes techniques d'analyse (Tableau 11) peuvent être rassemblés afin de proposer un schéma représentatif de l'évolution morphologique et texturale lors de la calcination. Ce type de démarche a déjà été utilisé par différents auteurs^[61-64], notamment pour décrire les changements structuraux des particules lors de la décomposition de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en MgO ou encore lors du frittage de ce même oxyde.

Tableau 11 : Synthèse des résultats expérimentaux des analyses morphologiques et texturales.

Echantillons		Analyses	TG	Ads.-Des. gaz			DRX	MEB	
Isotherme (°C)	Rampe (°C.min ⁻¹)	Traitement thermique	α (réaction)	V _{mésoporeux} (%)	S ^{spé} (m ² .g ⁻¹)	d _{BET,sphères} (nm)	d _{DRX} (nm)	d _{MEB} (nm)	
335	2	palier 10h	1 (3+4)	11	8,7	74	amorphe	-	
	20	palier 10h	1 (3+4)	28	16	41		-	
350	20	palier 10h	1 (3+4)	24	13,9	46		951	
400	20	sans palier	0,8 (3+4)	31	19,1	34		755	
	20	palier 10h	1 (3+4)	21	11,2	58		-	
495	2	sans palier	0,25 (5)	8	3,6	180		8	830
	2	palier 10h	0,9 (5)	8	3,9	166		3	-
	20	palier 10h	0,8 (5)	20	11,3	57		-	-
600	20	palier 10h	0,9 (5)	23	13,4	48		-	-
	20, 5	« palier précurseur » à 350 °C	0,9 (5)	22	11,7	55		15	1140
	20, 5	« palier précurseur » à 400 °C	1 (5)	19	11,9	54	-	-	
800	2	palier 10h	1 (6)	6	2,2	294	18	-	
	20	palier 10h	0,9 (6)	15	5,5	117	-	-	
1000	2	sans palier	1 (6)	-	-	-	25	-	

La Figure 45 rassemble les données de surface spécifique molaire de la totalité des échantillons analysés en fonction de l'avancement de chaque étape réactionnelle. Le schéma de l'évolution morphologique et texturale ainsi qu'une synthèse des résultats analytiques sont proposés sur la Figure 46. L'étude est focalisée sur les étapes influençant le plus les caractéristiques texturales des poudres, c'est-à-dire pour des températures supérieures à 250 °C.

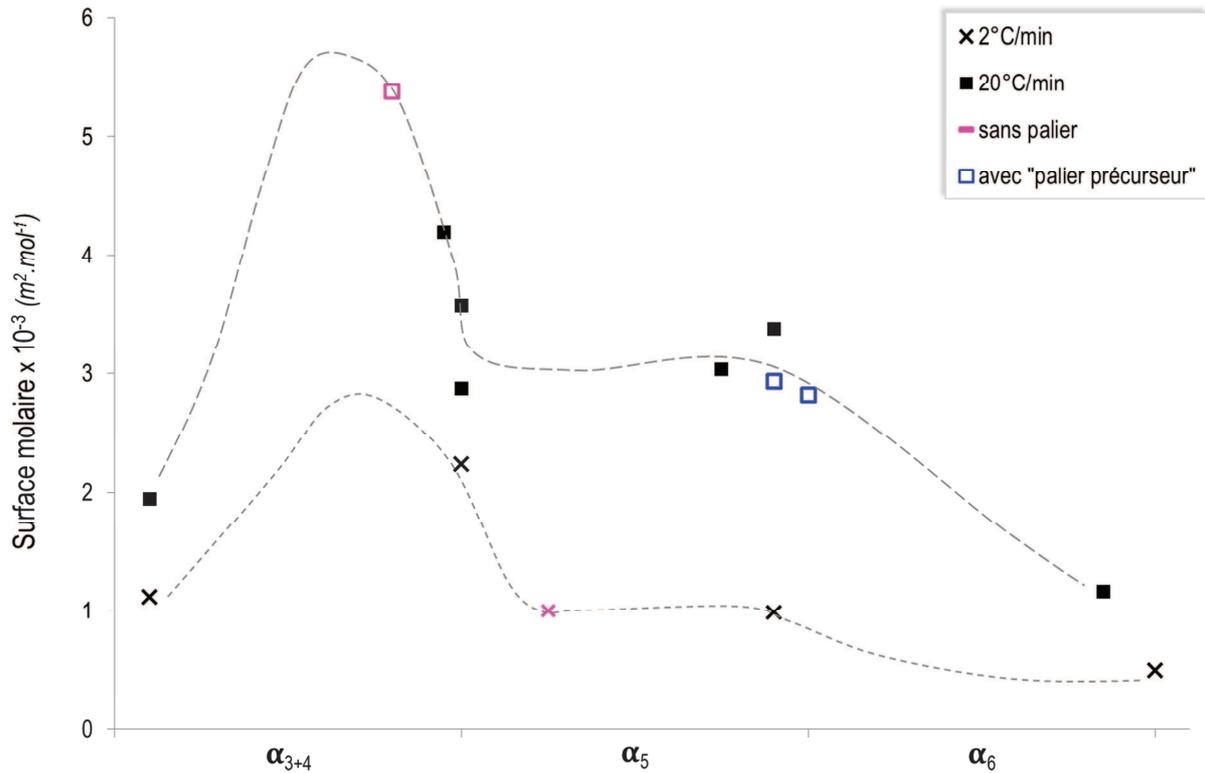


Figure 45 : Synthèse des résultats en surface spécifique molaire pour l'ensemble des échantillons analysés, les traits pointillés ne donnent qu'une indication sur l'évolution des points expérimentaux.

Deux types de traitement thermique sont distingués : une calcination dite « lente » avec des rampes de chauffe de l'ordre de un degré par minute (partie gauche de la Figure 46) et une calcination dite « rapide » avec des rampes de l'ordre de la dizaine de degrés par minute (partie droite de la Figure 46). De manière générale, la nature des phénomènes observés reste la même quelles que soient les conditions de calcination. Cependant, ces phénomènes sont d'autant plus marqués que la rampe de calcination est importante.

De manière générale, le départ des gaz de décomposition lors de la formation de l'oxycarbonate s'accompagne d'une fragmentation du grain cylindrique en particules intragranulaires amorphes espacées par des mésopores d'environ 4 nm de diamètre. Ce phénomène permet d'expliquer l'augmentation importante de la surface spécifique lors des réactions 3+4 (cf. Figure 45, domaine α_{3+4}) sans que la morphologie et les dimensions des grains cylindrique soient affectées. Lorsqu'un maintien palier isotherme est réalisé, les particules intragranulaires ont tendance à coalescer. Si la porosité globale est ainsi diminuée, la distribution des tailles des pores demeurant reste inchangée.

Puis, avec la naissance de la structure oxyde I (étapes 5), l'apparition de la nouvelle phase se déroule à l'intérieur des particules intragranulaires d'oxycarbonate formant ainsi des amas polycristallins autour desquels la structure poreuse et la surface spécifique sont conservées (cf. Figure 45, domaine α_5).

Pour finir, aux plus hautes températures, la coalescence des particules est fortement favorisée au détriment du volume mésoporeux provoquant une chute de la surface spécifique (cf. Figure 45, domaine α_6).

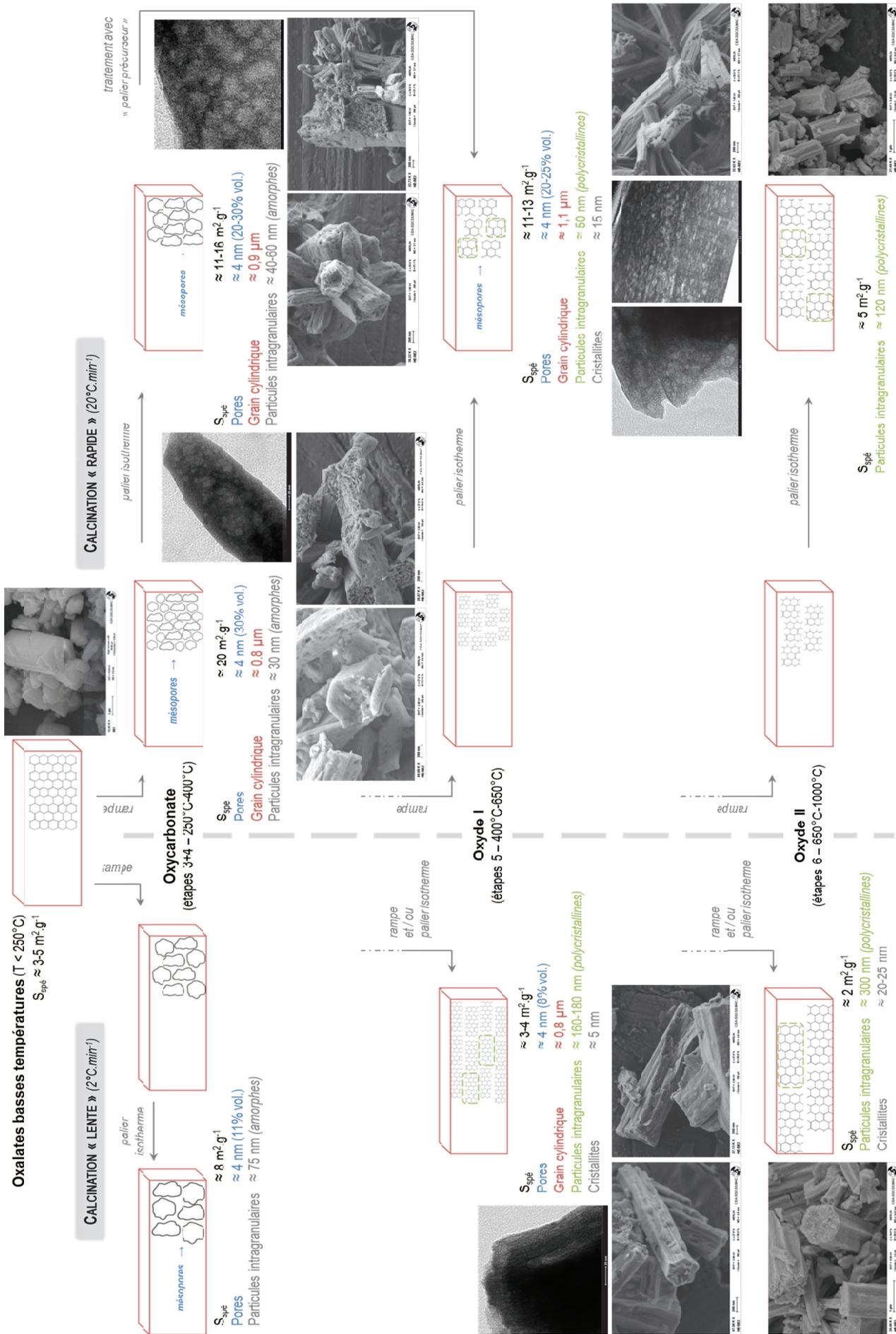


Figure 46 : Schéma d'évolution morphologique et texturale lors de la calcination des oxalates mixtes U-Co.

II.3. EVOLUTION DU TAUX DE CARBONE AU COURS DU TRAITEMENT THERMIQUE

La teneur en carbone est une des spécifications requises sur les poudres oxydes pour la suite du procédé de mise en forme de pastilles. En effet, celle-ci doit être la plus faible possible afin d'éviter toute perturbation (gazéification du carbone emprisonné) lors des traitements thermiques, tel que le frittage de la pastille.

Dans le but de mieux appréhender, voire maîtriser, cette caractéristique de la poudre en fin de calcination, le taux de carbone des intermédiaires oxycarbonate et oxyde stabilisés après des paliers isotherme de 10 h est mesuré grâce à une analyse C-S. Les résultats sont présentés sur la Figure 47 où les teneurs obtenues sont associées aux pics réactionnels de vitesse des étapes correspondantes. Il faut noter que les valeurs sont données avec une incertitude de 20 % au vu des faibles quantités de matières disponibles pour les mesures (entre 100 et 200 mg d'échantillon alors que la méthode est optimisée pour une masse d'échantillon autour d'1 g).

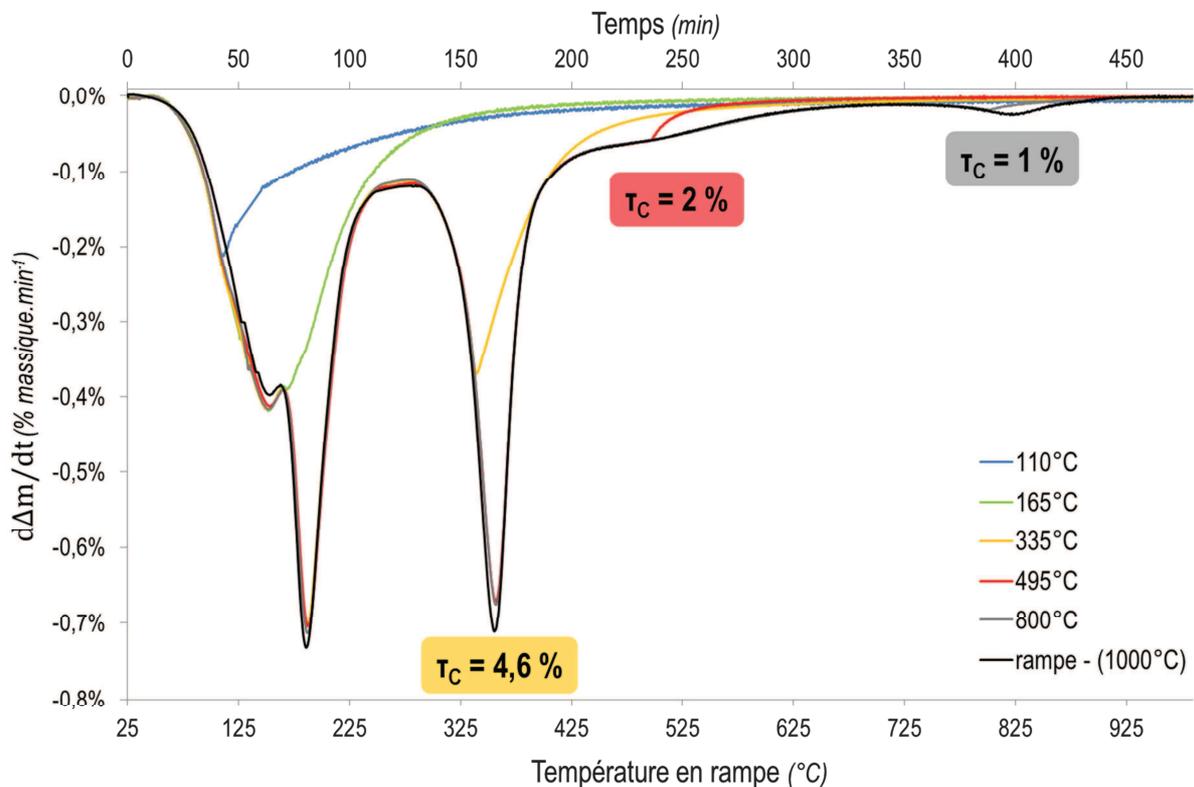


Figure 47 : Teneur carbone (% massique) des intermédiaires des étapes 3+4, 5 et 6 de calcination, les valeurs sont superposées aux pics des vitesses de perte de masse associés.

Ces résultats sont en accord avec les précédentes études menées avec ce genre de solide (présentées sur la Figure 14 au § I.4.2). En effet, le taux de carbone diminue bien avec l'avancement de la décomposition, mais celui-ci n'est pas nul en fin de traitement thermique sous inerte comme le suggère la théorie. Les valeurs expérimentales sont comparées aux théoriques dans le Tableau 12. Afin d'identifier la nature et le comportement de ce carbone résiduel, il est nécessaire de mener un raisonnement en remontant le chemin

réactionnel. Celui-ci est détaillé ci-après et les conclusions sont regroupées sur le Tableau 12.

Tableau 12 : Evolution de la teneur en carbone lors de la décomposition thermique des oxalates mixtes et composés associés.

Etape	T _c (% massique)		Produits solides	Formule chimique	
	théorique	expérimental		théorique	expérimentale
3+4	3,6 %	4,6 %	Oxycarbonate + C _{libre}	$U_{1,1}Ce_{0,9}O_2(CO_3)_{1,55}$	$U_{1,1}Ce_{0,9}O_2(CO_3)_{1,59}C_{0,4}$
5	0 %	2 %	Oxyde + C _{libre} + carbonates + HCN	$U_{0,55}Ce_{0,45}O_2$	$U_{0,55}Ce_{0,45}O_2C_{0,2+x}(CO_3)_y$.z[HCN]_{sorbé/occlus} (avec $x + y + z = 0,2$)
6	0 %	1 %	Oxyde + C _{libre}		$U_{0,55}Ce_{0,45}O_2C_{0,2}$

Le premier composé considéré est donc l'oxyde II synthétisé à haute température (réaction 6), ici l'échantillon correspond à une calcination en rampe à 2 °C.min⁻¹ jusqu'à 1000 °C. En fin de traitement thermique le produit obtenu devrait être l'oxyde mixte $U_{0,55}Ce_{0,45}O_2$, cependant la teneur en carbone mesuré est de 1 % massique. D'après la littérature, ce carbone résiduel serait sous forme de carbone libre (C_{libre}) déposé à la surface de l'oxyde provenant de la dismutation du CO selon l'équilibre de Boudouard. En supposant que celui-ci est sous forme graphitique, le volume occupé par le C_{libre} représenterait 4 % par rapport à l'oxyde. Si en volume le C_{libre} reste négligeable, en quantité molaire il représente 20 % par rapport à l'oxyde. Le composé obtenu en fin de décomposition sous inerte peut être exprimé par la formule brute : $U_{0,55}Ce_{0,45}O_2C_{0,2}$ (le détail des calculs est en *Annexe D*).

Concernant l'oxyde I (réaction 5), l'échantillon correspond à un essai à 600 °C avec « palier précurseur » et le taux de carbone analysé est de 2 % massique. La dismutation de CO se produisant entre 350 et 600 °C, cette valeur est donc la somme d'au moins 1 % de carbone libre constaté sur l'oxyde final et 1 % de carbone supplémentaire. Ce dernier peut être aussi du C_{libre} de dismutation de CO car, selon les données bibliographiques, l'équilibre de Boudouard s'inverserait à partir de 600 °C gazéifiant le carbone élémentaire déposé et diminuant ainsi le taux de carbone final de l'oxyde. La perte de masse théorique correspondant à ce phénomène de gazéification de C_{libre} supplémentaire est de 0,44 % par rapport au précurseur oxalate initial (détail en *Annexe D*). Cependant, la perte de masse expérimentale lors de la réaction 6 à haute température est en moyenne de 1,5 % ; le carbone supplémentaire ne peut donc pas être seulement du carbone élémentaire.

Comme discuté au § II.1.3, de précédentes études sur la décomposition des oxalates U-Ce ont montré la présence de groupements cyanurés dans les oxydes calcinés à basse température. Il est donc possible que ce carbone supplémentaire appartienne à des résidus de type CN. Dans ce cas, la perte de masse théorique lors de la dernière décomposition serait de 0,98 % (détail en *Annexe D*), en supposant que le départ des résidus se fait sous

forme de HCN (initialement sorbé ou occlus dans la structure poreuse des poudres) détecté lors des analyses de gaz de décomposition à haute température.

Cependant, les analyses de spectrométrie IR (Figure 24.c) des poudres calcinées entre 600 et 700 °C montrent aussi la présence de groupements carbonates résiduels. Une nouvelle hypothèse peut donc être émise. En supposant que ce carbone supplémentaire est sous forme carbonate, la perte de masse théorique lors de la dernière étape serait de 1,43 % par rapport au précurseur oxalique initial (calculs détaillés en *Annexe D*). Cette hypothèse serait aussi en accord avec les résultats XANES des études de Vigier^[2] qui montrent un état d'oxydation +III du Ce encore présent dans les oxydes synthétisés à basse température. En effet, ce maintien partiel du degré d'oxydation +III pourrait s'expliquer par une décomposition incomplète des groupements carbonates entraînant ainsi un retard de l'oxydation de certains cations métalliques Ce. Dans ce cas, la perte de masse théorique étant très proche de la valeur expérimentale, l'intermédiaire réactionnel après la cinquième étape de décomposition s'écrit très probablement sous la forme $U_{0,55}Ce_{0,45}O_2(CO_3)_{0,2}C_{0,2}$.

Bien que la valeur expérimentale mesurée s'approche du bilan massique théorique de cette dernière hypothèse, il est possible que la présence du carbone supplémentaire dans les oxydes de type I soit due à un ensemble des phénomènes décrits ci-dessus. La formule générale pourrait donc être $U_{0,55}Ce_{0,45}O_2C_{0,2+x}(CO_3)_y.z[HCN]^{sorbé/occlus}$ avec $x + y + z = 0,2$ (correspondant au 1 % massique de carbone supplémentaire par rapport au carbone libre résiduel détecté à haute température).

Pour finir, la teneur carbone obtenue pour l'intermédiaire oxycarbonate stabilisé à 350 °C est de 4,6 % massique. C'est à cette température que commence la dismutation du CO et que le C_{libre} est déposé comme le montre la Figure 48.a avec des images issues d'un film d'essai de calcination d'oxalate de cérium sous azote. L'échantillon noircit à partir de 350 °C témoignant ainsi d'un dépôt de carbone à la surface de la poudre, ce genre d'observation est impossible avec des composés uranifères puisque ceux-ci ont une couleur propre foncée empêchant la distinction entre l'échantillon et le dépôt, contrairement à l'oxyde de cérium qui est jaune pâle. Le taux de carbone mesuré sur l'intermédiaire oxycarbonate correspond au taux de carbone théorique avec 1 % supplémentaire qui concorde donc avec la quantité de carbone résiduel sous forme libre produite par dismutation du CO pendant les étapes 3+4 et présent jusqu'à la fin du traitement thermique.

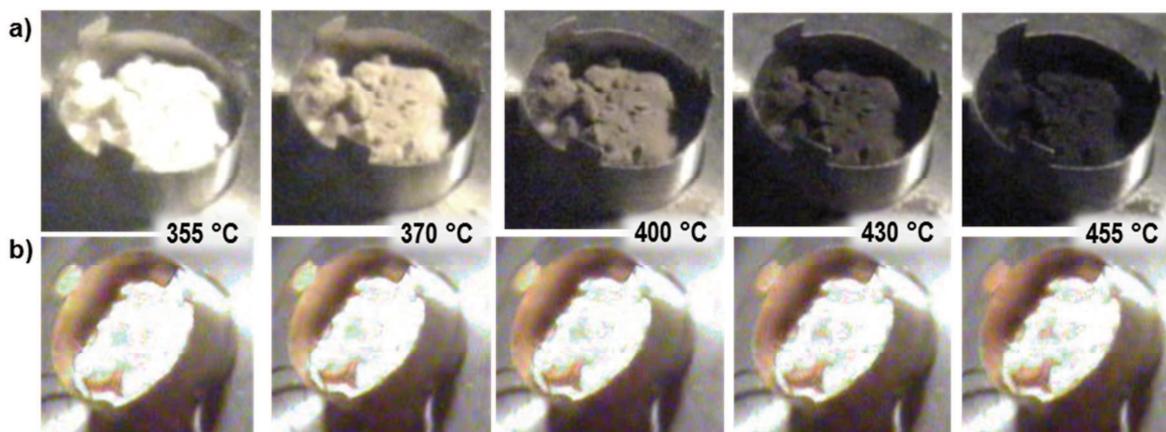


Figure 48 : Evolution de l'aspect de la poudre pendant la calcination d'un oxalate simple de Ce, photos issues de films réalisés lors des essais en four équipé d'une caméra – **a)** sous atmosphère inerte – **b)** sous atmosphère oxydante.

En conséquence, lors de la formation de la phase oxyde à partir de l'étape 5 sous atmosphère inerte, trois formes de carbone résiduel dans la structure solide peuvent être identifiées :

- un carbone sous forme de HCN gaz adsorbé ou occlus éliminé à haute température,
- un carbone de nature carbonate qui peut être éliminé grâce à un traitement thermique à haute température, le départ est activé aux alentours de 800 °C sous atmosphère inerte,
- un dépôt de carbone libre issu de la dismutation du CO pendant la décomposition qui peut être évité ou limité par des espèces oxydantes introduites dans l'atmosphère de calcination ; ces espèces viendront oxyder directement le CO avant qu'il puisse se dismuter et créer du carbone élémentaire. Par exemple, la Figure 48.b montre une poudre claire tout au long du traitement thermique sous atmosphère oxydante témoignant qu'aucun dépôt de carbone n'est produit contrairement à la Figure 48.a.

Cependant, il a été montré qu'une calcination sous atmosphère oxydante, notamment sous air, peut provoquer une démixtion du composé et aboutir à des phases oxydes indésirables, telles que U_3O_8 . Une des solutions qui pourrait être envisagée est de travailler sous atmosphère contrôlée en oxygène afin d'apporter la quantité nécessaire pour éviter le dépôt de carbone élémentaire tout en limitant la sur-oxydation de l'uranium. Des premiers essais ont été menés en thermobalance donnant des résultats très prometteurs, les résultats sont compilés sur la Figure 49. Les atmosphères testées correspondent à des calcinations sous mélange d'azote et d'air où le débit de chaque gaz est fixé pour que le mélange représente des balayages à 0,14 % et 0,2 % d'oxygène. Les courbes des vitesses de perte de masse montrent que le chemin de décomposition est peu différent (pics réactionnels plus ou moins superposés) et les résultats DRX révèlent la présence d'une seule phase cubique sur les oxydes finaux montrant une démixtion nulle ou quasi nulle. De plus, la teneur finale en carbone est fortement dépendante de la composition en oxygène dans ces atmosphères contrôlées. En effet, celle-ci est divisée respectivement par 25 et 50 avec l'injection de 0,14 % et 0,2 % d' O_2 . Il est donc possible de réduire fortement la teneur finale en carbone dans l'oxyde mixte en calcinant sous balayage gazeux à 0,1 ou 0,2 % d'oxygène.

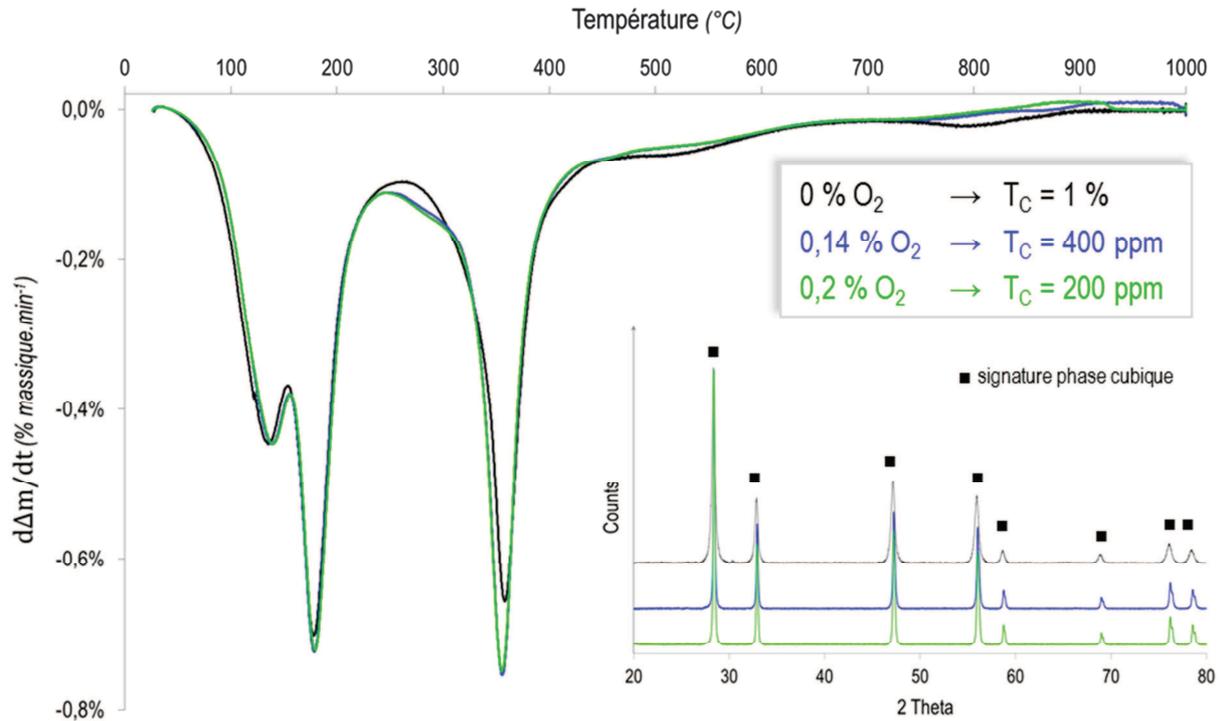


Figure 49 : Vitesses de perte de masse lors des calcinations d'oxalate mixte U-Ce sous atmosphères contrôlées et résultats des analyses DRX et taux de carbone des oxydes correspondants.

En conclusion, lors de la formation de la phase oxyde cubique d'intérêt (étape 5), différentes formes de carbone résiduel peuvent subsister dans le solide : des résidus cyanurés sous forme de HCN adsorbé ou occlus et des groupements carbonates qui peuvent être éliminés sous atmosphère inerte à haute température de calcination (étape 6 de décomposition), puis du carbone libre issu de la dismutation du CO qui peut être limité par une calcination sous atmosphère légèrement oxydante.

Conclusion du Chapitre II

Les modifications des caractéristiques morphologiques et texturales des solides, ainsi que l'évolution de la teneur en carbone, au cours de la calcination des oxalates mixtes ont été évaluées et quantifiées.

La surface spécifique est fortement augmentée lors de la formation de l'oxycarbonate (étapes 3+4), et ce d'autant plus que la rampe de calcination est forte. La fragmentation interne du grain cylindrique en particules intragranulaires d'une structure mésoporeuse est à l'origine de la création de la surface spécifique. Lors de la transformation de l'oxycarbonate en oxyde I (étape 5), l'assemblage mésoporeux n'évolue pratiquement pas. La surface spécifique est conservée et sa valeur est d'autant plus élevée que la rampe de température est forte. La formation de la nouvelle phase (oxyde I) se fait donc à l'échelle des particules intragranulaires sans modifier la porosité à l'échelle du grain cylindrique. Avec la suite du traitement thermique à plus haute température, la surface spécifique chute par coalescence des particules intragranulaires. De plus, si la taille des mésopores ne varie pas avec les conditions de rampe de chauffe ou de température de calcination choisies, la taille des particules intragranulaires (et corrélativement la surface spécifique) en dépend.

Il faut bien noter qu'ici une forte surface spécifique dans les oxydes est créée essentiellement par un nombre important de mésopores interconnectés à l'intérieur d'un grain, et non pas par une rugosité de surface ou une granulométrie de poudre fine. Lors des traitements thermiques ultérieurs de ces poudres, comme par exemple le frittage des pastilles de combustible, ces porosités à l'échelle des grains d'oxyde pourraient modifier le processus de densification par rapport au frittage de grains denses.

En ce qui concerne le taux de carbone résiduel, celui-ci peut se présenter sous différentes formes dans la phase oxyde créée lors de l'étape réactionnelle 5. Tout d'abord, le monoxyde de carbone de décomposition peut se dismuter entre 350 °C et 600 °C produisant un dépôt de carbone libre sur la poudre. Ce dernier reste présent jusqu'à la fin du traitement thermique, même pour des calcinations à très haute température (1000 °C). Ce dépôt de carbone libre est estimé à 1 % massique (20 % molaire) en fin de calcination et cette valeur peut être réduite par traitement thermique sous une atmosphère contrôlée faiblement chargée en oxygène. Puis, des groupements carbonates et/ou cyanurés peuvent subsister dans les oxydes de type I calcinés à basse température en raison d'une décomposition inachevée. Ce dernier type de carbone résiduel représenterait 1 % massique supplémentaire par rapport au carbone libre.

Le choix des réactions pour cibler une étude plus détaillée, ainsi que la modélisation, s'est donc porté sur les étapes réactionnelles 3+4 pour la création de la surface spécifique, ainsi que sur l'étape 5 qui produit le solide d'intérêt : la phase oxyde.

Chapitre III

Etude et modélisation cinétique des réactions de décomposition lors de la calcination des oxalates mixtes U-Ce

Chapitre III : Etude et modélisation cinétique des réactions de décomposition lors de la calcination des oxalates mixtes U-Ce

Partie A. Etude cinétique expérimentale de la formation de l'intermédiaire oxycarbonate, étape de création de la surface spécifique (réactions 3 et 4)

III.A.1. PRESENTATION DU SYSTEME D'ETUDE

III.A.1.1. Identification de la réaction de décomposition

Dans cette partie, l'intérêt est porté sur l'étape réactionnelle 3+4 transformant l'intermédiaire oxalate anhydre II en oxycarbonate, cette décomposition est décrite schématiquement par la réaction :



D'après De Almeida^[1], cette transformation correspond à la décomposition en deux étapes des groupements oxalates avec la formation transitoire d'un intermédiaire instable de type « oxalato-carbonate ». Si les analyses thermogravimétriques montrent un seul et unique pic de vitesse pour cette étape entre 300 et 400 °C (Figure 22 du § II.1.3), les résultats des analyses des gaz de décomposition révèlent deux pics d'émission distincts et successifs (Figure 8 du § I.3.3) ; ce qui laisse donc penser à une décomposition en deux étapes avec formation d'un produit intermédiaire instable. Cependant, jusqu'à présent cet intermédiaire n'a pas pu être ni isolé ni analysé. Dans ce qui suit, cette transformation sera donc considérée comme une seule étape de décomposition, notamment pour le calcul du degré d'avancement de la réaction.

III.A.1.2. Définition des conditions opératoires

L'étude expérimentale de la cinétique de décomposition de l'étape 3+4 est basée sur des essais thermogravimétriques isothermes et isobares réalisés à l'aide d'une thermobalance décrite en *Annexe A*.

Tout d'abord, la grande diversité des gaz de décomposition émis rend difficile l'étude de l'influence des différentes pressions partielles sur la cinétique de réaction. Les expériences

sont donc réalisées à fort débit de balayage d'azote afin de pouvoir considérer des pressions partielles très faibles et loin de l'équilibre au contact de la poudre. Ensuite, la décomposition de l'oxalate anhydre II vers l'oxycarbonate se produit dans une plage de température entre 250 °C et 450 °C. Les essais destinés à l'étude cinétique de cette transformation consistent donc en une rampe de chauffe depuis l'ambiante jusqu'à la température de consigne isotherme, celle-ci étant fixée dans l'intervalle 250-450 °C. Seules les données thermogravimétriques en palier isotherme sont prises en compte pour la détermination des courbes cinétiques expérimentales. Différentes rampes de chauffe ont été utilisées pour atteindre les paliers isothermes. Afin de s'affranchir du phénomène d'*over-shoot* lors de l'exploitation des résultats, le début du palier isotherme ($t = 0$) correspond au moment où le thermocouple indique la température de consigne isotherme à ± 2 °C.

Les échantillons introduits dans la thermobalance correspondent au précurseur oxalate hydraté. Leurs masses (notées m_i) sont comprises entre 20 et 40 mg. Ces poudres subissent une perte de masse d'environ 27 % avant d'atteindre l'intermédiaire oxalate anhydre II d'intérêt. La masse initiale de l'échantillon pour le système d'étude (notée m_0) est donc comprise entre 15 et 30 mg. Grâce à cette faible masse, les phénomènes de transports dans le lit de poudre peuvent être considérés non limitants.

Le degré d'avancement (noté α_{3+4} pour cette étape réactionnelle) ainsi que la vitesse de réaction sont déterminés à l'aide de la perte de masse mesurée et de sa dérivée selon les équations (E 5) et (E 6) :

$$\alpha(t) = \frac{m_0 - m(t)}{m_0 - m_\infty} \quad (\text{E 5})$$

$$\frac{d\alpha}{dt}(t) = -\frac{1}{m_0 - m_\infty} \cdot \frac{dm}{dt}(t) \quad (\text{E 6})$$

où, dans le cas de la décomposition 3+4 :

- m_0 est la masse initiale d'oxalate anhydre II,
- m_∞ est la masse finale d'oxycarbonate correspondante,
- et $m(t)$ est la masse d'échantillon à l'instant t dans la thermobalance définie par $m_i + \Delta m(t)$, avec m_i la masse initiale d'oxalate hydraté introduite dans la thermobalance et $\Delta m(t)$ la variation de masse mesurée à tout instant.

La méthode de détermination des différentes grandeurs massiques à partir des données expérimentales est détaillée en *Annexe E*. Elle consiste à calculer le degré d'avancement de la réaction étudiée à partir de l'oxyde final en remontant le chemin réactionnel, et non pas à partir de l'état initial oxalique.

En effet, les échantillons d'oxalate hydraté introduits dans la thermobalance présentent des taux d'hydratation variables selon les conditions de stockage, ce qui se traduit par des variations d'un essai à l'autre sur les pertes de masse enregistrées aux basses températures. Cette variabilité rend difficile la détermination des points de début et fin de réaction (m_0 et m_∞) à partir de l'oxalate initial.

Afin de s'affranchir de ce phénomène, il a été décidé de définir le produit oxyde final comme « état de référence » pour l'ensemble des essais. C'est donc, en remontant le chemin de décomposition à partir de cet « état de référence », que le degré d'avancement des réactions est calculé. Pour cela, après chaque essai cinétique en isotherme, la calcination est poursuivie jusqu'à 1000 °C pour atteindre l'oxyde final de référence.

III.A.2. ETUDE CINÉTIQUE ET MORPHOLOGIQUE EXPERIMENTALE

III.A.2.1. Courbes cinétiques et courbes de vitesse

Les courbes cinétiques expérimentales sont obtenues pour différentes températures de palier isotherme entre 280 °C et 380 °C selon les conditions opératoires spécifiées au § III.A.1.2. La Figure 50 montre l'évolution du degré d'avancement de la réaction 3+4 en fonction du temps (pour rappel, seules les données en isotherme sont prises en compte).

D'une part, le domaine de températures étudié permet de couvrir pratiquement la totalité de la réaction ; en effet, les degrés d'avancements explorés sont compris entre 0,2 et 1. D'autre part, les données des essais à 380 °C (en vert sur la Figure 50) montrent une bonne reproductibilité des expériences. De plus, en ce qui concerne la rampe de chauffe, les essais effectués à 335 °C témoignent d'une légère influence de celle-ci sur la cinétique de réaction. Les courbes montrent qu'une forte rampe avant le maintien isotherme a tendance à freiner plus rapidement la réaction. Cependant, ce phénomène reste faible et ne sera donc pas approfondi.

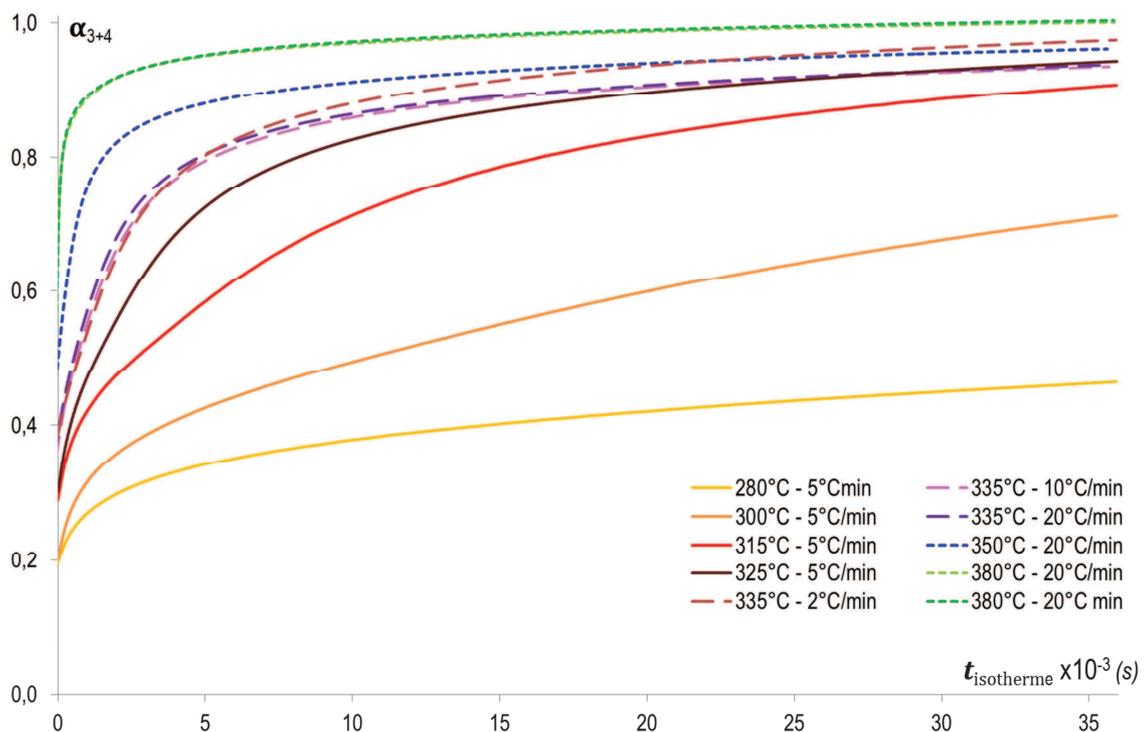


Figure 50 : Courbes cinétiques expérimentales isothermes et isobares α_{3+4} en fonction du temps en isotherme.

La forme des courbes cinétiques $\alpha(t_{isotherme})$ semble dépendre des conditions utilisées. Ceci est encore plus net sur la Figure 51 qui montre l'évolution des vitesses de réaction $d\alpha/dt$ (α) lors des différentes isothermes. En effet, certaines courbes (de 315 °C à 350 °C) présentent un épaulement pour $\alpha_{3+4} = 0,5-0,6$. Ce comportement aux avancements intermédiaires est compatible avec l'existence de deux étapes réactionnelles distinctes avec la formation d'un intermédiaire oxalato-carbonate tel que De Almeida^[1] l'avait observé.

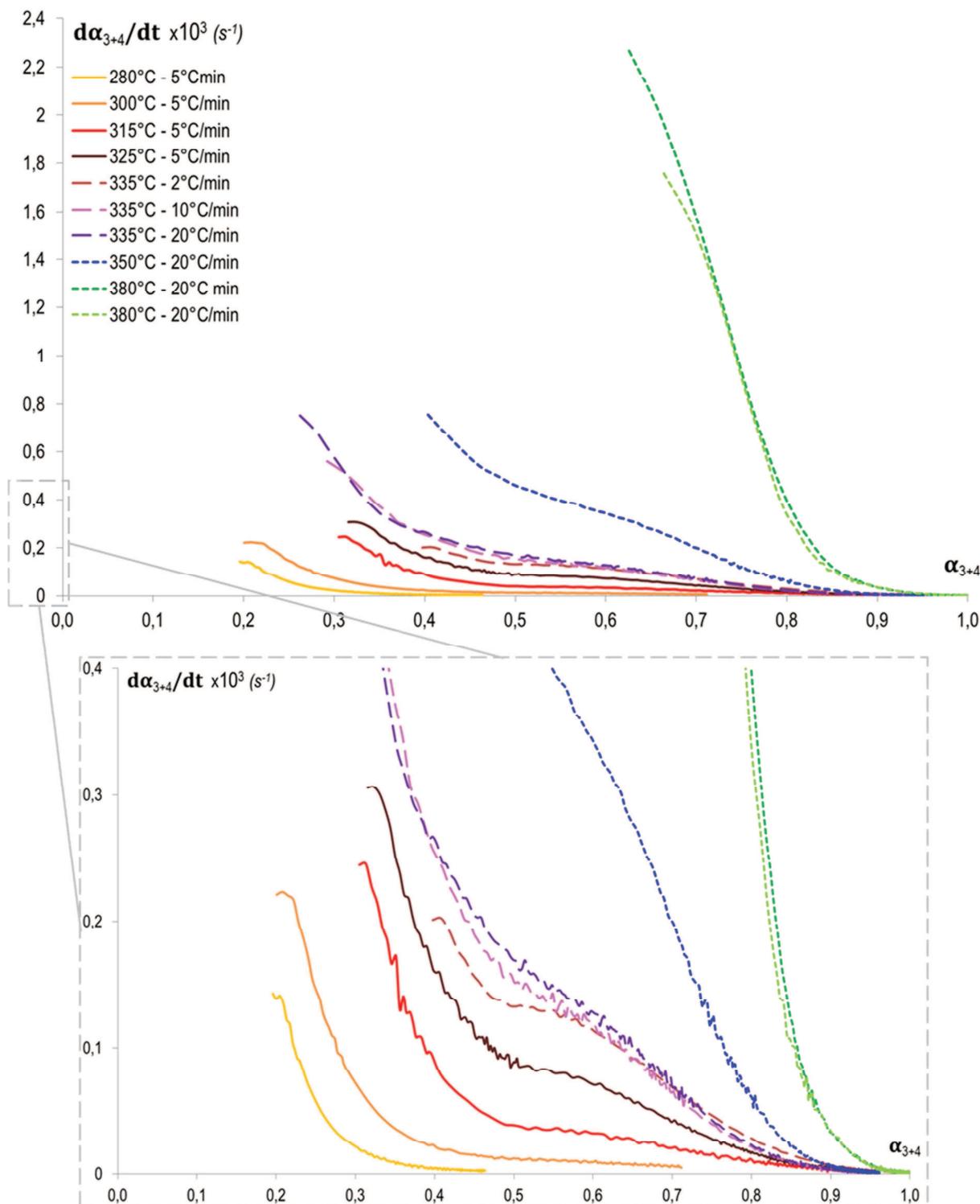


Figure 51 : Courbes de vitesse expérimentale isotherme et isobare $d\alpha_{3+4}/dt$ en fonction de α_{3+4} .

De plus, l'essai à 280 °C (courbes orange clair sur la Figure 50 et la Figure 51) présente une vitesse quasi nulle pour $\alpha_{3+4} > 0,4$. Il est donc fort possible qu'à l'issue de ce traitement thermique l'intermédiaire oxalato-carbonate soit stabilisé. Ainsi, les courbes correspondant à cet essai peuvent être considérées comme caractéristiques de l'étape réactionnelle 3 de formation de l'intermédiaire oxalato-carbonate.

III.A.2.2. Estimation d'une énergie d'activation apparente

Grâce à l'ensemble de données acquises, une première approximation de l'énergie d'activation apparente de l'étape réactionnelle 3+4 peut être obtenue ; le calcul s'inspire de la méthode de Malek et Mitsunashi^[65, 66].

Dans le cas où les pressions partielles des gaz sont faibles et peuvent donc être considérées comme constantes, et en supposant que la fonction S_m peut se mettre sous la forme d'une fonction de α , l'équation (E 2) cité au § 1.5 décrivant la vitesse de réaction peut être simplifiée et s'écrire :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \Phi(T) \cdot S_m(\alpha) \quad (\text{E } 7)$$

En considérant que la réactivité surfacique de croissance Φ suit la loi d'Arrhenius (cf. (E 8)), une énergie apparente d'activation peut facilement être déterminée selon l'équation (E 9) :

$$\Phi(T) = k_0 \cdot e^{-E_{app}/R \cdot T} \quad (\text{E } 8)$$

$$-\ln\left(\frac{d\alpha_{fixé}}{dt}\right) = \frac{E_{app}}{R} \cdot \frac{1}{T} + cste \quad (\text{E } 9)$$

Sur la Figure 52, la vitesse de réaction 3+4 est représentée en coordonnées d'Arrhenius pour des degrés d'avancement fixés.

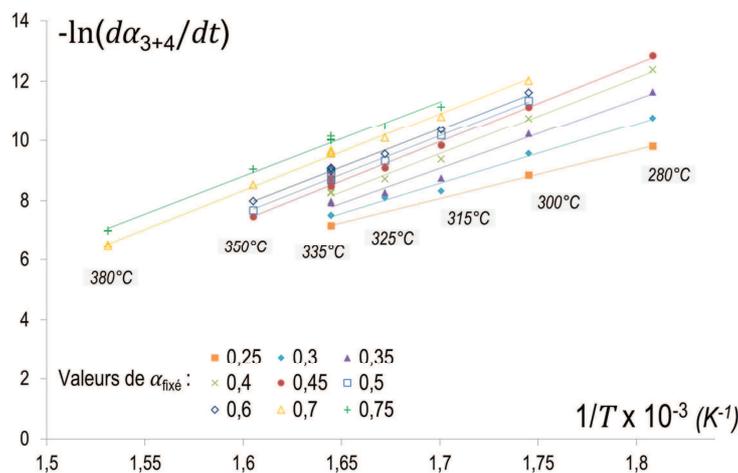


Figure 52 : Vitesse de réaction de l'étape 3+4 en coordonnées d'Arrhenius, à degré d'avancement fixé.

Des énergies d'activation apparentes peuvent alors être calculées grâce à la pente des différentes droites pour chaque degré d'avancement. Les valeurs obtenues sont reportées sur la Figure 53.

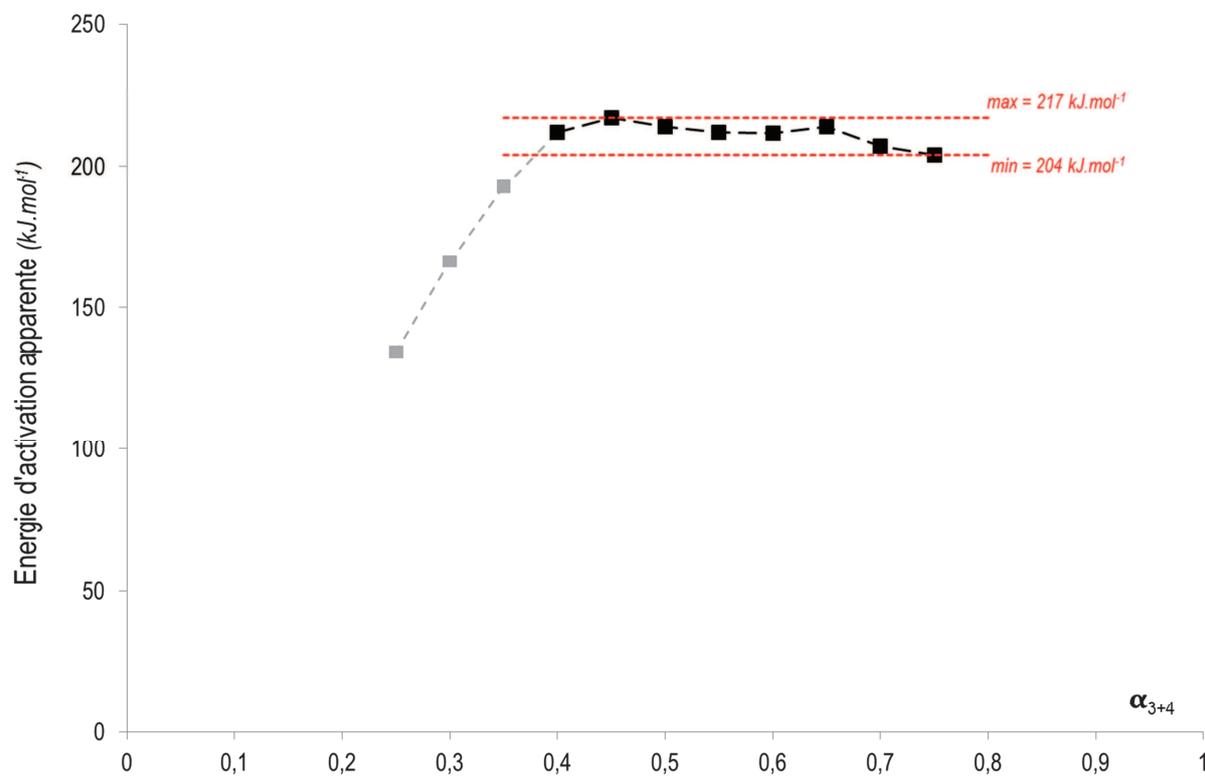


Figure 53 : Estimation de l'énergie d'activation apparente pour l'étape de décomposition 3+4 selon la méthode de Malek et Mitsuhashi^[65, 66].

Pour des valeurs de α_{3+4} supérieures à 0,4, les énergies d'activation apparentes calculées se stabilisent autour d'une valeur moyenne de $211 \pm 7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (points noirs sur la Figure 53), qui pourrait donc correspondre à l'énergie d'activation apparente de la réaction 4. Dans ce cas, la réactivité surfacique de croissance Φ suit un comportement de type Arrhenius. La grandeur obtenue est en accord avec celle déterminée par De Almeida^[1] qui était d'environ 190 kJ.mol^{-1} pour cette même décomposition.

A l'inverse, pour des valeurs de α_{3+4} faibles, inférieures à 0,4, l'énergie d'activation apparente déterminée varie avec le degré d'avancement α_{3+4} (points gris sur la Figure 53). Ceci peut avoir différentes origines, comme par exemple :

- il existe un régime cinétique limitant, mais le comportement de Φ avec la température ne suit pas la loi d'Arrhenius,
- la germination et la croissance de la nouvelle phase sont concomitantes et donc S_m ne peut pas s'exprimer comme une fonction de α , comme supposé dans l'équation (E 7),
- plusieurs réactions en parallèle ont lieu,
- il y a une distribution de la taille des grains qui peut entraîner, dans le cas des réactions successives, une répartition de l'état de transformation des différents grains à l'échelle de la poudre.

Ces constatations mettent encore en évidence la présence de deux étapes réactionnelles distinctes, avec une limite de passage de l'une vers l'autre qui semble se situer autour de $\alpha_{3+4} = 0,4$.

Même si la nature exacte de l'intermédiaire « oxalato-carbonate » existant entre les étapes 3 et 4 reste inconnue jusqu'à présent, des analyses morphologiques et texturales (présentées ci-dessous) sont menées afin de comprendre le rôle de l'oxalato-carbonate dans l'évolution texturale de la poudre au cours de la calcination.

III.A.2.3. Caractérisations morphologiques et texturales des poudres

Dans le précédent chapitre, il a été montré que la création de surface spécifique se produit au cours de la formation de l'oxycarbonate et donc pendant l'étape réactionnelle 3+4. Afin de compléter les données morphologiques et texturales présentées au *Chapitre II*, deux intermédiaires supplémentaires ont été synthétisés en palier isotherme à 280 °C et à 300 °C (rampe de calcination à 20 °C.min⁻¹) et analysés par les méthodes d'adsorption de gaz BET et BJH (présentées au § II.2.2). Dans les figures qui suivent, les valeurs mesurées apparaissent en couleur rouge et sont superposées aux résultats des échantillons déjà présentés au *Chapitre II*.

La Figure 54 représente l'évolution des surfaces spécifiques molaires et massiques selon la méthode BET en fonction du degré d'avancement de la décomposition 3+4. Une forte création de surface semble se produire aux degrés d'avancement inférieurs à 0,5. Cette surface est par la suite conservée tout au long de la décomposition, avant de chuter aux degrés d'avancement très proches de 1. Les résultats obtenus par la méthode BJH sur la Figure 55 montrent une évolution de la structure mésoporeuse analogue à celle de la surface spécifique. Un important volume poreux est créé en début de réaction et maintenu par la suite, pour ne diminuer qu'aux degrés d'avancement les plus forts. A nouveau, un lien étroit entre la création de la surface spécifique et l'augmentation du volume mésoporeux est mis en évidence (Figure 56). Il faut noter que la taille des pores est constante quel que soit l'avancement de la décomposition. En accord avec les résultats du *Chapitre II*, des pores d'environ 4 nm de diamètre sont observés sur l'ensemble des poudres analysées.

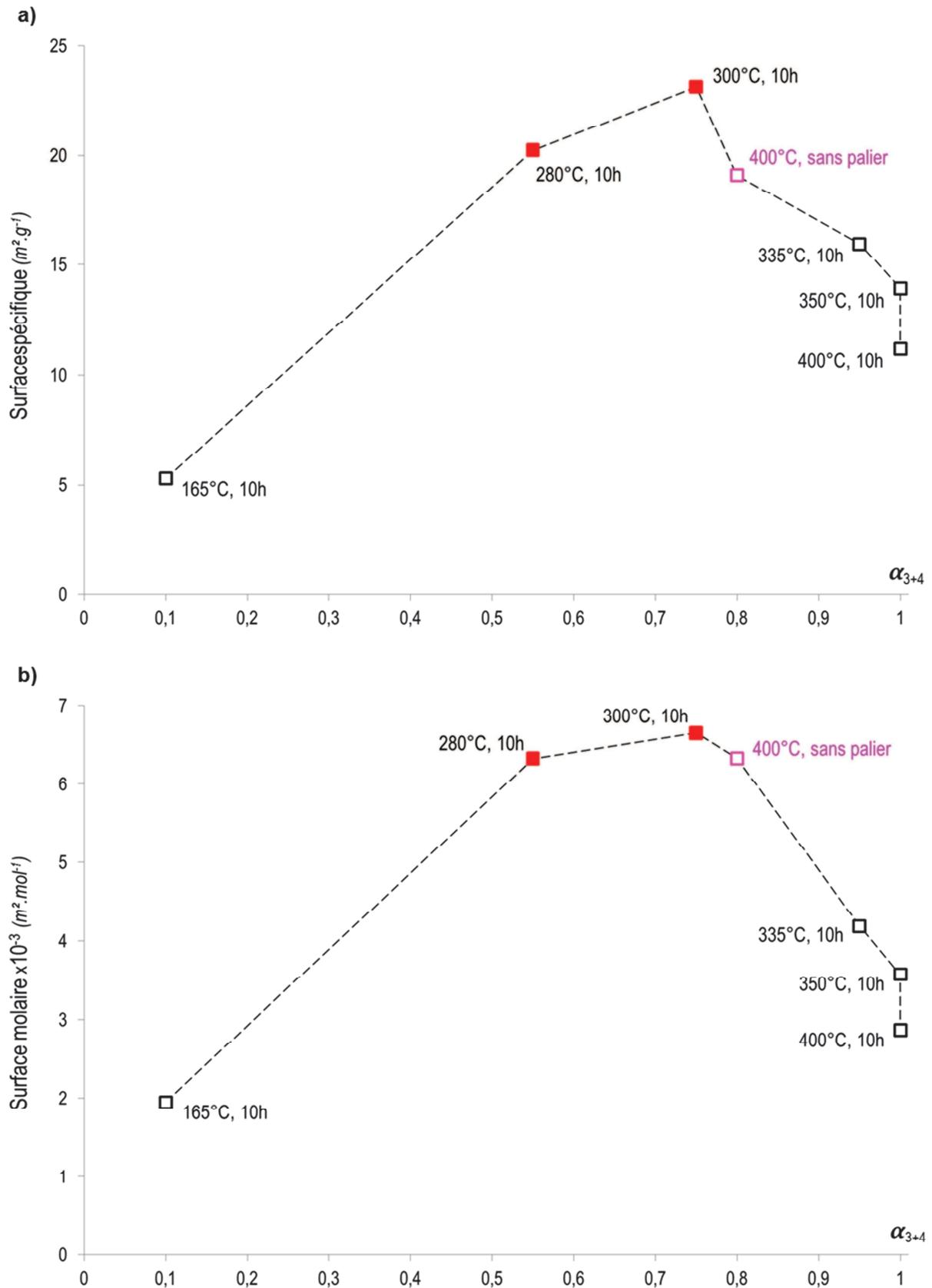


Figure 54 : Evolution des (a) surface spécifique et (b) surface molaire des poudres en fonction du degré d'avancement des étapes 3+4.

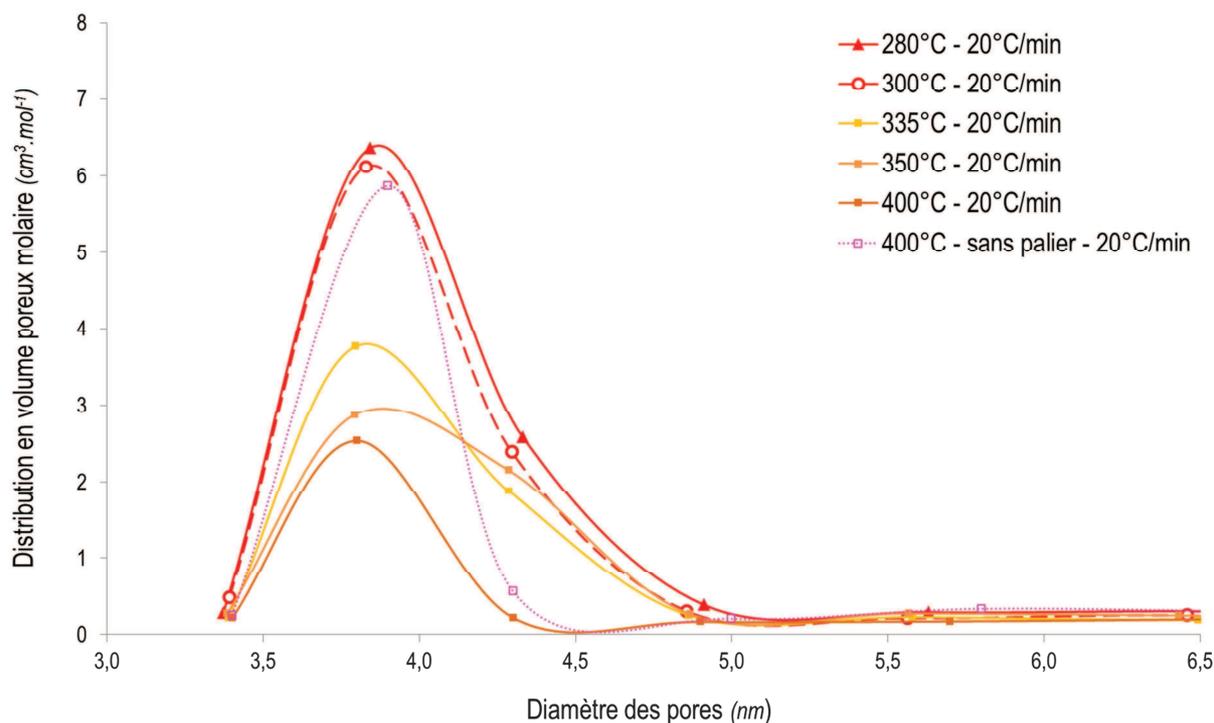


Figure 55 : Distribution de la taille des mésopores selon la méthode BJH pour les intermédiaires correspondant aux étapes réactionnelles 3+4.

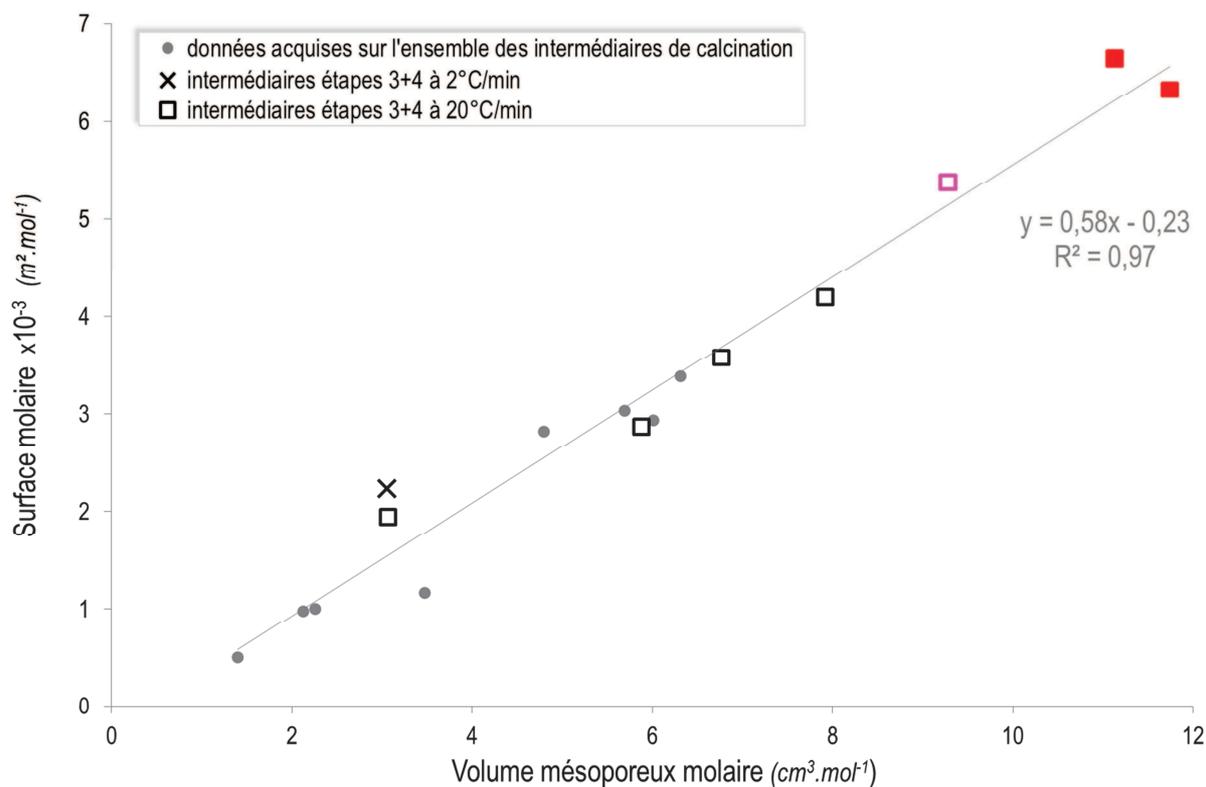


Figure 56 : Corrélation entre le volume mésoporeux molaire et la surface molaire pour les intermédiaires des étapes 3+4.

Ces derniers résultats viennent compléter le schéma d'évolution morphologique et texturale du chapitre précédent en amenant de nouvelles informations sur le déroulement même de la décomposition 3+4. Une synthèse est présentée sur la Figure 57.

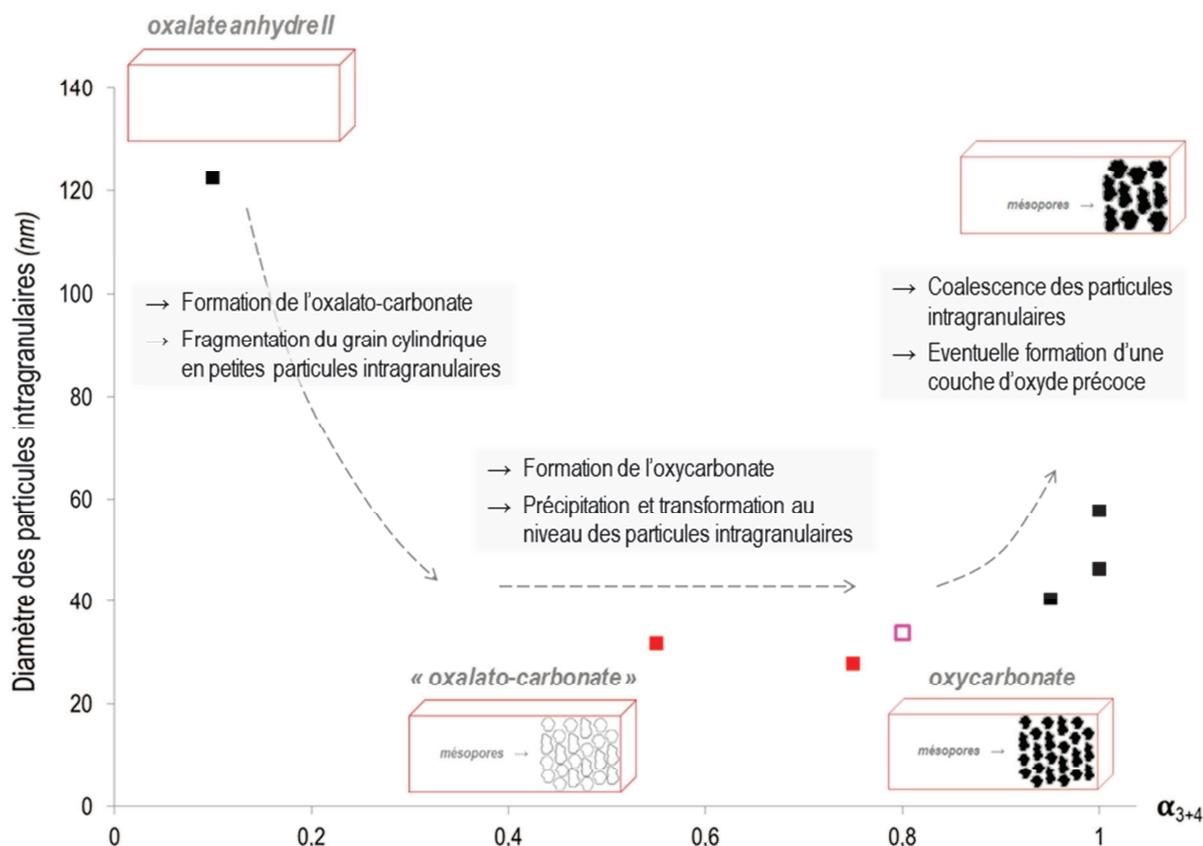


Figure 57 : Evolution du diamètre des particules intragranulaires lors de la décomposition 3+4.

Tout d'abord, l'augmentation de surface spécifique et de volume mésoporeux se produit pour $\alpha_{3+4} < 0,5$; ce qui correspond, d'après les données cinétiques, à la réaction de formation de l'intermédiaire oxalato-carbonate. Ainsi, la fragmentation du grain cylindrique en petites particules intragranulaires (cf. Figure 57) entourées d'une mésoporosité est caractéristique de la décomposition 3.

Puis, pour α_{3+4} compris entre 0,5 et 0,9, la morphologie, la surface spécifique et le volume poreux restent inchangés. Les particules intragranulaires créées lors de la formation de l'oxalato-carbonate se transformant en oxycarbonate sans conséquence sur leurs dimensions et organisation (cf. Figure 57), la réaction 4 n'a alors aucun impact sur la texture globale de la poudre.

Pour finir, lorsque le produit oxycarbonate est stabilisé (degré d'avancement proche de 1), la structure poreuse et la surface spécifique chutent légèrement. Ce phénomène peut être dû à deux différentes contributions : soit à une coalescence des particules intragranulaires favorisée au dépend de la porosité et des éventuels défauts structurels, soit à la formation d'une couche d'oxyde précoce comme mentionné au § II.2.2.e).

L'allure des courbes cinétiques, ainsi que les premières estimations d'énergie d'activation apparente, confirment le déroulement de la décomposition thermique étudiée entre l'oxalate anhydre II et l'oxycarbonate en deux étapes réactionnelles distinctes. De plus, la limite entre ces deux réactions semblent se produire autour de $\alpha_{3+4} = 0,4$.

L'intermédiaire oxalato-carbonate peut être isolé et stabilisé autour du degré d'avancement global $\alpha_{3+4} = 0,4-0,5$ par des paliers isothermes entre 250 °C et 300 °C (réaction 3). Les analyses ont montré que cet intermédiaire est à l'origine des fortes surfaces spécifiques lors de la calcination, du fait de la fragmentation du grain cylindrique en un assemblage de particules intragranulaires et de mésopores. Sa transformation en oxycarbonate (réaction 4) ne semble pas affecter la texture intragranulaire.

Afin de mieux appréhender ces transformations, une modélisation cinétique pourrait être menée. Pour cela, il faudrait considérer les deux réactions successives, 3 puis 4, séparément. Ne connaissant pas la nature exacte de l'intermédiaire formé, il est impossible de déterminer directement les courbes $\alpha(t)$ de chaque réaction et d'obtenir les courbes de vitesse correspondantes.

Au vu de la complexité du système des réactions 3 et 4, le travail de modélisation n'a pas été approfondi afin de consacrer tous les efforts sur la réaction 5 produisant la phase d'oxyde mixte d'intérêt. Cependant, quelques pistes de modélisation ont pu être identifiées et sont présentées dans la *Partie C* de ce chapitre.

Partie B. Modélisation cinétique de la décomposition à l'origine de la phase oxyde mixte (réaction 5)

III.B.1. PRESENTATION DU SYSTEME D'ETUDE

III.B.1.1. Identification de la réaction de décomposition

Cette partie est focalisé sur l'étape de production de la phase oxyde, à savoir la réaction 5 dans le chemin réactionnel de décomposition de l'oxalate mixte. Il a été montré que cette réaction est à l'origine de la naissance de la phase cubique d'oxyde d'intérêt, mais son produit final possède une teneur en carbone non nul. Pour cette étude cinétique, la phase finale considérée est donc une structure oxyde contenant 2 % massique de carbone résiduel se présentant sous diverses formes telles que C_{libre} ou carbonate (comme montré au § II.3). La décomposition 5 peut être décrite schématiquement comme suit :



III.B.1.2. Définition des conditions opératoires

L'étude cinétique expérimentale est à nouveau effectuée par des analyses thermogravimétriques isothermes et isobares. Comme pour l'étude présentée au *Chapitre III. Partie A*, l'influence des pressions partielles des gaz n'est pas prise en compte en assurant toujours un balayage fort dans l'ensemble des expériences. Cette fois-ci, le domaine réactionnel se situe entre 450 °C et 650 °C, les isothermes expérimentales sont donc choisies dans cette plage en température. A nouveau, seules les données en palier isotherme seront exploitées.

Deux protocoles expérimentaux sont choisis concernant le traitement thermique pour atteindre l'isotherme d'étude cinétique ; l'un correspond aux essais en palier isotherme simple et l'autre aux essais avec « palier précurseur » déjà présentés au *Chapitre II*. Pour rappel, une schématisation des différents chemins thermiques est donnée sur la Figure 58.

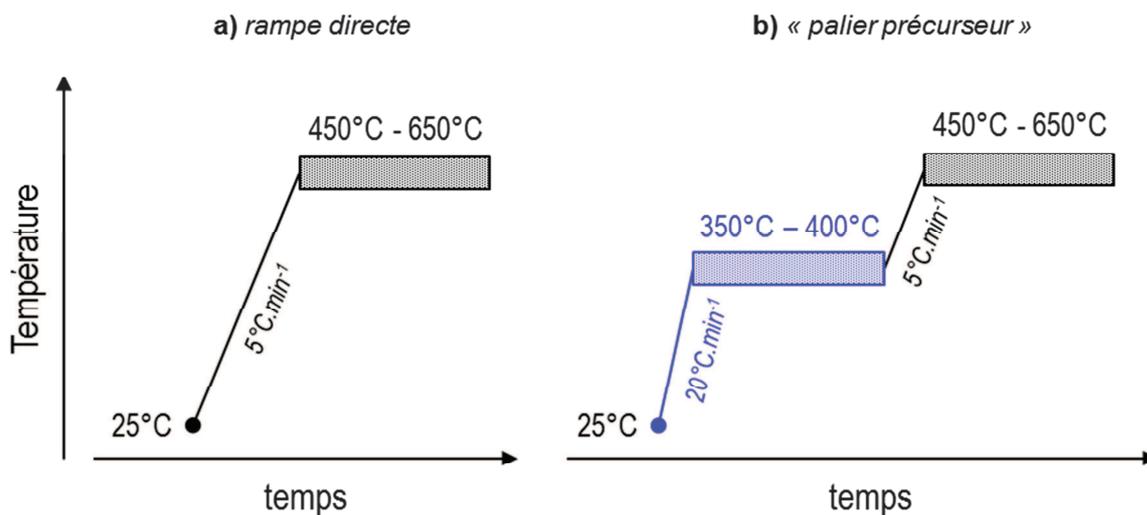


Figure 58 : Protocoles expérimentaux concernant les traitements thermiques pour attendre les isothermes d'étude cinétique concernant l'étape de décomposition 5 – (a) Rampe directe – (b) « Palier précurseur ».

Les échantillons destinés à cette étude cinétique ont une masse initiale d'oxalate hydraté (m_i) comprise entre 20 et 40 mg. Les poudres subissent une perte de masse d'environ 51 % pour atteindre l'oxycarbonate. La masse initiale d'échantillon dans la thermobalance pour le système d'étude de la décomposition 5 est donc comprise entre 10 et 20 mg, ce qui permet à nouveau de considérer les phénomènes de transports comme non limitants.

Le degré d'avancement α_5 et la vitesse de réaction da_5/dt sont toujours déduits de la perte de masse mesurée et sa dérivée selon les équations (E 5) et (E 6) présentées au *Chapitre III, Partie A*. Dans ce nouveau système d'étude :

- m_0 est la masse initiale d'oxycarbonate,
- m_∞ est la masse finale d'oxyde I, c'est-à-dire la masse d'oxyde finale + 2 % massique de carbone résiduel,
- et $m(t)$ est la masse d'échantillon à l'instant t dans la thermobalance définie par $m_i + \Delta m(t)$, avec m_i la masse initiale d'oxalate hydraté introduite dans la thermobalance et $\Delta m(t)$ la variation de masse mesurée à tout instant.

La méthode de détermination du degré d'avancement est la même que celle appliquée sur la réaction 3+4 précédemment citée (§ III.A.1.2) et détaillée en *Annexe E*.

III.B.1.3. Courbes cinétiques et courbes de vitesse

Les courbes expérimentales pour l'étude de la réaction 5 sont obtenues pour différentes températures de palier isotherme entre 470 °C et 600 °C selon les conditions opératoires détaillées au paragraphe précédent. L'évolution du degré d'avancement en fonction du temps en isotherme est présentée sur la Figure 59.a et la vitesse de réaction est tracée en fonction du degré d'avancement sur la Figure 59.b (pour rappel, seules les données durant le palier isotherme sont exploitées).

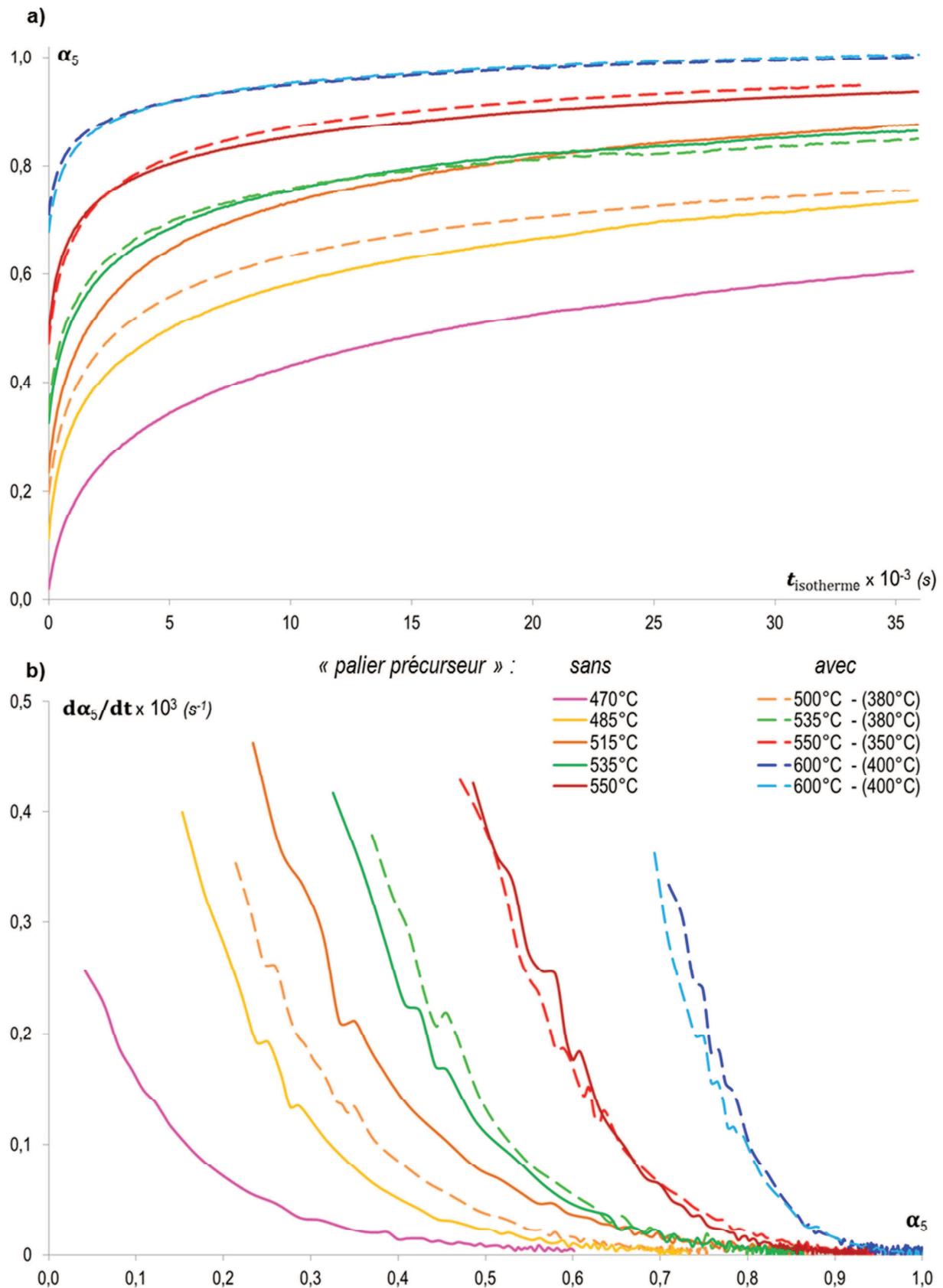


Figure 59 : Courbes expérimentales obtenues lors des essais isothermes et isobares pendant la décomposition 5 – **(a)** Degré d'avancement de la réaction α ($t_{\text{isotherme}}$) – **(b)** Vitesse de réaction $d\alpha/dt$ (α).

D'une part, le domaine opératoire en température choisi semble convenir pour l'étude de la transformation 5 ; en effet, l'ensemble des essais permet de balayer des degrés d'avancement allant de 0 à 1. D'autre part, les données des essais à 600 °C (en bleu sur la Figure 59) montrent une bonne reproductibilité des expériences. Puis, les essais réalisés à une même température d'isotherme avec et sans « palier précurseur » (essais à 535 °C en vert et à 550 °C en rouge sur la Figure 59), montrent des courbes cinétiques très proches avec des écarts négligeables. Ainsi, le traitement thermique appliqué avant la transformation 5 n'affecte pas la cinétique de cette réaction. Ce point est discuté dans le paragraphe suivant, après avoir présenté les résultats des différentes caractérisations morphologiques et texturales effectuées sur certains échantillons avant et après les paliers isothermes.

III.B.1.4. Caractérisations des poudres

Des analyses par MEB (Tableau 13 et Figure 60) sont effectuées afin de décrire et vérifier la géométrie du système dans les différentes conditions opératoires de calcination utilisées. Pour ces caractérisations, quatre échantillons ont été choisis correspondant à un traitement isotherme à 535 °C :

- prélèvement avant le palier isotherme en méthode directe ($\alpha_5 \approx 0,35$),
- prélèvement après le palier isotherme en méthode directe ($\alpha_5 \approx 0,85$),
- prélèvement avant le palier isotherme en méthode avec « palier précurseur » à 380 °C ($\alpha_5 \approx 0,35$),
- prélèvement après le palier isotherme en méthode avec « palier précurseur » à 380 °C ($\alpha_5 \approx 0,85$).

La Figure 60 montre les images MEB obtenues pour les quatre échantillons. Aucune différence notable au niveau microscopique n'est mise en évidence par ces observations. Une approximation des distributions granulométriques de ces échantillons est également effectuée par analyse d'images MEB (*Annexe A*). Les résultats montrent des distributions semblables pour l'ensemble des prélèvements, les diamètres équivalents calculés (correspondants à la longueur des grains cylindriques) sont regroupés sur le Tableau 13 ci-dessous. Ainsi, compte tenu de l'incertitude de la mesure, quel que soit le degré d'avancement ou le traitement thermique appliqué, la forme et les dimensions des grains cylindriques restent inchangées.

Tableau 13 : Diamètres équivalents issus de la modélisation par la loi log-normale des données granulométriques déterminées par analyse d'image MEB pour les échantillons en cours de décomposition de l'étape 5.

T isotherme	Prélèvement	Protocole expérimental	d_{MEB} (μm) (longueur du cylindre)
535 °C	avant palier ($\alpha_5 \approx 0,35$)	directe	0,57
		« palier précurseur »	0,58
	après palier ($\alpha_5 \approx 0,85$)	directe	0,63
		« palier précurseur »	0,67

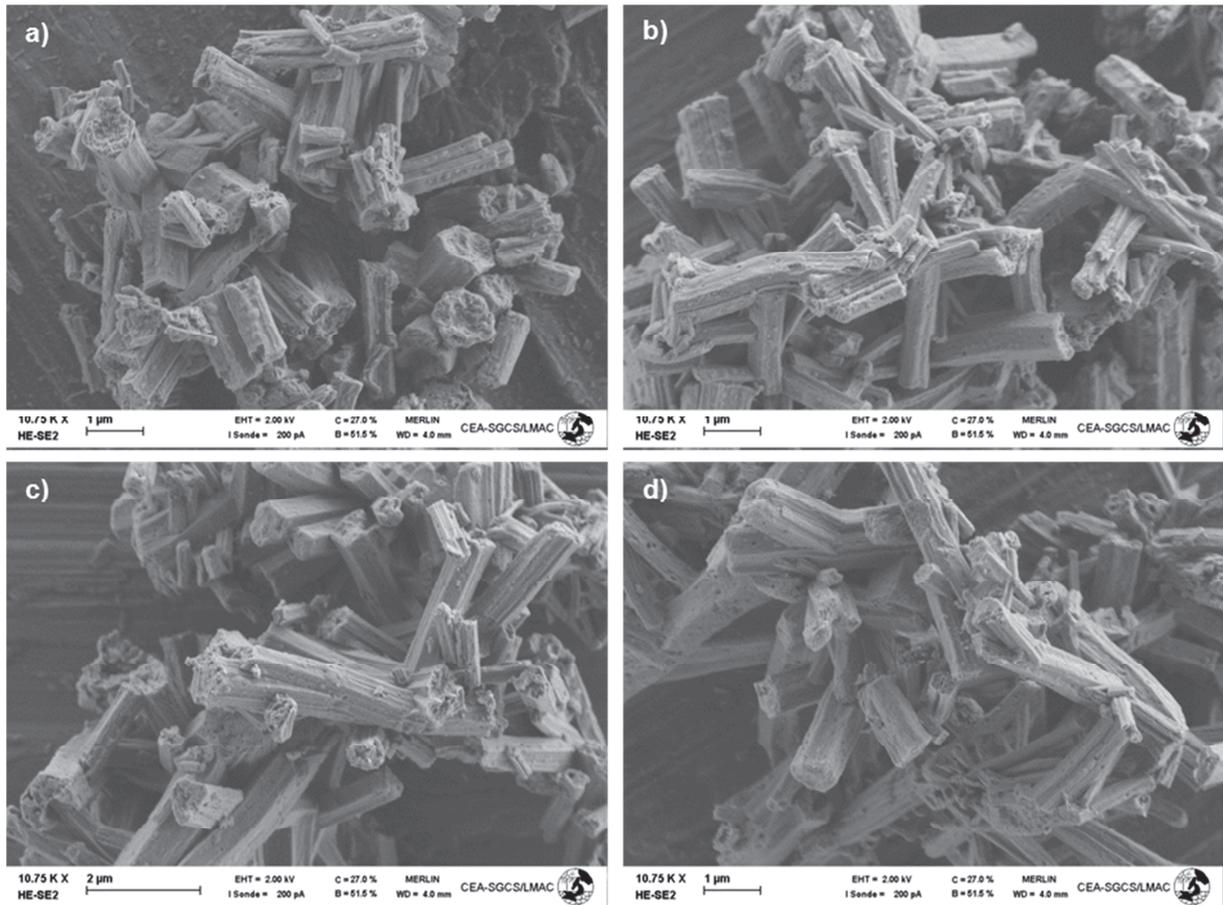


Figure 60 : Observations MEB des échantillons avant et après un isotherme cinétique à 535 °C – (a) avant, (b) après palier par méthode directe – (c) avant, (d) après palier par méthode avec « palier précurseur ».

Pour compléter ces analyses, des clichés MET sont réalisés sur les échantillons avant palier isotherme. Le but est de vérifier s'il existe une différence entre ces échantillons à une échelle inférieure au micromètre qui pourrait impacter le comportement des poudres lors de la suite du traitement thermique et l'étude cinétique. Les images obtenues sont regroupées sur la Figure 61. Une homogénéité morphologique entre les différents échantillons est à nouveau mise en évidence.

En conclusion, les différents traitements thermiques choisis pour atteindre l'isotherme n'ont pas d'influence visible sur la structure de l'oxycarbonate et de l'oxyde qui en découle. La cinétique de la réaction 5 n'est donc pas impactée par les phénomènes en amont dans les conditions opératoires utilisées dans cette étude.

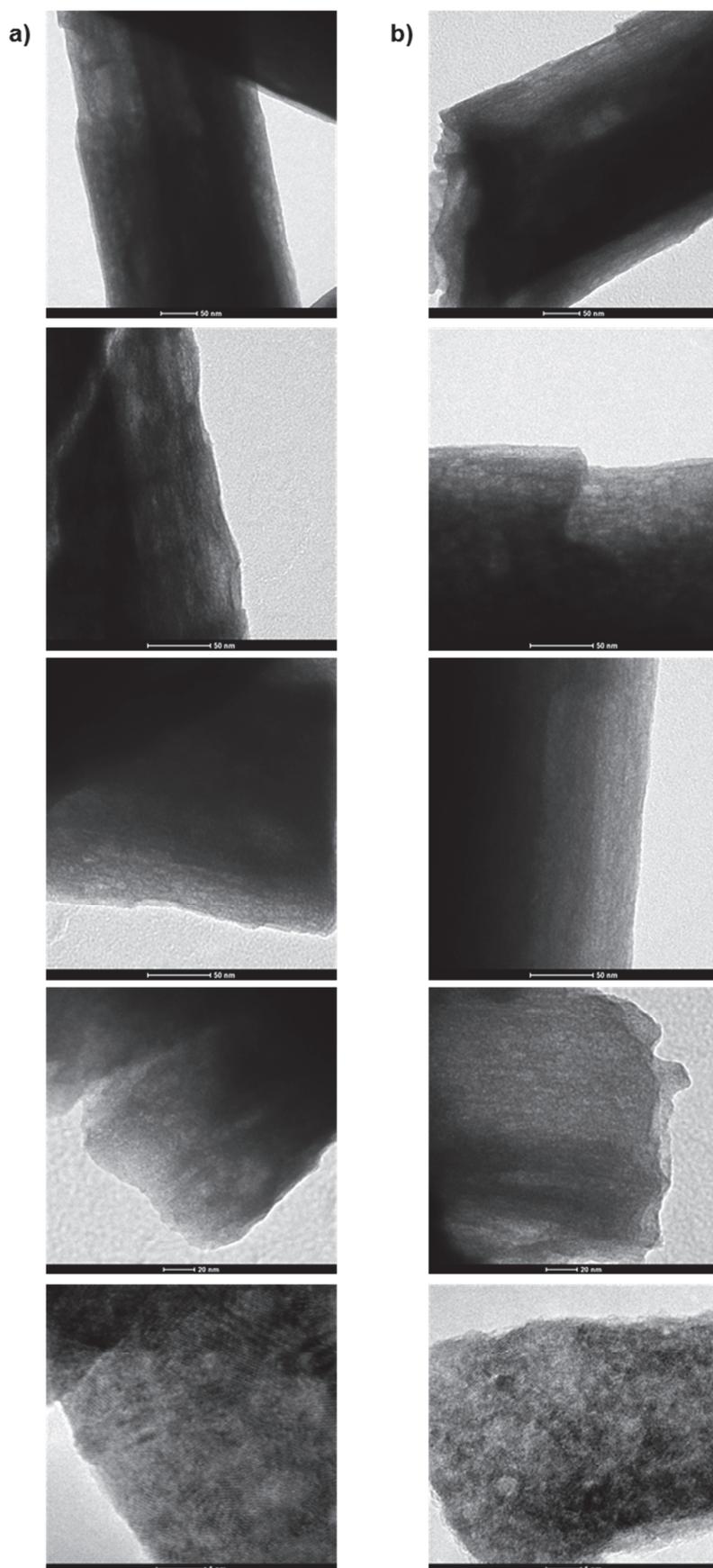


Figure 61 : Comparaison de la morphologie par observations MET des poudres avant le palier cinétique isotherme – (a) rampe directe – (b) « palier précurseur ».

Le système d'étude ayant été identifié et caractérisé, la modélisation cinétique de l'étape 5 peut être détaillée. Tout d'abord, les hypothèses de modélisation sont présentées, ainsi que les tests expérimentaux permettant de les valider. Ensuite, le choix du modèle géométrique est expliqué et l'effet de la température sur la vitesse de réaction est étudié. Pour finir, une interprétation du modèle cinétique global retenu est proposée.

III.B.2. HYPOTHESES DE MODELISATION

La recherche d'un modèle cinétique adapté à un système donné peut être simplifiée par la vérification expérimentale des hypothèses de modélisation (cf. § 1.5). Cette partie est donc consacrée à la validation de certaines hypothèses.

Seule la pseudo-stationnarité du système est admise sans vérification expérimentale. En effet, sa validation par des essais expérimentaux^[47] nécessite un couplage ATG/DSC non disponible pendant ces travaux de thèse dans la thermobalance utilisée. De plus, le fait de valider les autres tests (« $\Phi.S_m$ », « $f(\alpha)$ » et « affinité », tous trois détaillés ci-dessous) entraîne la validation de l'hypothèse de pseudo-stationnarité.

III.B.2.1. Hypothèse de l'étape limitante : test du « $\Phi.S_m$ »

S'il existe une étape élémentaire du mécanisme réactionnel avec des constantes de vitesse suffisamment faibles devant celles des autres étapes, alors la vitesse de réaction est imposée par cette étape qui est appelée « étape limitante ». Pour un système pseudo-stationnaire qui admet une étape limitante (ou deux étapes limitantes se déroulant dans des zones réactionnelles de même dimensions), la vitesse de réaction peut s'écrire comme le produit de deux fonctions à variables séparées Φ et S_m (cf. (E 2) citée dans le § 1.5). La fonction d'espace S_m (en $\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$) décrit les variations de la vitesse en fonction du temps, alors que la réactivité surfacique de croissance Φ (en $\text{mol}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) est pilotée par les variables intensives du système comme la température et les pressions partielles des gaz.

Cette hypothèse de l'étape limitante peut facilement être vérifiée par un test expérimental (schématisé sur la Figure 62) appelé test du « $\Phi.S_m$ »^[47]. Celui-ci consiste à effectuer des décrochements en pression ou en température (variables Y sur la Figure 62) à différentes valeurs d'avancement de réaction et à comparer le rapport des vitesses (notées r sur la Figure 62) avant et après décrochement. Si ce rapport est constant quel que soit l'avancement de réaction, alors le test est validé. Il existe donc une étape élémentaire limitante permettant d'écrire la vitesse comme le produit de deux fonctions à variables séparées.

- Décrochement à $t = \tau$, saut de Y_1 à Y_2

$$r_b = \Phi(Y_1) \cdot S_m(\tau)$$

$$r_a = \Phi(Y_2) \cdot S_m(\tau)$$

- Décrochement à $t = \tau'$, saut de Y_1 à Y_2

$$r_b = \Phi(Y_1) \cdot S_m(\tau')$$

$$r_a = \Phi(Y_2) \cdot S_m(\tau')$$

- Rapport $\frac{r_a}{r_b} = \frac{\Phi(Y_2)}{\Phi(Y_1)}$

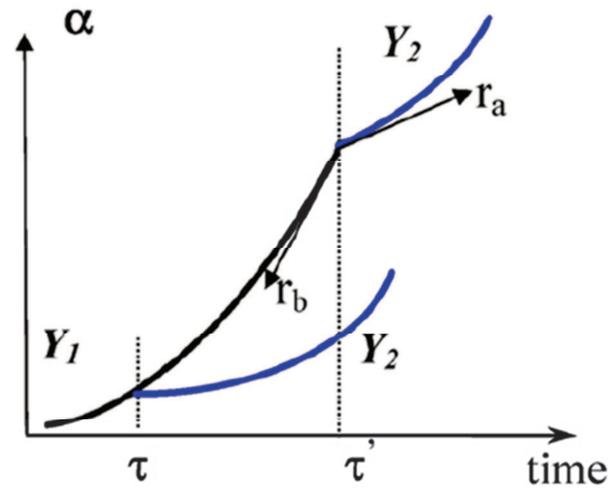


Figure 62 : Description des essais avec décrochement et calcul du rapport des vitesses pour la vérification du test du « $\Phi \cdot S_m$ »^[47] (dans le cas du système étudié, la variable Y représente la température).

Dans les conditions opératoires de l'étude, les décrochements sont effectués en température. Deux types d'expérimentations sont réalisés :

- une campagne d'essais comportant chacun un seul saut en température de 470 °C à 480 °C (exemple sur la Figure 63.a), saut effectué à des avancements différents à chaque essai,
- puis, un essai à décrochements consécutifs qui consiste à faire des sauts en température tous les 10 °C entre 470 °C et 500 °C au cours du même essai thermogravimétrique (Figure 63.b).

Le calcul du rapport des vitesses à gauche et à droite d'un décrochement est effectué en ajustant un polynôme de second degré sur les courbes cinétiques expérimentales $\alpha(t)$. Les différents ajustements sont représentés en couleur sur la Figure 63 avec leurs coefficients de régression R^2 correspondants. Puis, grâce à ces équations polynomiales, les dérivées $d\alpha/dt$ à gauche et à droite du décrochement peuvent être calculées afin d'obtenir le rapport des vitesses.

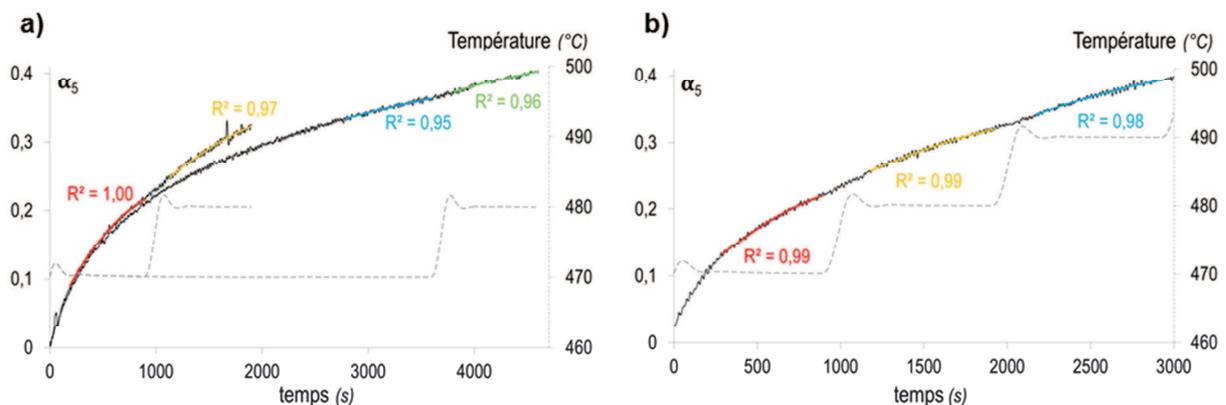


Figure 63 : Essai à décrochements en température destinés au test du « $\Phi \cdot S_m$ » – (a) Décrochements isolés – (b) Décrochements consécutifs.

Les résultats obtenus pour l'ensemble des essais menés sont présentés sur le graphique de la Figure 64. Le rapport des vitesses peut être considéré constant (valeur égale à $1,57 \pm 0,09$) quel que soit le degré d'avancement de la réaction et la méthode choisie.

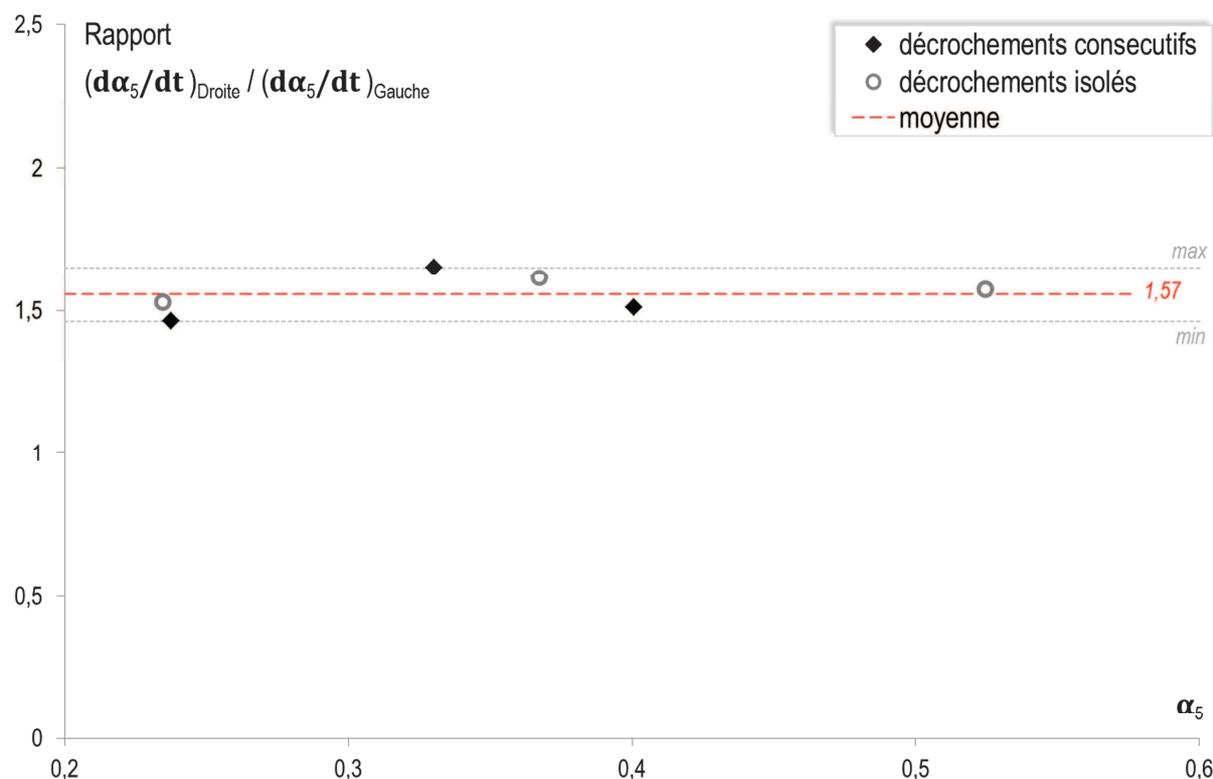


Figure 64 : Rapport des vitesses à gauche et à droite des décrochements en température à différents avancements de réaction pour la validation du test du « $\Phi.S_m$ ».

Le test du « $\Phi.S_m$ » est alors validé et la vitesse de la réaction 5 peut être exprimée comme le produit de $\Phi(T, p_i)$ et $S_m(t)$ selon l'équation (E 2) rappelée ci-après :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \Phi(T, p_i) \cdot S_m(t) \quad (E 2)$$

III.B.2.2. Hypothèse du cas limite : test « $f(\alpha)$ »

La décomposition d'un solide se produit selon deux processus distincts : la germination et la croissance de la nouvelle phase. Le test du cas limite permet non seulement de définir si le système est un cas limite (l'un des processus est instantané devant l'autre) ou un cas mixte de germination-croissance en compétition ; mais aussi de déterminer si la fonction d'espace peut s'écrire en fonction du temps ou de l'avancement de réaction. En effet, dans les systèmes à cas limite, S_m ne dépend que de α et donc la recherche de modèle peut être simplifiée.

Ce test, aussi appelé « $f(\alpha)$ »^[46], se base encore une fois sur la méthode des décrochements. Il consiste à faire deux essais commençant à différentes conditions en

pression ou en température (essai 1 à T_1, p_1 et essai 2 à T_2, p_2) ; puis, un décrochement est effectué sur l'essai 2 afin d'atteindre les conditions opératoires de l'essai 1 (illustration sur la Figure 65). Si la vitesse de réaction de l'essai 2 après décrochement rejoint celle de l'essai 1, le test est alors validé. Dans ce cas, le système peut être considéré comme un cas limite de germination ou croissance instantanée et la fonction d'espace peut s'exprimer comme une fonction du degré d'avancement de la réaction.

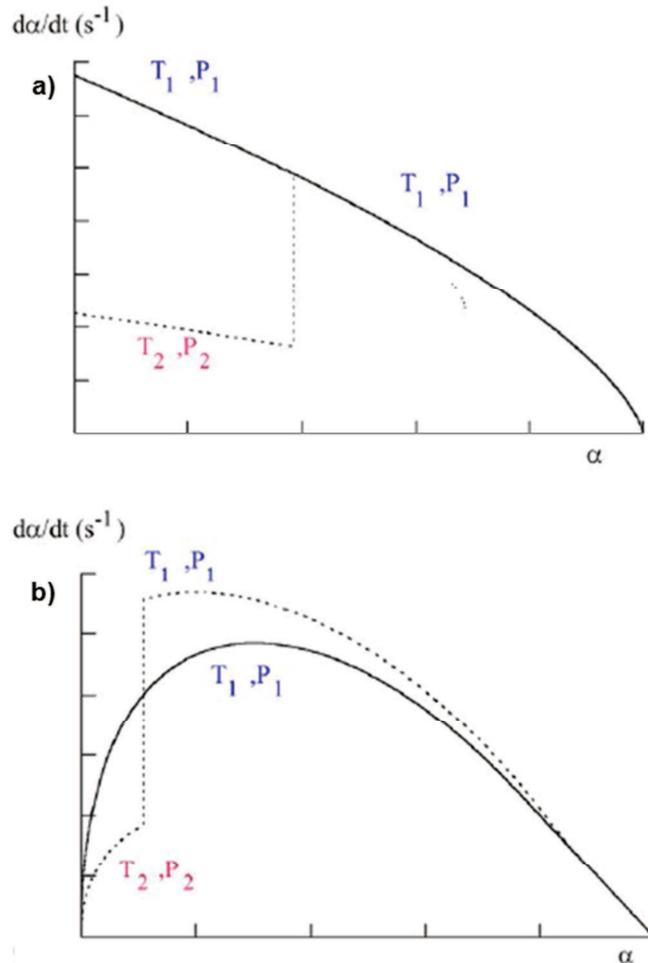


Figure 65 : Description du test « $f(\alpha)$ » sur des essais isothermes et isobares avec décrochement^[46] – (a) cas où le test est validé – (b) cas où le test n'est pas validé.

La Figure 66 présente les décrochements en température concernant le test du cas limite pour les différents protocoles expérimentaux utilisés pour l'étude de la réaction 5. Quels que soient le protocole expérimental et l'avancement de réaction lors du décrochement, les courbes de vitesses expérimentales se rejoignent toujours après décrochement. Ces résultats montrent que le test est validé ; l'expression (E 2) de la vitesse de réaction peut donc être simplifiée et s'écrire selon l'équation (E 10) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \Phi(T, p_i) \cdot S_m(\alpha) \quad (\text{E } 10)$$

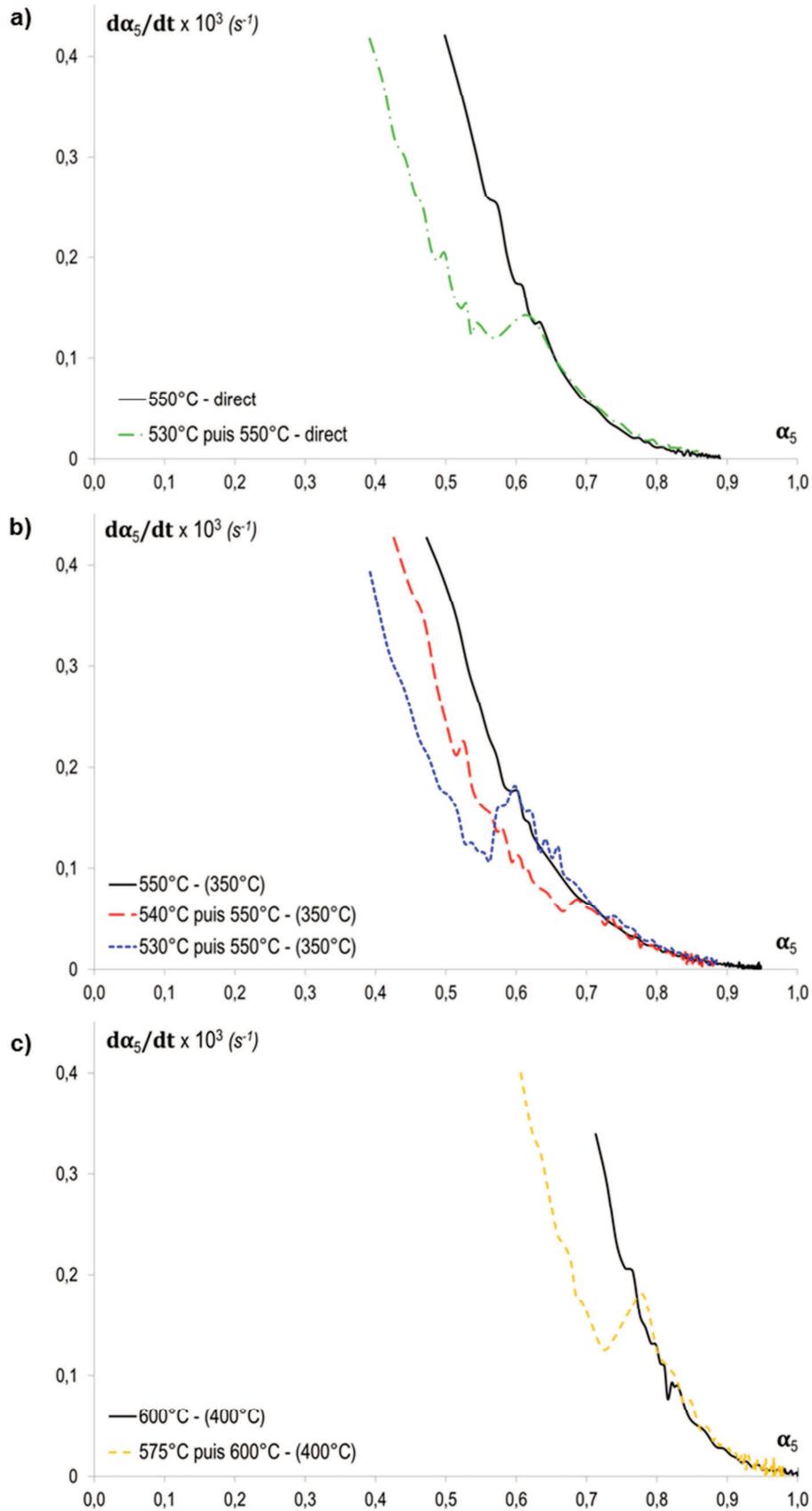


Figure 66 : Test « $f(\alpha)$ » pour l'étape de décomposition 5, essais à décrochements en température – (a) méthode directe – (b) et (c) méthode avec « palier précurseur ».

III.B.2.3. Test « d'affinité »

Ce test permet de confirmer les hypothèses précédentes qui stipulent que la fonction d'espace S_m peut être exprimée par une seule variable : le degré d'avancement de la réaction. Il consiste à effectuer deux essais à différentes températures T_1 et T_2 (ou pressions) et à vérifier qu'il existe une relation d'affinité orthogonale entre les deux courbes de vitesses en fonction du degré d'avancement (courbes proportionnelles entre elles). En effet, si le test est validé, le rapport des vitesses est constant quel que soit le degré d'avancement et s'écrit selon l'équation (E 11) :

$$\frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{T_2}}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{T_1}} = \frac{\Phi(T_2)}{\Phi(T_1)} \quad (\text{E 11})$$

La Figure 67 présente deux exemples du test d'affinité réalisé sur différents isothermes de décomposition. Les courbes de vitesses sont superposées quels que soient le degré d'avancement de la réaction et la température d'isotherme étudiée, ce qui montre la validité du test. Ces résultats témoignent bien que la fonction d'espace S_m admet le degré d'avancement comme variable caractéristique et peut donc être exprimée par une fonction $f(\alpha)$.

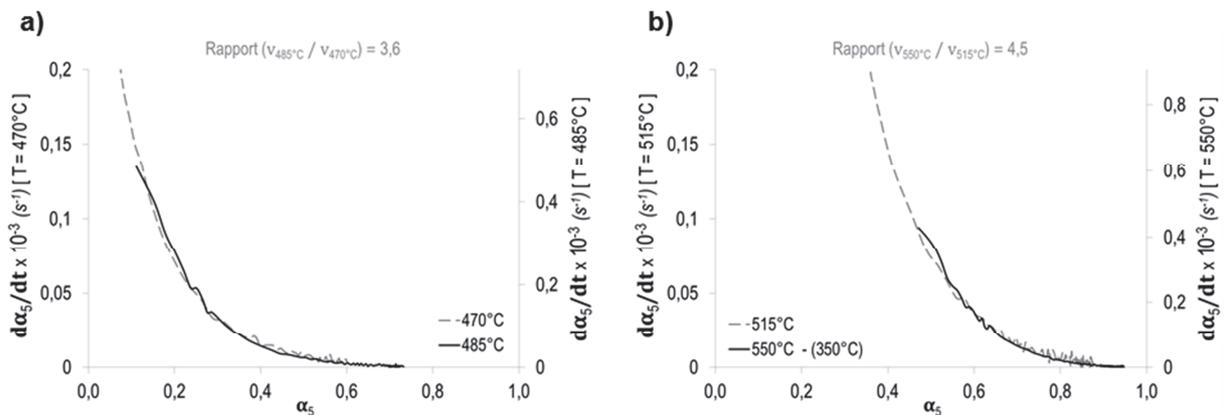


Figure 67 : Test d'affinité lors de la décomposition de l'étape 5 – (a) isothermes à 470 °C et à 485 °C en méthode directe – (b) isothermes à 515 °C en méthode directe et à 550 °C avec « palier précurseur ».

En conclusion, dans les conditions opératoires de cette étude (pressions partielles faibles et donc considérées comme constantes) et grâce à l'ensemble des tests de validation des hypothèses de modélisation, le modèle de transformation adapté à la décomposition 5 suit une loi de vitesse selon l'équation (E 12) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \Phi(T) \cdot S_m(\alpha) \quad (\text{E 12})$$

Les deux paragraphes qui suivent sont donc consacrés à l'identification du modèle géométrique donnant une fonction $S_m(\alpha)$ compatible avec les courbes expérimentales et à l'étude de l'évolution de la réactivité surfacique de croissance avec la température $\Phi(T)$.

III.B.3. CHOIX DU MODELE GEOMETRIQUE

La décomposition d'un solide se déroule généralement par la superposition de deux processus qui sont la germination et la croissance de la nouvelle phase. Dans le cas des solides divisés comme les poudres étudiées, la germination est en général considérée comme superficielle ; il faudra donc éliminer tout modèle faisant intervenir une germination en volume comme les lois d'Avrami souvent utilisées. De plus, le réseau du produit formé par décomposition thermique ne peut se construire qu'à l'interface entre ce dernier et son précurseur ; le solide formé croît au dépend du solide initial en prenant sa place. Il s'agit donc forcément d'un développement de la nouvelle phase qui est interne ; tous les modèles à développement externe peuvent être écartés. En outre, les résultats des tests expérimentaux présentés aux paragraphes précédents montrent que le système étudié est un cas limite de germination ou de croissance instantanée.

En ce qui concerne la géométrie des grains, deux cas de figure peuvent être pris en compte : soit une géométrie cylindrique décrivant l'échelle des grains cylindriques, soit une géométrie sphérique correspondant à l'échelle des particules intragranulaires. Cependant, d'après le paragraphe III.B.1.3, la cinétique de la réaction 5 n'est pas influencée par le traitement thermique appliqué en amont de cette étape. Or, il a été montré au *Chapitre II* que le type de traitement thermique appliqué a un fort impact sur les dimensions des particules intragranulaires, alors qu'il ne modifie pas (ou très légèrement) celles des grains cylindriques. Comme les courbes de vitesse avec ou sans « palier précurseur » sont identiques et que les dimensions des grains cylindriques ne varient pas selon le traitement thermique (contrairement à celles des particules intragranulaires), seul un modèle en symétrie cylindrique est cohérent avec la réalité physique.

L'ensemble de ces constatations permet d'éliminer un grand nombre de modèles géométriques pour ne concentrer la modélisation que sur des lois représentatives de la réalité de notre système d'étude.

La Figure 68, basée sur les modèles cinétiques connus à ce jour et présentés au § 1.5, synthétise le chemin de simplification pour la recherche des modèles susceptibles d'être adaptés au système d'étude, soit :

- la loi F_1 , plus communément appelée « loi d'ordre 1 », où la vitesse est linéaire par rapport au degré d'avancement et qui correspond à une croissance instantanée,
- la loi R_2 où la vitesse est une fonction concave décroissante du degré d'avancement,
- la loi S_2 où la vitesse est croissante en fonction du degré d'avancement,
- la loi D_2 où la vitesse est une fonction convexe décroissante du degré d'avancement.

Grain shape		Spherical grains	Cylindrical grains	Platelike grains
Instantaneous growth Instantaneous nucleation	Inward development	(F ₁) Internal interface (R ₃) External interface (S ₃) Diffusion (D ₄)	(F ₁) Internal interface (R ₂) External interface (S ₂) Diffusion (D ₂)	(F ₁) Internal interface (R ₁) External interface (S ₁) Diffusion (D ₁)
	Outward development	Internal interface (R _{3out}) External interface (S _{3out}) Diffusion (D _{3out})	Internal interface (R _{2out}) External interface (S _{2out}) Diffusion (D _{2out})	Internal interface (R _{1out}) External interface (S _{1out}) Diffusion (D _{1out})
Nucleation and anisotropic growth	Inward development	Internal interface External interface Diffusion	Internal interface External interface Diffusion	Internal interface External interface Diffusion
	Outward development	Internal interface External interface Diffusion	Internal interface External interface Diffusion	Internal interface External interface Diffusion
Nucleation and isotropic growth	Inward development	Internal interface	Internal interface	Internal interface

Figure 68 : Modèles cinétiques de transformation connus à ce jour^[49] – (vert) hypothèses validées pour la réaction de décomposition 5 – (rouge) modèles éventuellement adaptés au système d'étude.

Les courbes expérimentales, degré d'avancement en fonction du temps et vitesse de réaction en fonction du degré d'avancement, obtenues lors d'un essai isotherme à 515 °C sont rappelées sur la Figure 69 (seules les données en isotherme sont exploitées).

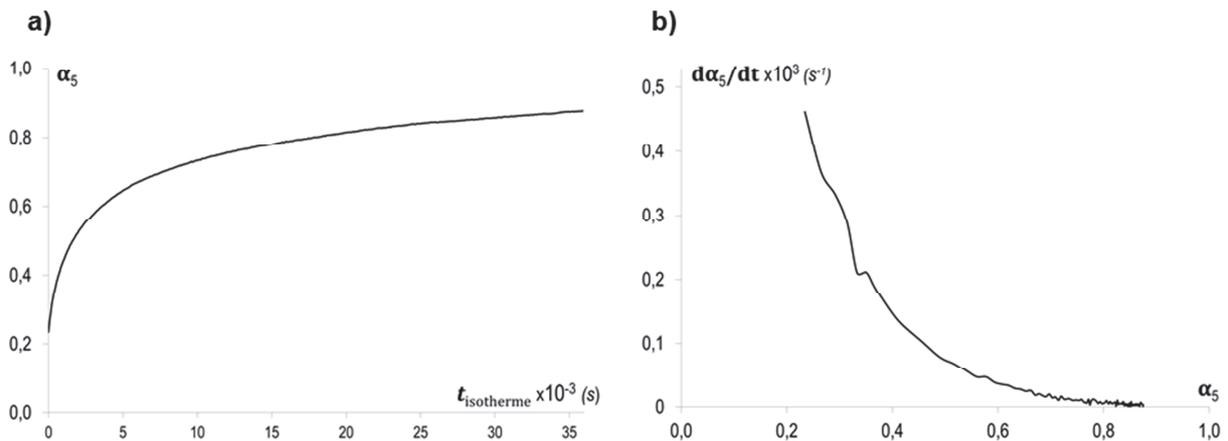


Figure 69 : Courbes expérimentales pour $T = 515 \text{ °C}$ – (a) Avancement de la réaction $\alpha(t)$ – (b) Vitesse de réaction $d\alpha/dt(\alpha)$.

L'allure de ces courbes donne des renseignements supplémentaires permettant de restreindre à nouveau la recherche de modèle. En effet, la vitesse expérimentale est une fonction convexe du degré d'avancement. De ce fait, seul le régime de diffusion peut être retenu en tant que modèle adapté au système d'étude (schéma proposé sur Figure 70). La loi de diffusion classique D_2 pour des grains cylindriques, qui découle des lois de Fick en régime stationnaire, est donnée ci-après par l'équation (E 13) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \Phi_D \cdot \frac{4V_{m_A} l_0}{r_0^2} \cdot \frac{1}{\ln\left(\frac{1 + (Z - 1)\alpha}{1 - \alpha}\right)} \quad (\text{E } 13)$$

avec :

- Φ_D : réactivité de croissance de l'étape limitante de diffusion (en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$),
- l_0 : longueur arbitraire (en m),
- r_0 : rayon initial des grains du réactif, ici l'oxycarbonate (en m),
- Z : coefficient d'expansion volumique entre réactif et produit (oxycarbonate et oxyde),
- V_{m_A} : volume molaire du réactif, ici l'oxycarbonate (en $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$).

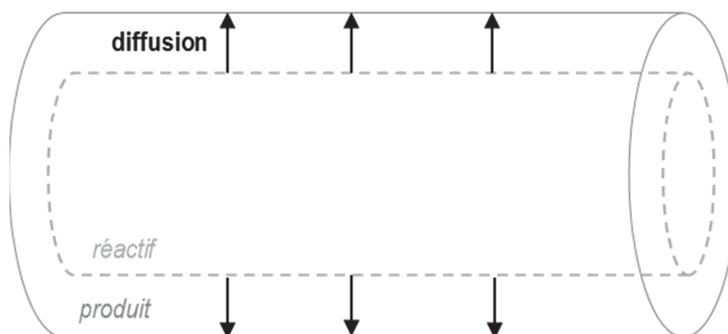


Figure 70 : Schéma du modèle géométrique correspondant à un régime limitant de diffusion dans le cas de la décomposition 5.

Cette loi cinétique est donc ajustée aux données expérimentales par la méthode des moindres carrés ; le paramètre d'ajustement est la valeur prise par la fonction réactivité Φ_D dans les conditions de température fixées. Les valeurs des autres grandeurs intervenant dans le calcul de la vitesse sont détaillées ci-dessous (en unités usuelles) :

- la longueur arbitraire l_0 est égale à 1 m,
- le rayon initial r_0 des grains cylindriques est de $0,15 \mu\text{m}$ (le diamètre est estimé visuellement à 30 % de la longueur du cylindre mesurée par l'analyse d'images MEB),
- le coefficient d'expansion volumique Z est considéré égal à 1. En effet, d'après les résultats MEB, les dimensions des cylindres semblent être inchangées au cours de la réaction 5 ; les variations en volume entre réactif et produit peuvent donc être considérées comme négligeables,
- une approximation du volume molaire de l'oxycarbonate est estimée à environ $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. En considérant $Z = 1$ et le volume molaire de l'oxyde théorique, le volume molaire de l'oxycarbonate correspond à deux fois le volume molaire de l'oxyde théorique ($24,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

La comparaison entre expérience et modèle est présentée sur la Figure 71.a. Ces résultats montrent que la vitesse expérimentale est pratiquement toujours surestimée par l'ajustement du modèle classique D_2 . Ce type de comportement peut être caractérisé par un régime de diffusion gênée tel que l'a utilisé Tupin^[67] dans le cas de l'oxydation des alliages de zirconium. Ce modèle est basé sur l'existence de « barrières » de diffusion disposées de manière aléatoire sur le chemin parcouru par les particules diffusantes. Ce phénomène se traduit par la modification du coefficient de diffusion D ; celui-ci est réduit d'un facteur exponentiel dépendant du nombre de « barrières » par unité de longueur (noté b) et de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée (noté X) suivant l'équation (E 14) :

$$D^{gênée} = D^{classique} \cdot e^{-b \cdot X} \quad (\text{E 14})$$

Dans le cas des cylindres, l'épaisseur de la couche de diffusion X s'exprime par l'équation (E 15) :

$$X = r_0 \cdot \left[(1 + (Z - 1)\alpha)^{1/2} - (1 - \alpha)^{1/2} \right] \quad (\text{E 15})$$

La loi du régime de diffusion gênée en géométrie cylindrique dans le cas du système étudié (en considérant $Z = 1$) devient donc :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \Phi_D \cdot \frac{4V_{m_A} l_0}{r_0^2} \cdot \frac{1}{\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)} \cdot e^{-b \cdot r_0 \cdot [1-(1-\alpha)^{1/2}]} \quad (\text{E } 16)$$

En effet, dans le système d'étude, la modification du coefficient de diffusion n'affecte en rien la fonction réactivité surfacique de croissance, mais réduit la fonction d'espace du facteur exponentiel de diffusion gênée.

Ce dernier modèle est ajusté aux données expérimentales en considérant, cette fois-ci, deux paramètres d'ajustement : la fonction réactivité Φ_D et un paramètre β représentant le produit $r_0 \cdot b$. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 71.b. Le graphique témoigne d'une parfaite adéquation entre le modèle et la vitesse expérimentale.

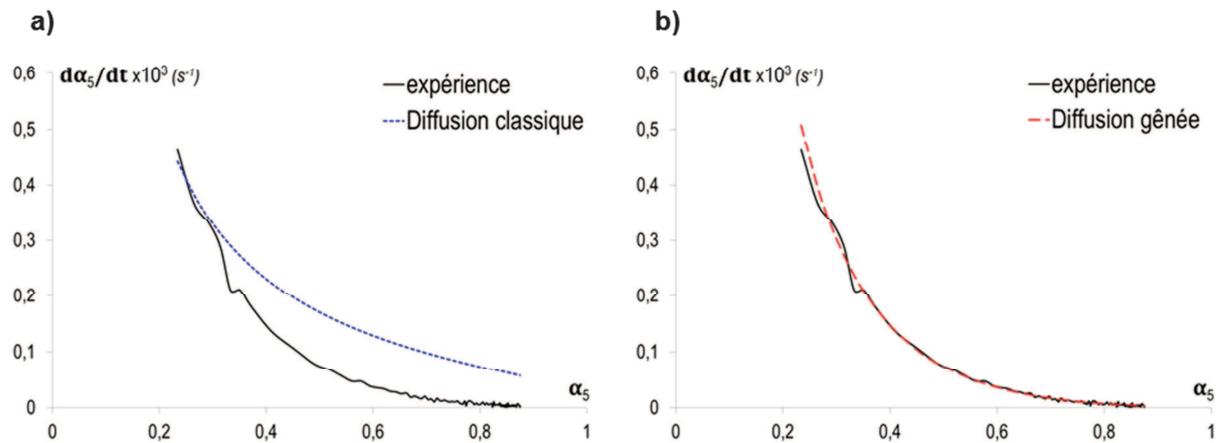


Figure 71 : Ajustement des différents modèles de diffusion aux données expérimentales d'un essai isotherme à 535 °C – (a) Régime de diffusion classique – (b) Régime de diffusion gênée.

Le modèle de diffusion gênée est ajusté à l'ensemble des isothermes cinétiques réalisées expérimentalement présentées au § III.B.1.3.

Les valeurs obtenues pour le paramètre β sont reportées sur le graphique de la Figure 72. Elles sont du même ordre de grandeur et varient peu avec la température, notamment pour les essais entre 480 et 560 °C. Ces résultats sont en accord avec les hypothèses de modélisation vérifiées auparavant, test du « $\Phi \cdot S_m$ » et test du cas limite. En effet, ces hypothèses ne sont valables pour un modèle de diffusion gênée que lorsque le paramètre b ne varie pas avec la température^[67].

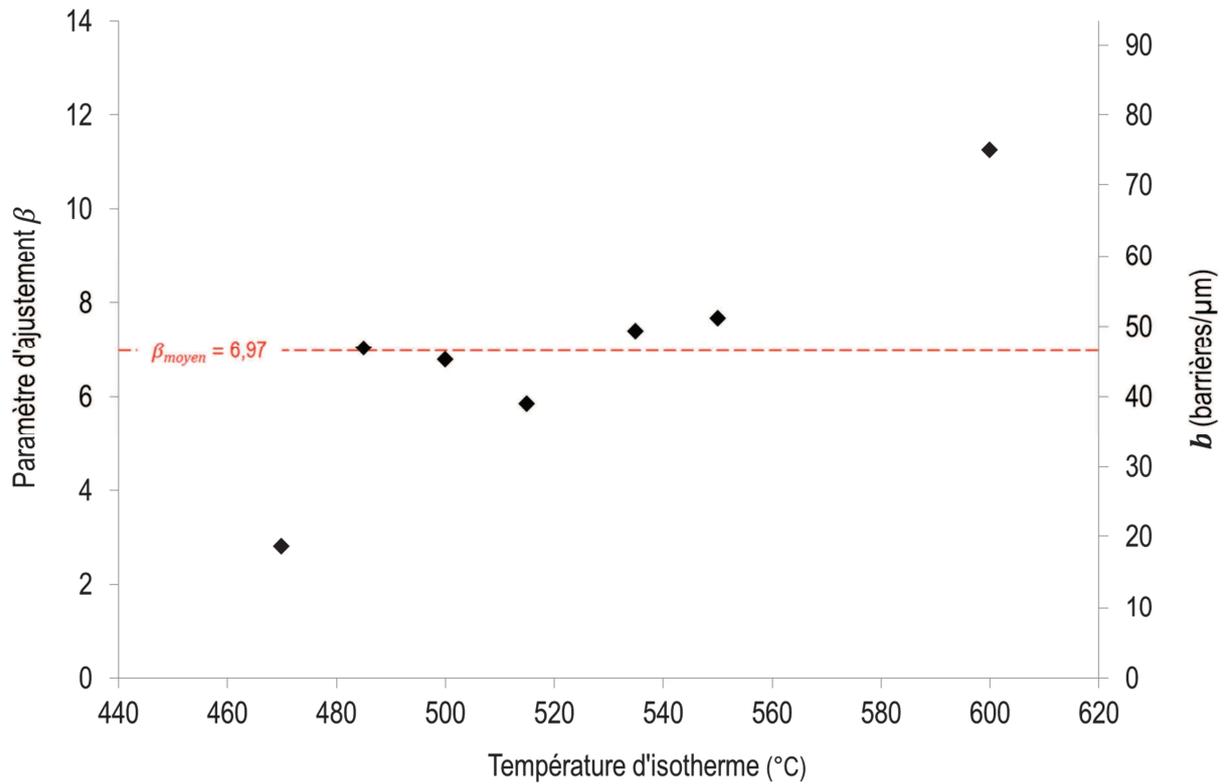


Figure 72 : Evolution du paramètre d'ajustement β du modèle de diffusion gênée en fonction de la température.

Grâce à ces résultats, un paramètre β_{moyen} autour de 7 peut être déterminé. Ce paramètre moyen est lié au nombre de « barrières » freinant le régime de diffusion. Ainsi, dans les grains cylindriques, il y aurait près de 46 « barrières » par micromètre. L'interprétation sur ce phénomène de « barrières » à la diffusion sera détaillée au § III.B.5.

Le modèle géométrique retenu est donc de la forme :

$$S_m(\alpha) = \frac{4V_{m_A} l_0}{r_0^2} \cdot \frac{1}{\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)} \cdot e^{-b \cdot r_0 [1-(1-\alpha)^{1/2}]} \quad (\text{E 17})$$

III.B.4. VARIATION DE LA FONCTION REACTIVITE AVEC LA TEMPERATURE

L'expression de la fonction d'espace ayant été déterminée, l'évolution de la fonction réactivité surfacique de croissance avec la variable intensive température peut être étudiée. Pour cela, le modèle de diffusion gênée est ajusté à nouveau aux données expérimentales, cette fois-ci avec le paramètre β_{moyen} fixé à la valeur déterminée au paragraphe précédent. Les valeurs du paramètre d'ajustement Φ_D obtenues sont rassemblées dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Valeurs ajustées de la fonction réactivité de croissance Φ_D pour la réaction 5 en fonction de la température.

Température (°C)	470	485	500	515	535	550	600
Φ_D ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	$2,45.10^{-15}$	$1,48.10^{-14}$	$2,25.10^{-14}$	$3,96.10^{-14}$	$6,77.10^{-14}$	$2,22.10^{-13}$	$9,24.10^{-13}$

La Figure 73 montre l'évolution de Φ_D en fonction de la température en coordonnées d'Arrhenius.

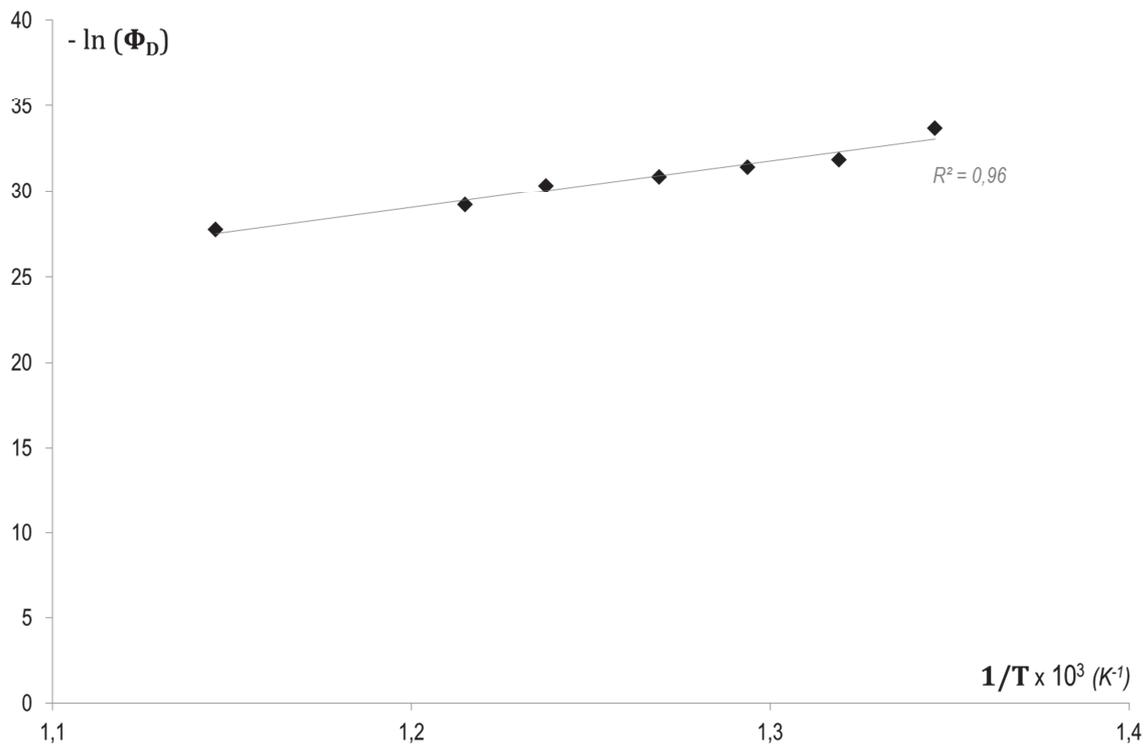


Figure 73 : Fonction réactivité surfacique de croissance en coordonnées Arrhenius.

L'obtention d'une droite témoigne d'un comportement de type Arrhenius pour la réactivité de croissance avec la température. La pente de cette droite fournit une valeur de l'énergie d'activation apparente E_{app} de 230 ± 40 kJ.mol⁻¹ et son ordonnée à l'origine une valeur du facteur pré-exponentiel k_0 d'environ 66 mol.m⁻².s⁻¹.

Cette énergie d'activation apparente peut être comparée à celles déterminées par deux autres méthodes. La première est celle de Malek et Mitsuhashi^[65, 66], détaillée et utilisée au § III.A.2.2, la valeur moyenne obtenue est de 216 ± 34 kJ.mol⁻¹. La deuxième se base sur le

rapport constant des vitesses à droite et à gauche des essais en décrochement pour le test du « $\Phi \cdot S_m$ ». En effet, une valeur de l'énergie d'activation apparente peut être obtenue pour chacun des décrochements effectués grâce à l'équation (E 18), la valeur moyenne étant égale à $208 \pm 32 \text{ kJ.mol}^{-1}$:

$$\begin{aligned} \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{droite}}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{gauche}} &= \frac{k_0 \cdot e^{-E_{app}/R \cdot T_{droite}} \cdot S_m}{k_0 \cdot e^{-E_{app}/R \cdot T_{gauche}} \cdot S_m} \\ &= e^{\frac{E_{app}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{gauche}} - \frac{1}{T_{droite}}\right)} \end{aligned} \quad (\text{E 18})$$

L'ensemble des valeurs déterminées pour l'énergie d'activation apparente par les différentes méthodes est proche. Cependant, elles sont légèrement plus faibles que celle déterminée par De Almeida^[1] (284 kJ.mol^{-1}) pendant ses travaux de thèse. Il faut noter, que lors de sa modélisation, elle avait considéré les réactions 5+6 comme une seule et unique étape réactionnelle. L'énergie d'activation obtenue dans cette étude est probablement plus réaliste puisqu'elle correspond à l'étape réactionnelle 5 isolée.

III.B.5. CONCLUSIONS SUR LE MODELE CINETIQUE

La recherche d'un modèle cinétique a permis d'identifier une loi adaptée à la décomposition de l'oxycarbonate en oxyde I (étape 5) qui correspond à un régime limitant de diffusion gênée. Cette loi est donnée par l'équation (E 19) ci-dessous :

$$\frac{d\alpha}{dt} = 66 \cdot e^{-230 \cdot 10^3 / R \cdot T} \cdot \frac{4V_{mA}l_0}{r_0^2} \cdot \frac{1}{\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)} \cdot e^{-6,97 \cdot r_0 [1-(1-\alpha)^{1/2}]} \quad (\text{E 19})$$

avec :

- l_0 : longueur arbitraire égale à 1 m,
- r_0 : rayon initial des grains du réactif, ici l'oxycarbonate (en m),
- V_{mA} : volume molaire du réactif, ici l'oxycarbonate (en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$),
- R : constante des gaz parfaits (en $\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Dans le système d'étude, ce modèle se base sur les hypothèses suivantes :

- la fonction réactivité de croissance suit la loi d'Arrhenius avec la température,
- la géométrie des grains est cylindrique,
- la germination est en surface et instantanée,
- le sens de développement de la nouvelle phase est interne,
- l'étape élémentaire limitant la vitesse globale de réaction est une diffusion dans la couche de produit formé,
- le régime de diffusion est freiné par l'existence d'un certain nombre de « barrières » dans la couche de diffusion.

Lors des décompositions, le départ des gaz impose une diffusion vers l'extérieur. Deux phénomènes de transport sont donc à prendre en compte^[52] :

- la diffusion à l'échelle du lit de poudre concernant le transport des gaz à travers l'ensemble des grains (échanges intergranulaires). Dans cette étude, étant donnée la faible hauteur de lit et le fort débit de balayage utilisés, ce phénomène de diffusion est considéré comme très rapide et non limitant.
- la diffusion à l'échelle du grain, aussi appelée intragranulaire.

Cette dernière peut être de deux natures différentes :

- diffusion sous forme de défauts ponctuels à travers la structure du solide formé. Dans ce type de mécanisme, les étapes élémentaires s'ajoutant à la diffusion de défauts ponctuels sont des réactions aux deux interfaces : l'une à l'interface interne solide/solide afin de former le nouveau réseau et l'autre à l'interface externe solide/gaz afin de former et éliminer la molécule gazeuse.
- diffusion sous forme gazeuse à travers une structure poreuse du solide formé. Dans ce cas, toutes les étapes élémentaires se déroulent à l'interface interne solide/solide.

Il a été montré au *Chapitre II* que la phase oxyde I possède une structure poreuse héritée du précurseur oxycarbonate. Un mécanisme de diffusion solide dans la couche d'oxyde n'étant pas favorisé, le régime limitant correspond à une diffusion sous forme gazeuse dans les canaux interconnectés de mésopores. Dans ce cas, les autres étapes élémentaires (réaction d'interface de création de l'espèce diffusante et désorption) se produisent à l'interface interne oxycarbonate/oxyde I.

En ce qui concerne les « barrières » à la diffusion, certains des canaux mésoporeux pourraient se fermer. Ces porosités fermées donnent ainsi lieu à la création de « barrières » à la diffusion.

L'ensemble des phénomènes du mécanisme de décomposition de l'étape 5 est schématisé sur la Figure 74.

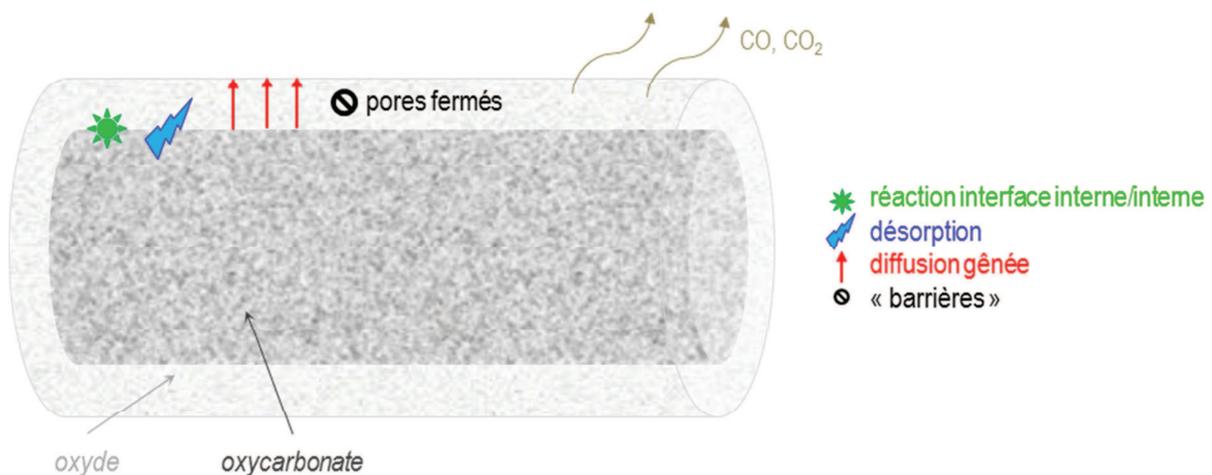


Figure 74 : Schématisation du modèle de décomposition de l'oxycarbonate en oxyde I.

Partie C. Perspectives de modélisation cinétique des étapes de décomposition 3 et 4

Après avoir mené une modélisation cinétique détaillée de l'étape de décomposition 5, quelques pistes pour la recherche d'un modèle adapté aux étapes 3 et 4 peuvent être formulées. Ce travail de modélisation est basé sur les données expérimentales présentées dans la *Partie A* de ce chapitre. Il s'appuie sur un certain nombre d'hypothèses qui n'ont pas pu être validées expérimentalement, comme dans le cas de la décomposition 5. Pour de futures études, il est fortement conseillé de vérifier la validité de ces hypothèses.

En considérant que la décomposition 3+4 est pseudo-stationnaire et que sa vitesse peut s'exprimer comme le produit de deux fonctions S_m et Φ à variables séparables (test du « $\Phi \cdot S_m$ » supposé valide), une recherche de modèle peut être effectuée.

Dans un premier temps, en ce qui concerne la réactivité surfacique de croissance Φ , dans les conditions opératoires utilisées, seule la dépendance en température peut être étudiée (les pressions partielles des gaz étant considérées faibles au plus proche de la poudre). Les résultats du § III.A.2.2 ont montré une dépendance à la température qui suit la loi d'Arrhenius pour la réaction 4, contrairement à la réaction 3 pour laquelle aucune loi n'a pu être identifiée.

Dans un second temps, pour la fonction spatiale S_m du système, il est important de déterminer la géométrie des grains qui subissent la transformation. Dans le cas des réactions étudiées, la forme des grains est cylindrique. En effet, l'ensemble de décompositions subies par l'oxalate hydraté pour atteindre le produit oxyde sont des transformations pseudo-morphiques. La structure cylindrique de départ est donc maintenue tout au long de la calcination, seules les dimensions risquent de varier selon les différentes réactions. Les fonctions S_m à prendre en compte sont donc celles adaptées à une symétrie cylindrique. Cependant, d'après les résultats présentés dans la *Partie A* de ce chapitre, la transformation 4 se produit au niveau des particules intragranulaires et non à l'échelle du grain cylindrique. Dans ce cas, il ne faut pas écarter les lois de vitesse relatives à une symétrie sphérique.

En outre, comme pour le cas de la réaction 5, compte tenu de l'état divisé des produits et de la nature même de la transformation (décomposition thermique), la germination est un processus de surface et le sens de développement de la nouvelle phase ne peut être qu'interne.

En considérant que les réactions 3 et 4 sont successives, il est possible de les modéliser selon la même méthode que les réactions simples. En effet, le degré d'avancement global mesuré expérimentalement (α_{3+4}) peut être relié aux degrés d'avancement réels de chaque transformation (α_3 et α_4). Cette relation est décrite par l'équation (E 20) avec $\delta m_n(t)$ correspondant à la perte de masse à l'instant t due à la $n^{\text{ème}}$ réaction et Δm_n à la perte de masse totale de la $n^{\text{ème}}$ réaction :

$$\begin{aligned}
 \alpha_{3+4}(t) &= \frac{\delta m_{3+4}(t)}{\Delta m_{3+4}} \\
 &= \frac{\delta m_3(t) + \delta m_4(t)}{\Delta m_{3+4}} \\
 &= \frac{\Delta m_3}{\Delta m_{3+4}} \cdot \frac{\delta m_3(t)}{\Delta m_3} + \frac{\Delta m_4}{\Delta m_{3+4}} \cdot \frac{\delta m_4(t)}{\Delta m_4} \\
 &= \frac{\Delta m_3}{\Delta m_{3+4}} \cdot \alpha_3(t) + \frac{\Delta m_4}{\Delta m_{3+4}} \cdot \alpha_4(t)
 \end{aligned}
 \tag{E 20}$$

Par conséquent, la vitesse globale de réaction peut s'écrire selon l'équation (E 21) ci-dessous :

$$\frac{d\alpha_{3+4}}{dt} = \frac{\Delta m_3}{\Delta m_{3+4}} \cdot \frac{d\alpha_3}{dt} + \frac{\Delta m_4}{\Delta m_{3+4}} \cdot \frac{d\alpha_4}{dt}
 \tag{E 21}$$

D'après les données cinétiques présentées sur la Figure 51 au § III.A.2.1, il est difficile de déterminer une allure générale des courbes de vitesse de réaction. Cependant, les données à basse température (280 °C et 300 °C), où la réaction 3 est prédominante (α_{3+4} compris entre 0 et 0,4), montrent un comportement convexe de la vitesse de réaction semblable à celui de la décomposition 5.

Une première approximation du modèle adapté à $d\alpha_3/dt$ est donc effectuée en s'inspirant du modèle retenu pour l'étape 5 et en supposant donc les hypothèses suivantes :

- la forme des grains régissant la transformation est cylindrique,
- la germination est superficielle et instantanée,
- le sens de développement de la nouvelle phase est interne,
- l'étape élémentaire limitant la vitesse globale de réaction est une diffusion gênée.

Du fait de la création d'une structure poreuse importante pendant la réaction 3 (qui est maintenue au cours de la 4), le régime de diffusion en phase gaz semble être le plus plausible lors de ces décompositions comme dans le cas de la réaction 5.

En conditions isothermes et isobares, la réactivité surfacique de croissance Φ_D est constante. De plus, en considérant $Z = 1$ (la taille des grains cylindrique reste inchangée), l'équation (E 16) présentée au § III.B.3 peut être simplifiée et devient l'équation (E 22) ci-dessous :

$$\frac{d\alpha_3}{dt} = A \cdot \frac{1}{\ln\left(\frac{1}{1-\alpha_3}\right)} \cdot e^{-B \cdot [1-(1-\alpha_3)^{1/2}]}
 \tag{E 22}$$

où A et B sont des constantes définies par :

$$A = \Phi_D \cdot \frac{4V_{m_A} l_0}{r_0^2} \quad (\text{E 23})$$

$$B = b \cdot r_0 \quad (\text{E 24})$$

Ce modèle, correspondant à la vitesse de la réaction 3, peut être ajusté sur les données expérimentales acquises en conditions isothermes et isobares, notamment sur les essais à basse température. L'ajustement des paramètres A et B s'effectue dans le domaine où α_{3+4} est compris entre 0 et 0,4, intervalle où la transformation 3 semble être dominante. Le degré d'avancement α_3 est donc défini par $\alpha_{3+4}/0,4$.

Tableau 15 : Paramètres d'ajustement du modèle de diffusion gênée pour la réaction 3 en fonction de la température.

Température (°C)	280	300	315	325
A (s^{-1})	$6,87 \cdot 10^{-4}$	$5,45 \cdot 10^{-4}$	$6,78 \cdot 10^{-4}$	$5,24 \cdot 10^{-4}$
B	6,3	3,4	1,1	0

La comparaison calcul-essai est présentée sur la Figure 75.

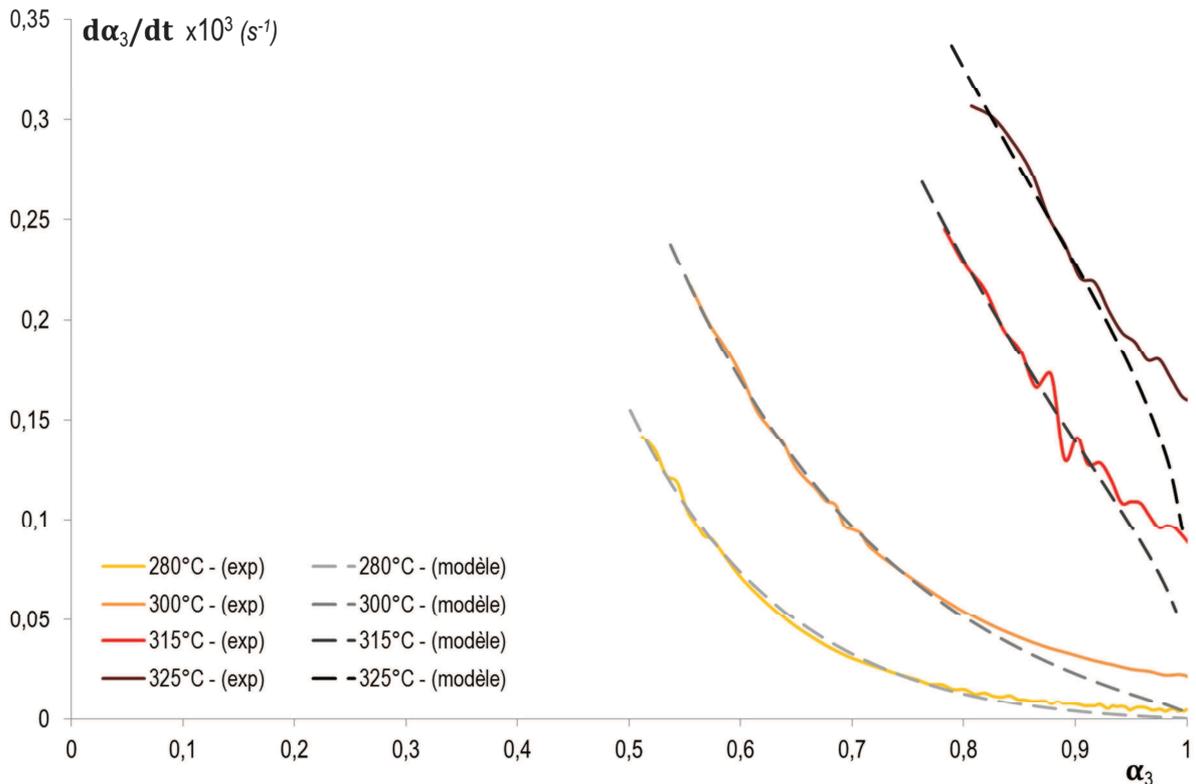


Figure 75 : Comparaison calcul-essai sur l'ajustement d'un modèle adapté à la réaction 3.

Pour les basses températures (280 et 300 °C), le modèle est en bon accord avec l'expérience ; alors que, pour les températures plus élevées ($T > 300$ °C), cela reste plus discutable. En effet, le modèle surestime l'expérience dans la zone où $\alpha_3 = 0,9-1$; l'écart entre données expérimentales et calculées augmente lorsque α_3 se rapproche de 1. Cela est probablement dû au fait que la réaction 4 contribue à la vitesse dans ce domaine de degré d'avancement limite.

De plus, le paramètre d'ajustement A semble être constant quelle que soit la température d'isotherme, ce qui veut dire que la réactivité surfacique de croissance Φ_D est indépendante de la température et donc l'énergie d'activation apparente très faible ($E_{app} \approx 0$).

D'après les données présentées sur la Figure 53 au § III.A.2.2, l'énergie d'activation apparente estimée sur le domaine des réactions 3+4 augmente pour $\alpha_{3+4} < 0,4$ pour ensuite se stabiliser autour d'une valeur correspondant à l'énergie d'activation apparente de la réaction 4. L'énergie d'activation de la réaction 3 étant quasi-nulle, ces résultats témoignent d'un chevauchement des domaines réactionnels des décompositions 3 et 4. En effet, la réaction 4 contribue à la vitesse globale pour $\alpha_{3+4} < 0,4$ et la réaction 3 pourrait avoir lieu même pour $\alpha_{3+4} > 0,4$. Ces observations sont compatibles avec la présence d'une distribution en taille des grains cylindriques du système (cf. Figure 20 du § II.1.2.a). En effet, les réactions peuvent se chevaucher selon la taille des grains mis en jeu comme le montre la Figure 76.

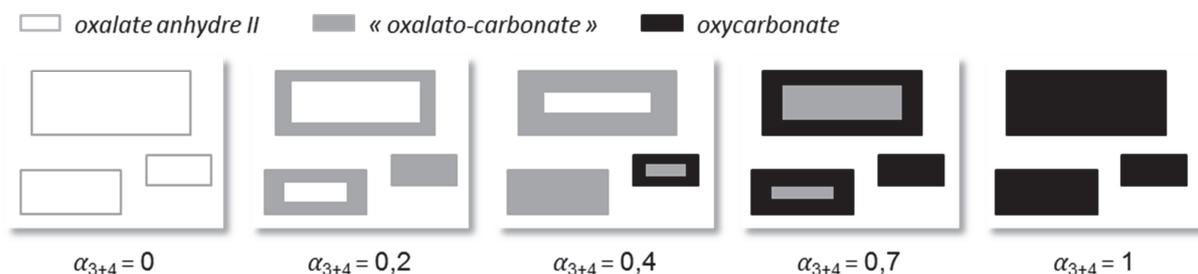


Figure 76 : Schéma d'évolution de la transformation de la poudre pour les décompositions 3+4.

Pour finir, à l'inverse de l'étape 5, ici les « barrières » de diffusion (paramètre d'ajustement B) diminuent avec l'augmentation de la température. Il faut être prudent lors de l'interprétation de ces résultats car plus la température est importante, plus la contribution de la réaction 4 sur la vitesse est forte. Ce phénomène peut donc biaiser les résultats en traduisant une vitesse de réaction de moins en moins freinée, et donc une diffusion de moins en moins gênée par la présence de « barrières ».

Bien qu'elles restent à être validées, notamment avec le calcul des degrés d'avancement réels de chaque réaction, ces dernières constatations constituent des premières pistes permettant de simplifier dans un premier temps la recherche des modèles géométriques des réactions de décomposition 3 et 4.

Conclusion du Chapitre III

Une étude cinétique expérimentale sur les réactions de décomposition 3+4, étapes de création des plus fortes surfaces spécifiques lors de la calcination des oxalates, a été menée. L'ensemble des données acquises, notamment les courbes cinétiques et l'estimation des énergies d'activation apparentes, ont confirmé le déroulement de cette décomposition en deux réactions bien distinctes 3 et 4. La frontière entre les deux transformations se situe autour de l'avancement globale $\alpha_{3+4} = 0,4$.

De plus, l'intermédiaire « oxalato-carbonate », jusqu'ici considéré comme instable, a pu être isolé et stabilisé. Les résultats des caractérisations morphologiques et texturales ont montré que ce dernier est à l'origine de la création de la surface spécifique. C'est donc, lors de la réaction 3, que les grains cylindriques sont fragmentés en particules intragranulaires et le réseau mésoporeux est formé, tout en conservant la morphologie cylindrique globale des grains. La transformation de l'oxalato-carbonate en oxycarbonate se produisant au niveau de ces particules intragranulaires, la réaction 4 n'affecterait en rien la texture de la poudre.

La complexité des réactions successives 3 et 4 n'a pas permis une modélisation cinétique détaillée de ce système. Cependant, quelques pistes de modélisation ont pu être identifiées. Tout d'abord, la réactivité surfacique de croissance Φ de la réaction 4, suit la loi d'Arrhenius avec la température. Puis, le modèle géométrique de transformation S_m de l'étape 3 pourrait correspondre à une loi d'étape limitante de diffusion gênée en configuration cylindrique ; où la germination est superficielle et instantanée, et la croissance de la nouvelle phase est interne.

Une modélisation cinétique détaillée a pu être effectuée pour l'étape de décomposition 5 à l'origine de la phase oxyde d'intérêt. Après validation des hypothèses, un modèle de transformation a pu être identifié. Celui-ci correspond à un régime limitant de diffusion gênée en géométrie cylindrique où la germination est superficielle et instantané, et le développement de la nouvelle phase est interne. La diffusion se fait en phase gazeuse dans le réseau mésoporeux. Ce dernier peut présenter des porosités fermées qui constituent donc des « barrière » à la diffusion. Pour finir, il a été montré que la réactivité surfacique de croissance Φ suit la loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation apparente de l'ordre de 230 KJ.mol^{-1} .

Conclusion

Conclusion

La calcination de l'oxalate mixte U-Pu en oxyde $(U,Pu)O_2$ est une des étapes clé du procédé de recyclage du combustible nucléaire par la voie de conversion oxalique. Elle doit fournir des poudres avec des caractéristiques physico-chimiques qui doivent satisfaire les exigences de la mise en forme finale en pastille combustible, effectuée entre autres par des opérations de broyage, pressage et frittage. Le but de ces travaux était donc de mieux comprendre les transformations ayant lieu pendant la calcination sous atmosphère inerte des oxalates mixtes, et leurs influences sur les caractéristiques de la poudre, notamment la surface spécifique et le taux de carbone. Pour cela, la démarche mise en œuvre au cours de cette thèse a comporté deux principaux axes de recherche détaillés dans ce qui suit. L'ensemble des travaux a été effectué sur l'oxalate mixte U-Ce, simulant de l'oxalate mixte U-Pu.

Le premier axe a consisté en une étude expérimentale de l'évolution de la morphologie et de la texture de la poudre, ainsi que de la teneur carbone, pendant la calcination de l'oxalate mixte U-Ce sous azote en oxyde mixte $(U,Ce)O_2$.

Après avoir vérifié que les propriétés physico-chimiques de la matière première destinée à cette étude étaient proches de celles mentionnées dans la littérature, le chemin de décomposition sous atmosphère inerte permettant d'aboutir à l'oxyde mixte a été étudié. Si les précédentes études ont montré que ce dernier s'effectue en cinq étapes réactionnelles, ces travaux ont permis de mettre en évidence une sixième et dernière étape à haute température (les premières étant identiques à celles du chemin de décomposition de la littérature). Par la suite, les différents intermédiaires réactionnels ont été synthétisés et caractérisés en termes de morphologie, texture et teneur carbone.

L'ensemble des résultats obtenus par des techniques d'analyse morphologiques et texturales (telles que l'adsorption de gaz, la DRX ou l'examen par MEB) a permis de dresser un schéma d'évolution de la poudre au cours de la calcination en 6 étapes réactionnelles de décomposition. A l'heure actuelle un tel schéma n'a pas fait l'objet de publication immédiate et n'existe donc pas dans la littérature. Celui-ci est détaillé ci-après selon chaque étape réactionnelle :

- Etapes 1 et 2 ($< 250\text{ °C}$) : la première et la deuxième étape de décomposition consistent respectivement en une déshydratation et une décomposition partielle des groupements oxaliques. Les intermédiaires oxaliques obtenus (oxalate anhydre I et oxalate anhydre II) présentent une structure non poreuse et des faibles surfaces spécifiques semblables à celle de l'oxalate initial (d'environ $2\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). De plus, la morphologie cylindrique des grains de la poudre initiale est conservée (taille des grains de l'ordre de quelques micromètres). Les premières étapes de décomposition n'influencent donc pas la morphologie et la texture de la poudre.
- Etapes 3+4 ($250\text{ °C} < T < 450\text{ °C}$) : le départ des gaz de décomposition (principalement CO et CO₂) lors de la formation de l'intermédiaire oxycarbonate entraîne la

fragmentation du grain cylindrique en particules intragranulaires amorphes. Cet assemblage de particules à l'intérieur d'un grain génère un réseau mésoporeux constitué de pores interconnectés d'environ 4 nm de diamètre. Le volume mésoporeux est d'autant plus important que la rampe de calcination est forte ; il représente environ 10 % en volume lorsque la rampe est faible et 20 % lorsque la rampe est élevée. Cette organisation intragranulaire (particules et pores) est à l'origine d'une forte augmentation de la surface spécifique (entre 15 et 20 m².g⁻¹). Bien que la texture des grains soit fortement influencée par ces étapes de décomposition, la morphologie cylindrique globale de ceux-ci reste toujours inchangée.

- Etape 5 (450 °C < T < 650 °C) : l'apparition de l'oxyde I se produit au niveau des particules intragranulaires, permettant au réseau mésoporeux de rester intact (volume poreux entre 10 et 20 % et diamètre de pores de 4 nm conservés). Les particules intragranulaires, initialement amorphes dans le précurseur oxycarbonate, deviennent donc polycristallines dans l'oxyde I. Cette étape permet de maintenir la texture intragranulaire donnant ainsi une phase oxyde à forte surface spécifique (de l'ordre de la dizaine de mètres carrés par gramme).
- Etape 6 (650 °C < T < 850 °C) : la formation de l'oxyde II à haute température s'accompagne de l'activation du phénomène de coalescence des particules, aussi appelé pré-frittage, produisant des grains de plus en plus denses et à faible surface spécifique (entre 2 et 5 m².g⁻¹).

Cette étude a permis de mettre en évidence une forte influence des dernières étapes de décomposition sur les caractéristiques texturales de la poudre, notamment : la création d'une importante surface spécifique lors des étapes 3+4, le maintien de cette surface lors de l'apparition de la phase oxyde (étape 5), suivi d'une chute conséquente lors de l'étape 6.

Le couplage des résultats thermogravimétriques et teneur carbone permet de mettre en lumière la présence de différentes formes de carbone résiduel sur les phases oxydes. Tout d'abord, un carbone résiduel sous forme de carbone libre, provenant de la dismutation du CO émis lors de la décomposition des groupements oxaliques sous gaz inerte, a été identifié. Celui-ci est présent jusqu'à la fin de la calcination, même à très haute température. Il représente une teneur de l'ordre de 1 % massique, soit 20 % molaire, et ne peut être évité ou réduit que par une calcination sous atmosphère oxydante. Le produit final d'un traitement thermique sous atmosphère inerte est donc de la forme (U,Ce)O₂C_{0,2}. Puis, un carbone résiduel sous forme de groupement carbonates ou cyanurés peut subsister dans les oxydes I synthétisés à basse température (< 650 °C) de la forme (U,Ce)O₂C_{0,2+x}(CO₃)_y.z[H₂CN]^{sorbé/occlus} avec x + y + z = 0,2. Ces résidus sont la preuve d'une calcination inachevée pour les oxydes de type I, et donc de la présence d'une sixième étape réactionnelle dans le chemin de décomposition des oxalates mixtes. Ce type de carbone résiduel est aussi estimé à environ 1 % massique, soit 20 % molaire, peut être donc éliminé par une calcination à haute température.

Le deuxième axe de recherche a été consacré à l'étude et à la modélisation de la cinétique de réaction des étapes réactionnelles d'intérêt, à savoir : les étapes 3+4 pour la

création d'une forte surface spécifique, et l'étape 5 pour la formation de la phase d'oxyde avec le maintien de cette surface spécifique.

Pour la réaction 5, une modélisation cinétique détaillée a pu être réalisée. En effet, la validation des différentes hypothèses par les tests expérimentaux a pu être effectuée. Ainsi, il a été montré que le système d'étude est pseudo-stationnaire ; la vitesse de réaction correspond à un cas limite de germination instantanée et peut s'exprimer comme le produit de deux fonctions à variables séparables $\Phi(T, p_i)$ et $S_m(\alpha)$. Par la suite, la comparaison des données expérimentales et calculées, a permis d'identifier un modèle cinétique de diffusion gênée en géométrie cylindrique avec une germination superficielle et instantanée, et un développement interne de la nouvelle phase. La diffusion des espèces gazeuses se faisant au travers du réseau de mésopores interconnectés, toute porosité fermée représente une « barrière » à la diffusion. Une estimation de 46 « barrières » par micromètre a été obtenue.

En ce qui concerne les réactions 3+4, les données cinétiques (courbes expérimentales et estimation des énergies d'activation apparentes) ont confirmé le déroulement de cette décomposition en deux réactions distinctes.

La réaction 3 est à l'origine d'un intermédiaire « oxalato-carbonate » qui peut être stabilisé entre 280 et 300 °C. C'est lors de la formation de ce composé que le grain cylindrique est fragmenté en particules intragranulaires à l'origine des fortes surfaces spécifiques. La difficulté à séparer cette réaction de la suivante, n'a pas permis d'aboutir à une modélisation cinétique détaillée. Cependant, bien que le travail de validation des hypothèses reste à faire, un modèle de transformation a pu être identifié. Celui-ci correspond à un cas limite de germination superficielle et instantanée avec une croissance interne de la nouvelle phase et contrôlée par un régime de diffusion gênée en géométrie cylindrique.

Pour la réaction 4, aucun travail de modélisation n'a pu être mené. Néanmoins, une estimation de l'énergie d'activation apparente a pu être obtenue et montre que la réactivité surfacique de croissance Φ suit la loi d'Arrhenius.

Pour finir, les résultats obtenus lors de ces travaux de thèse constituent des données de base pour la compréhension de certains phénomènes à l'origine des propriétés de l'oxyde en fin de calcination, produit destiné à la mise en forme en pastilles combustibles. Ces premières pistes peuvent donc s'avérer pertinentes pour l'identification et la détermination des « spécifications » pour les futures poudres (U,Pu)O₂ issus de la calcination des oxalates mixtes U-Pu et destinées aux combustibles de type MOX. Par exemple, si une surface spécifique élevée est demandée, celle-ci peut être obtenue par une calcination à faible température et forte rampe de chauffe. Cependant, la surface obtenue proviendra d'une structure mésoporeuse intragranulaire et non pas d'une rugosité de surface ou d'une granulométrie fine. Il ne faut donc pas écarter la nature même des porosités qui peuvent influencer les processus après calcination, tel que le frittage des pastilles combustibles. En ce qui concerne la teneur en carbone, celle-ci doit souvent être minimale pour le bon déroulement des procédés de mise en forme. Il est alors possible qu'une calcination sous atmosphère légèrement oxydante soit nécessaire afin d'obtenir une phase d'oxyde mixte (U,Pu)O₂ homogène à des teneurs carbone très faibles (de l'ordre de quelques centaines de

ppm). Dans ce dernier cas, un chemin de décomposition légèrement différent de celui obtenu sous gaz inerte pourrait être envisagé avec le basculement des mécanismes de décomposition en mécanismes de réaction solide/gaz.

Concernant la poursuite des études, il s'avère nécessaire d'affiner le chemin réactionnel de décomposition afin de parvenir à une compréhension complète de la calcination. Notamment, la nature exacte des intermédiaires « oxalato-carbonate » et oxyde I pourrait être déterminée en couplant la thermogravimétrie à différentes techniques analytiques comme l'analyse des gaz, la spectrométrie IR ou encore la spectrométrie Raman. De plus, par ces mêmes techniques expérimentales, l'influence de l'oxygène dans l'atmosphère de calcination pourrait être étudiée afin de comprendre son rôle dans l'élimination du carbone et dans le chemin réactionnel des transformations de l'oxalate mixte vers l'oxyde.

Puis, en termes de modélisation, les lois cinétiques obtenues pourraient être affinées en intégrant une distribution de la taille des grains afin d'être plus représentatives de la réalité. En outre, des expériences en faisant varier les différentes pressions partielles des gaz intervenant dans les réactions de décompositions au cours de la calcination pourraient être menées afin d'étudier et modéliser les éventuelles interactions gaz/gaz et/ou solide/gaz. En effet, ces données expérimentales permettraient d'accéder à l'expression de la réactivité surfacique de croissance Φ en fonction des différentes pressions partielles p_i des gaz intervenant au cours des transformations. De plus, les différentes étapes élémentaires des mécanismes réactionnels de chaque décomposition pourraient être identifiées afin de calculer les lois théoriques $\Phi(T, p_i)$ et de les confronter aux lois obtenues expérimentalement.

Pour finir, l'approche retenue pour ces travaux pourrait être appliquée à l'ensemble des réactions de décomposition intervenant au cours de la calcination des oxalates mixtes. Ce travail permettrait d'accéder à une modélisation complète du comportement de la poudre dans un four de calcination.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] De Almeida, L.,
Thesis, INPL Nancy, 2012.
- [2] Vigier, N.,
Thesis, Université des sciences et technologies de Lille, 2007.
- [3] Chapelet-Arab, B., Duviéubourg, L., Nowogrocki, G., Abraham, F. and Grandjean, S.,
Journal of Solid State Chemistry, 2006, 179 (12), 4029-4036.
- [4] Chapelet-Arab, B., Nowogrocki, G., Abraham, F. and Grandjean, S.,
Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178 (10), 3046-3054.
- [5] Chapelet-Arab, B., Nowogrocki, G., Abraham, F. and Grandjean, S.,
Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178 (10), 3055-3065.
- [6] Arab-Chapelet, B., Grandjean, S., Nowogrocki, G. and Abraham, F.,
Journal of Alloys and Compounds, 2007, 444 387-390.
- [7] Arab-Chapelet, B., Grandjean, S., Nowogrocki, G. and Abraham, F.,
Journal of Nuclear Materials, 2008, 373 (1-3), 259-268.
- [8] Grandjean, S., Arab-Chapelet, B., Robisson, A. C., Abraham, F., Martin, P., Dancausse, J. P., Herlet, N. and Leorier, C.,
Journal of Nuclear Materials, 2009, 385 (1), 204-207.
- [9] Mulford, R. N. R. and Ellinger, F. H.,
Journal of the American Chemical Society, 1958, 80 (8), 2023-2023.
- [10] IAEA,
Report, IAEA, Vienna, Technical Reports Series n°79, 1967 .
- [11] Yamanaka, S., Kinoshita, H. and Kurosaki, K.,
Journal of Nuclear Materials, 2004, 326 (2-3), 185-194.
- [12] Beauvy, M.,
Journal of Nuclear Materials, 1992, 188 232-238.
- [13] Carbajo, J. J., Yoder, G. L., Popov, S. G. and Ivanov, V. K.,
Journal of Nuclear Materials, 2001, 299 (3), 181-198.
- [14] Martin, P., Grandjean, S., Valot, C., Carlot, G., Ripert, M., Blanc, P. and Hennig, C.,
Journal of Alloys and Compounds, 2007, 444 410-414.
- [15] Martin, P., Robisson, A. C., Grandjean, S., Arab-Chapelet, B., Leturcq, G., Schienost, A. and Rossberg, A.,
Conference Paper, Actinides 2009 (San Francisco, USA), 2009.
- [16] Markin, T. L., Street, R. S. and Crouch, E. C.,
Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 1970, 32 (1), 59-75.
- [17] Martin, P., Ripert, M., Petit, T., Reich, T., Hennig, C., D'Acapito, F., Hazemann, J. L. and Proux, O.,
Journal of Nuclear Materials, 2003, 312 (1), 103-110.

- [18] Gueneau, C., Dupin, N., Sundman, B., Martial, C., Dumas, J. C., Gosse, S., Chatain, S., De Bruycker, F., Manara, D. and Konings, R. J. M.,
Journal of Nuclear Materials, 2011, 419 (1-3), 145-167.
- [19] Lorenzelli, R. and Touzelin, B.,
Journal of Nuclear Materials, 1980, 95 (3), 290-302.
- [20] Markin, T. L. and Street, R. S.,
Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 1967, 29 (9), 2265-2280.
- [21] Murray, A. D., Catlow, C. R. A. and Fender, B. E. F.,
Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2, 1987, 83 (7), 1113-1120.
- [22] Sari, C., Benedict, U. and Blank, H.,
Journal of Nuclear Materials, 1970, 35 (3), 267-277.
- [23] Guéneau, C., Chartier, A. and Van Brutzel, L.,
Book, Comprehensive Nuclear Materials, 2012.
- [24] Thery, O.,
Thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1999.
- [25] Çilgi, G., Cetişli, H. and Donat, R.,
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 115 (2), 2007-2020.
- [26] Duviéubourg-Garela, L., Vigier, N., Abraham, F. and Grandjean, S.,
Journal of Solid State Chemistry, 2008, 181 (8), 1899-1908.
- [27] Vigier, N., Grandjean, S., Arab-Chapelet, B. and Abraham, F.,
RSATA08DRCP19, Rapport scientifique Atalante, 2008.
- [28] Dollimore, D.,
Thermochimica Acta, 1987, 117 (0), 331-363.
- [29] Joseph, C., Varghese, G. and Ittyachen, M. A.,
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1998, 52 (2), 517-522.
- [30] Ubaldini, A., Artini, C., Costa, G. A., Carnasciali, M. M. and Masini, R.,
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006, 84 (1), 207-211.
- [31] Ubaldini, A., Artini, C., Costa, G. A., Carnasciali, M. M. and Masini, R.,
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008, 91 (3), 797-803.
- [32] Hingant, N., Clavier, N., Dacheux, N., Barre, N., Hubert, S., Obbade, S., Taborda, F. and Abraham, F.,
Journal of Nuclear Materials, 2009, 385 (2), 400-406.
- [33] Chadha, A. K., Mudher, K. D. S., Krishnan, K. and Jayadevan, N. C.,
Thermochimica Acta, 1991, 191 (2), 323-331.
- [34] Mudher, K. D. S., Krishnan, K., Chadha, A. K. and Venugopal, V.,
Thermochimica Acta, 1997, 297 (1-2), 169-175.
- [35] Vigier, N., Arab-Chapelet, B. and Grandjean, S.,
Atelier Gedepeon-Matinex - Tours, Proceedings, 2007.
- [36] Nicholson, D.,
Transactions of the Faraday Society, 1965, 61 990-998.
- [37] Claparede, L., Clavier, N., Dacheux, N., Moisy, P., Podor, R. and Ravaux, J.,

- Inorganic Chemistry*, 2011, 50 (18), 9059-9072.
- [38] Dollimore, D., Jones, L. F., Nicklin, T. and Spooner, P.,
Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I, 1973, 69 (10), 1827-1833.
- [39] Hingant, N., Clavier, N., Dacheux, N., Hubert, S., Barre, N., Podor, R. and Aranda, L.,
Powder Technology, 2011, 208 (2), 454-460.
- [40] Rao, V. V. S., Rao, R. V. G. and Biswas, A. B.,
Journal of the American Ceramic Society, 1964, 47 (7), 356-360.
- [41] Altas, Y. and Tel, H.,
Journal of Nuclear Materials, 2001, 298 (3), 316-320.
- [42] MachuronMandard, X. and Madic, C.,
Journal of Alloys and Compounds, 1996, 235 (2), 216-224.
- [43] Deye, R. W. M. and Sellman, P. G.,
Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 1955, 1 (1-2), 143-148.
- [44] Gabelica, Z., Katihabwa, J., Hubinfranskin, M. J. and Hubin, R.,
Thermochimica Acta, 1976, 16 (2), 213-222.
- [45] Soustelle, M. and Pijolat, M.,
Solid State Ionics, 1997, 95 (1-2), 33-40.
- [46] Pijolat, M., Valdivieso, F. and Soustelle, M.,
Thermochimica Acta, 2005, 439 (1-2), 86-93.
- [47] Pijolat, M. and Soustelle, M.,
Thermochimica Acta, 2008, 478 (1-2), 34-40.
- [48] Pijolat, M., Favergeon, L. and Soustelle, M.,
Conference Paper, XII Congrès de la Société Française de Génie des Procédés (Marseille), 2009.
- [49] Pijolat, M., Favergeon, L. and Soustelle, M.,
Thermochimica Acta, 2011, 525 (1-2), 93-102.
- [50] Soustelle, M.,
Book, Cinétique hétérogène. Volume I : Modélisation des mécanismes., 2006.
- [51] Soustelle, M.,
Book, Cinétique hétérogène. Volume II : Mécanismes et lois cinétiques., 2006.
- [52] Soustelle, M.,
Book, Cinétique hétérogène. Volume III : Mécanismes et réactivité., 2006.
- [53] Nakamoto, K.,
Book, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry, 2009.
- [54] Heintz, J. M. and Bernier, J. C.,
Journal of Materials Science, 1986, 21 (5), 1569-1573.
- [55] Kuppusamy, K. and Govindarajan, S.,
European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry, 1995, 32 (10), 997-1012.
- [56] Tamain, C., Arab-Chapelet, B., Rivenet, M., Abraham, F. and Grandjean, S.,
Crystal Growth & Design, 2012, 12 (11), 5447-5455.

- [57] Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J. and Siemieniewska, T.,
Pure and Applied Chemistry, 1985, 57 (4), 603-619.
- [58] Barrett, E. P., Joyner, L. G. and Halenda, P. P.,
Journal of the American Chemical Society, 1951, 73 (1), 373-380.
- [59] Horlait, D.,
Thesis, Université Montpellier 2, 2011.
- [60] Guo, L., Arafune, H. and Teramae, N.,
American Chemical Society, 2013, 29 (1), 4404-4412.
- [61] Itatani, K., Itoh, A., Howell, F. S., Kishioka, A. and Kinoshita, M.,
Journal of Materials Science, 1993, 28 (3), 719-728.
- [62] Itatani, K., Koizumi, K., Howell, F. S., Kishioka, A. and Kinoshita, M.,
Journal of Materials Science, 1988, 23 (9), 3405-3412.
- [63] Itatani, K., Koizumi, K., Howell, F. S., Kishioka, A. and Kinoshita, M.,
Journal of Materials Science, 1989, 24 (7), 2603-2609.
- [64] Naono, H.,
Colloids and Surfaces, 1989, 37 55-70.
- [65] Brown, M. E., Maciejewski, M., Vyazovkin, S., Nomen, R., Sempere, J., Burnham, A., Opfermann, J., Strey, R., Anderson, H. L., Kemmler, A., Keuleers, R., Janssens, J., Desseyn, H. O., Li, C. R., Tang, T. B., Roduit, B., Malek, J. and Mitsuhashi, T.,
Thermochimica Acta, 2000, 355 (1-2), 125-143.
- [66] Montserrat, S., Malek, J. and Colomer, P.,
Thermochimica Acta, 1998, 313 (1), 83-95.
- [67] Tupin, M.,
Thesis, INPG et ENSM Saint-Etienne, 2002.
- [68] Williamson G.K., H. W. H.,
Acta Metallurgica, 1953, 1 (1), 22-31.

Annexes

Annexes

Annexe A. Techniques expérimentales

- A.1. Analyse thermogravimétriques (ATG)
- A.2. Analyse d'adsorption de gaz, méthodes BET et BJH
- A.3. Diffraction de rayons X (DRX), méthode de détermination de la taille des cristallites
- A.4. Microscopie à balayage (MEB), granulométrie par analyse d'image

Annexe B. Bilan massique sur l'oxalate mixte semi-pilote

Annexe C. Détail des calculs sur les caractéristiques morphologies et texturales des poudres

- C.1. Détermination des grandeurs texturales molaires
- C.2. Calcul du nombre de particules par grain
- C.3. Calcul du nombre de particules par grain

Annexe D. Détail des calculs sur le carbone résiduel

- D.1. Carbone résiduel dans l'oxyde II ($T > 700 \text{ } ^\circ\text{C}$)
- D.2. Carbone résiduel dans l'oxyde I ($450 \text{ } ^\circ\text{C} < T < 650 \text{ } ^\circ\text{C}$)

Annexe E. Détermination des degrés d'avancement

Annexe A. Techniques expérimentales

A.1. Analyse thermogravimétriques (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est basée sur l'enregistrement des variations de masse d'un échantillon en fonction d'une programmation en température donnée.

L'appareil utilisé au cours de cette thèse est une thermobalance SetSys Evolution de Setaram placé en Boîte-à-Gants sous inertage à l'argon (photos sur la Figure 77 et illustrations sur la Figure 78) et possède les caractéristiques suivantes :

- plage de températures entre ambiante et 2400 °C,
- plage d'alimentation en gaz porteur entre 0,24 et 12 L.h⁻¹,
- plage d'alimentation en gaz auxiliaire entre 0,02 et 1 L.h⁻¹ (option pour mélange de gaz),
- capacité maximale de 35 g,
- plage de mesure ± 200 mg,
- résolution 0,002 mg.

Les essais de calcination ont tous été effectués dans un creuset en alumine de 1300 µL (diamètre extérieur : 12 mm, hauteur extérieure 21 mm).

En général, les conditions opératoires utilisées tout au long des travaux de thèses sont :

- températures de calcination entre 25 °C et 1000 °C,
- rampes de chauffe de 2, 5, 10 et 20 °C.min⁻¹,
- balayage en azote de 3 ou 9 L.h⁻¹,
- masse initial de l'échantillon autour de 400-500 mg pour les poudres destinées à des analyses du solide et environ 20-40 mg pour les essais réservés aux études cinétiques.

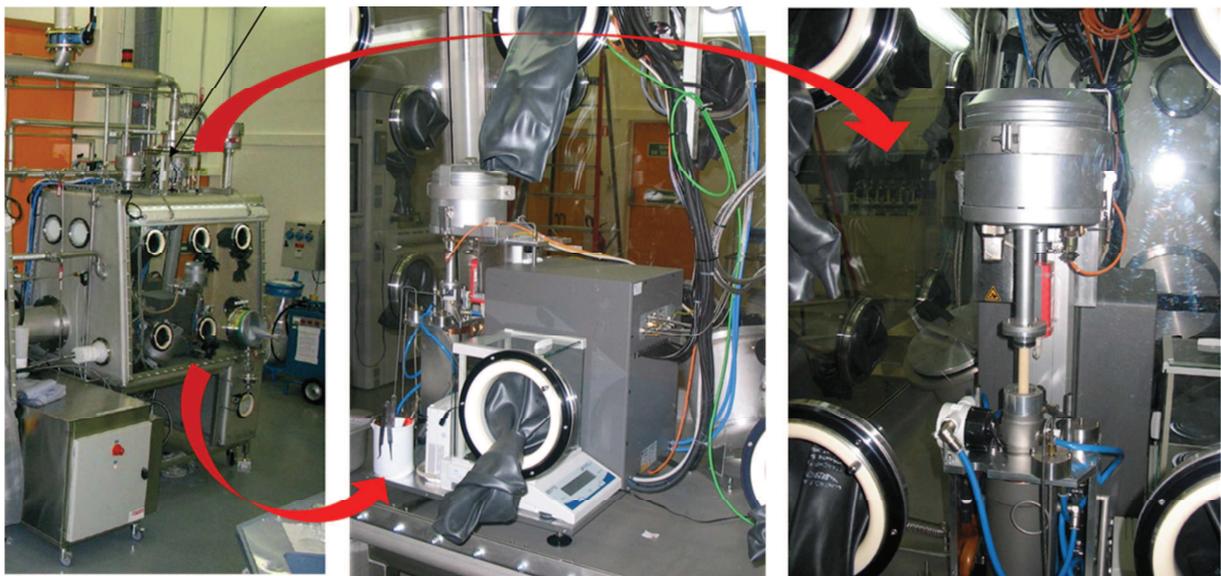


Figure 77 : Implantation de la thermobalance dans la Boîte à Gants de travail.

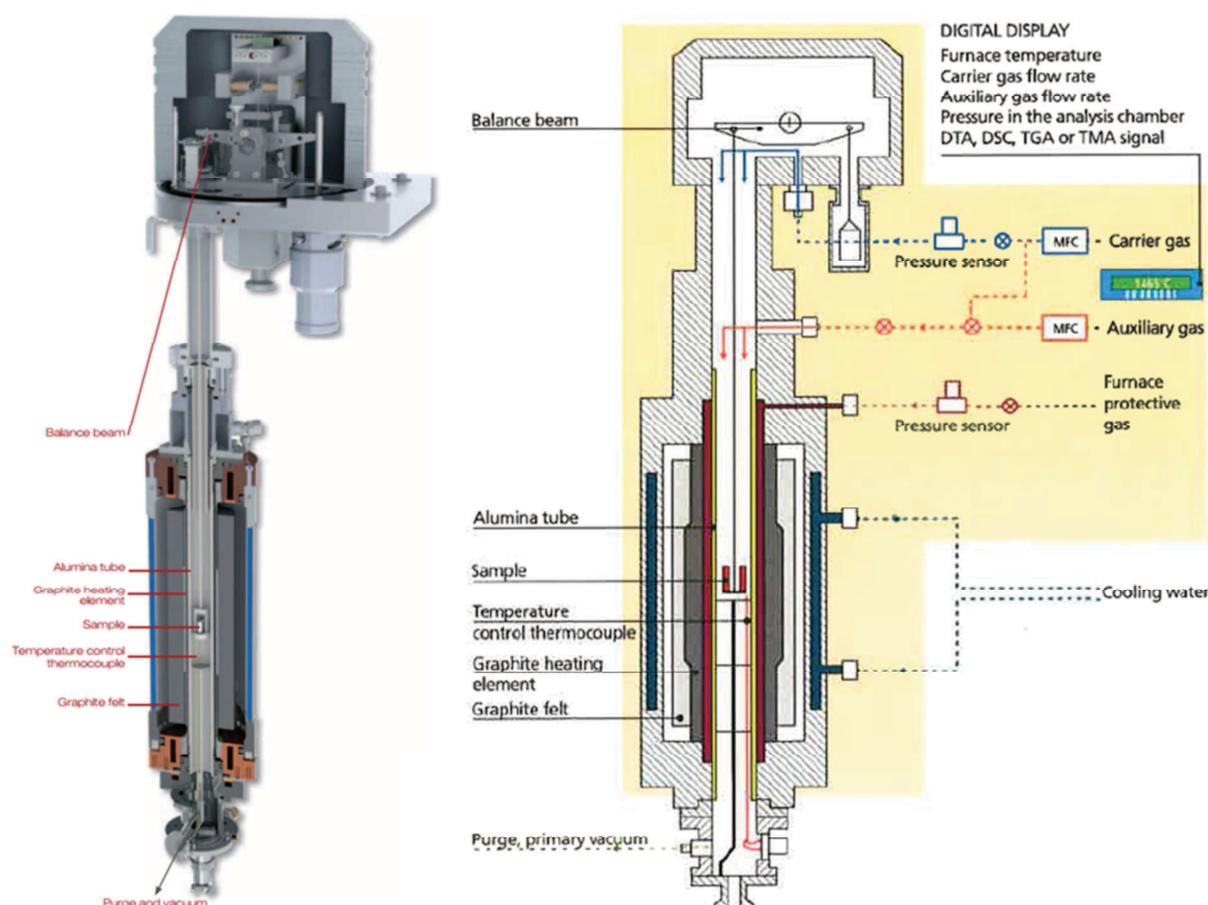


Figure 78 : Schématisations de la tête de balance et du four de la thermobalance Setsys Evo Setaram.

A.2. Analyse d'adsorption de gaz, méthodes BET et BJH

La caractérisation texturale des poudres, notamment en termes de surface spécifique ou volume poreux, est réalisée à l'aide de la technique d'adsorption de gaz. Le principe de la mesure consiste en l'introduction d'un gaz par incréments dans une cellule hermétique contenant l'échantillon. A chaque incrément, la pression d'équilibre est mesurée permettant ainsi la détermination du volume de gaz adsorbé.

Lors de cette thèse, deux appareils distincts mais avec des caractéristiques semblables ont été utilisés pour les analyses d'adsorption de gaz. Le premier est un ASAP 2010 de Micromeritics possédant deux postes de dégazage et un poste d'analyse. Le deuxième est un Quadrasorb SI de Quantachrome avec trois postes d'analyses indépendants, le système de dégazage étant sur un appareil annexe autonome. L'adsorbant utilisé pour l'ensemble des mesures est l'azote.

Dans les deux cas, le protocole expérimental est le même, à savoir :

- préparation de l'échantillon dans la cellule d'analyse, environ 500 mg de poudre pour la plupart des intermédiaires de décomposition a été analysée et 2 g pour la poudre d'oxalate initiale,
- dégazage de l'échantillon sous vide et en température pendant quelques heures, la température de dégazage est inférieure à celle de la synthèse de l'intermédiaire afin d'éviter toute décomposition du composé,

- analyse de l'échantillon, soit par une méthode classique BET à 5 points entre 0,05 et 0,3 de pression relative si seulement la surface spécifique est demandée, soit par une méthode d'isotherme d'adsorption et désorption complète si la caractérisation de la porosité (méthode BJH) est également nécessaire.

▪ Méthode BET

La méthode BET^[57] est la technique la plus utilisée pour la détermination de l'aire spécifique des matériaux solides. Celle-ci est basée sur le phénomène d'adsorption physique multicouche d'un gaz à la surface de contact d'un solide. La quantité de gaz adsorbée étant proportionnelle à la surface (à pression et température données), la surface spécifique d'un échantillon peut être déterminée.

La méthode de calcul se base sur l'équation déterminée par Bruauer, Emmet et Teller (E 25) où W est la quantité de gaz adsorbée à la pression relative et W_m est la quantité de gaz adsorbée pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire.

$$\frac{p/p_0}{W \cdot (1 - p/p_0)} = \frac{1}{W_m \cdot C} + \frac{C - 1}{W_m \cdot C} \cdot \left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (\text{E 25})$$

Cette relation implique une dépendance linéaire entre $\frac{p/p_0}{W \cdot (1 - p/p_0)}$ et p/p_0 . Pour la plupart des solides, avec l'azote comme adsorbant, celle-ci n'est respectée que sur un intervalle de pression relative restreint, entre 0,05 et 0,3. Dans ce domaine, grâce à la pente et à l'ordonnée à l'origine de la droite BET, la quantité W_m et la constante C peuvent être calculées. Pour finir, la surface spécifique peut être obtenue en appliquant l'équation (E 26) :

$$S_{spé} = \frac{W_m \cdot N_a \cdot \sigma}{m_{échantillon} \cdot M} \quad (\text{E 26})$$

avec :

- N_a : le nombre d'Avogadro,
- σ : estimation de l'aire occupée par une molécule d'adsorbant adsorbée,
- M : masse molaire de l'adsorbant,
- $m_{échantillon}$: masse d'échantillon analysée.

La procédure standard pour la détermination de la surface spécifique par la méthode BET requiert au moins trois points expérimentaux sur l'intervalle de pression relative appropriée. Dans le cas de cette étude, une méthode en 5 points entre 0,05 et 0,3 de pression relative est utilisée.

▪ Méthode BJH

La méthode BJH^[58] est la plus utilisée pour estimer la distribution de taille des mésopores. Elle est basée sur le phénomène de condensation capillaire dans les mésopores.

Le principe de la méthode repose sur la mesure du volume désorbé ($\Delta V_{désorbé}$) par une analyse discrète de la branche de désorption, en partant de la pression relative la plus élevée. A chaque point de pression relative, il est supposé que le gaz désorbé provient d'une part du gaz condensé dans une certaine gamme de tailles de pore (r_p), taille d'autant plus

petite que la pression est basse) ; et d'autre part de la diminution d'épaisseur (ΔX) de la couche adsorbée dans les pores de tailles supérieures (r_i) précédemment vidés de leur gaz condensé (cf. relation (E 27)) :

$$\Delta V_{désorbé} = V_{\text{condensat capillaire pores de taille } r_p} + \Delta X \cdot \text{Aire pore interne de taille } r_i > r_p \quad (\text{E 27})$$

Ainsi, à partir d'une loi permettant d'évaluer ΔX , de la loi de Kelvin (reliant le rayon de courbure des pores à la pression) et ayant fait une hypothèse sur la forme des pores, l'aire de la paroi et le volume de chaque catégorie de pores peuvent être calculés par récurrence. La somme de ces valeurs conduit à une surface spécifique cumulée et un volume poreux cumulé.

A.3. Diffraction de rayons X (DRX), méthode de détermination de la taille des cristallites

La diffraction de rayons X s'appuie sur deux principes :

- les corps cristallins peuvent être considérés comme un assemblage de plans cristallographiques (formés par les atomes) séparés par des distances inter réticulaires constantes qui sont caractéristiques de chaque substance ;
- les rayons X ont des longueurs d'onde de même ordre de grandeur que les distances inter réticulaires dans les réseaux cristallins.

Ainsi, grâce à la loi de Bragg qui met en relation la longueur d'onde des rayons X, l'angle d'incidence du faisceau (qui est égale à celui du faisceau réfracté) et la distance inter planaire caractéristique de chaque catégorie de plan cristallographique, les phases cristallines présentes dans l'échantillon peuvent être identifiées. En effet, le diagramme de diffraction de rayons X d'une poudre constitue une sorte d'*empreinte digitale* des espèces cristallines qui la constituent.

L'appareil utilisé, appartenant au Laboratoire de Métallographie et d'Analyse Chimique (LMAC) de Marcoule, est un diffractomètre Bruker D8 Advance, équipé d'un canon à rayons X qui délivre une raie $K\alpha$ du Cuivre à 1,54 Å de longueur d'onde.

En ce qui concerne la préparation des échantillons, après un broyage manuel, la poudre est dispersée dans l'éthanol. La solution est ensuite déposée dans un porte échantillon miroir et, après séchage, l'ensemble est placé dans la chambre du diffractomètre.

▪ Méthode de détermination de la taille des cristallites

L'élargissement des pics de diffractions peut être dû à différentes contributions, telles que la fonction instrumentale caractéristique de l'appareillage utilisée, la taille des cristallites du matériau étudié ou encore le taux de microdéformations dans le cristal analysé (Figure 79). Il existe plusieurs méthodes permettant de déconvoluer ces différentes contributions afin d'accéder aux informations d'intérêt.

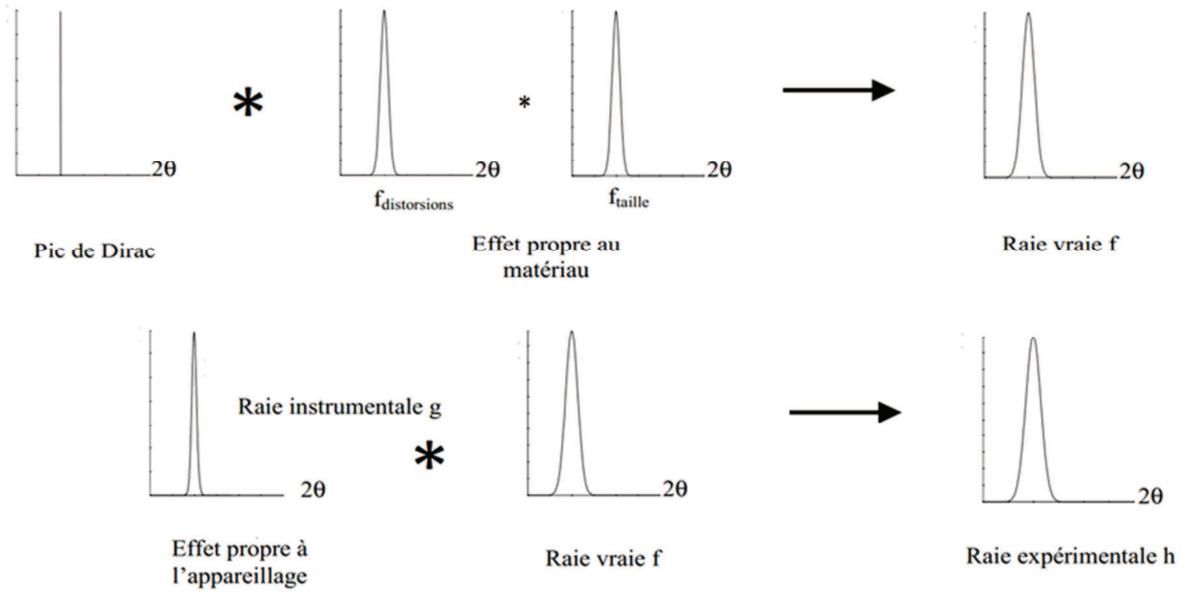


Figure 79 : Représentation schématique des différentes contributions amenant un élargissement des raies expérimentales.

Dans le cas de cette étude, la méthode de Williamson et Hall^[68] a été utilisée pour la détermination de la taille des cristallites dans les grains de poudre. Après soustraction du profil instrumental, cette méthode suppose que la largeur intégrale des raies diffractées est la somme de l'effet de taille et de l'effet de distorsions. Grâce à la relation linéaire (E 28), la taille des cristallites (d_{DRX}) et le taux de déformations (η) peuvent être obtenus en traçant l'évolution de la largeur des pics (β^*) en fonction de la distance entre les nœuds du réseau réciproque (d^* , inverse de la distance interréticulaire) :

$$\beta^* = \frac{1}{d_{DRX}} + \frac{\eta}{2} \cdot d^* \quad (\text{E 28})$$

A.4. Microscopie à balayage (MEB), granulométrie par analyse d'image

La microscopie électronique à balayage se base sur le principe des interactions électrons-matière et permet donc d'avoir des informations en image sur la surface d'un échantillon. En effet, le MEB consiste à balayer avec des électrons la surface d'un échantillon qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces dernières vont ensuite être analysées par des détecteurs qui pourront reconstruire une image de haute résolution de la surface de l'échantillon. Cette technique permet donc de visualiser la morphologie des particules de la poudre observée.

Le microscope électronique utilisé appartient au LMAC, Marcoule, et est un Carl Zeiss Supra 55 à effet de champ, qui comporte 3 détecteurs :

- un détecteur d'électrons secondaires, qui donne des informations sur la morphologie de la poudre ;
- un détecteur d'électrons rétrodiffusés qui donne accès à des images de contraste chimique : une image claire indique la présence d'éléments à un numéro atomique élevé, et inversement ;

- un détecteur InLens qui permet d'avoir un mélange d'information topologique et de nature chimique, et permet surtout de travailler à des tensions très faibles, très proche de l'échantillon, ce qui est un avantage lorsque l'on travaille sur des échantillons peu conducteurs.

En ce qui concerne la préparation des échantillons, celle-ci est très proche de celle de la DRX cité au paragraphe précédent. Après un broyage manuel, la poudre est dispersée dans l'éthanol, puis déposée dans un porte échantillon en aluminium.

▪ Granulométrie par analyse d'image

Cette méthode granulométrique consiste à compter le nombre de particules sur un certain nombre de clichés MEB et à les attribuer aux différentes classes de diamètre équivalent afin d'obtenir une distribution en taille des particules. Pour finir, cette distribution expérimentale est ensuite modélisée par une loi log-normale.

La classification des particules est effectuée selon la mesure de surface projetée par analyse d'images. Celle-ci permet de définir un diamètre équivalent circulaire correspondant à la sphère contenant la particule. Dans les cas des poudres étudiées, ce diamètre équivalent est souvent lié à la longueur des grains cylindriques comme le montre la Figure 80.

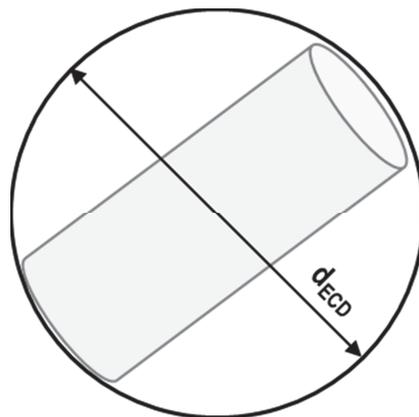


Figure 80 : Représentation de la sphère équivalente permettant de mesurer le diamètre équivalent circulaire (ECD) par analyse d'images MEB sur les poudres cylindriques.

Annexe B. Bilan massique sur l'oxalate mixte semi-pilote

Grâce à l'ensemble des caractérisations effectuées sur les oxalates semi-pilotes, un bilan massique sur les cations U et Ce, ainsi que sur le carbone et l'eau, peut être réalisé afin de déterminer la formule brute correspondant à ces oxalates de structure hexagonale de type $U^{IV}_{2-x}Ce^{III}_x(N_2H_5, H_3O)_y(C_2O_4)_z \cdot nH_2O$. Dans cette démarche, seules les fractions molaires d'ions compensateurs de charge $N_2H_5^+$ et H_3O^+ sont considérées identiques à celles de la formule théorique d'un oxalate mixte hexagonale, à savoir 0,9 et 2 respectivement ($y = 2,9$). Le détail des calculs est présenté ci-dessous avec :

- w : % massique
- x : fraction molaire
- M : masse molaire

Un système d'équations peut être défini comme suit :

$$x_U = \frac{w_U \cdot M_{\text{oxalate hydraté}}}{M_U} = (2 - x) \quad (\text{E 29})$$

$$x_{Ce} = \frac{w_{Ce} \cdot M_{\text{oxalate hydraté}}}{M_{Ce}} = x \quad (\text{E 30})$$

$$x_{H_2O} = \frac{w_{H_2O} \cdot M_{\text{oxalate hydraté}}}{M_{H_2O}} = n \quad (\text{E 31})$$

$$x_{C_2O_4} = \frac{w_C \cdot M_{\text{oxalate hydraté}}}{2 \cdot M_C} = z \quad (\text{E 32})$$

avec :

$$M_{\text{oxalate hydraté}} = x_U \cdot M_U + x_{Ce} \cdot M_{Ce} + x_{H_2O} \cdot M_{H_2O} + x_{C_2O_4} \cdot M_{C_2O_4} + Cste \quad (\text{E 33})$$

$$Cste = x_{N_2H_5} \cdot M_{N_2H_5} + x_{H_3O} \cdot M_{H_3O} \quad \text{avec } x_{N_2H_5} = 0,9 \text{ et } x_{H_3O} = 2 \quad (\text{E 34})$$

En combinant ces différentes équations et à l'aide des pourcentages massiques (w) déterminés par ICP pour l'U et le Ce, TG pour l'eau et C-S pour le carbone, une formule brute des oxalates mixtes semi-pilotes peut être proposée : $U_{\approx 1,12}Ce_{\approx 0,88}(N_2H_5, H_3O)_{2,9}(C_2O_4)_{\approx 4,5} \approx 8 H_2O$.

Annexe C. Détail des calculs sur les caractéristiques morphologies et texturales des poudres

C.1. Détermination des grandeurs texturales molaires

Les grandeurs texturales obtenues par les différentes méthodes se basant sur la technique d'adsorption de gaz sont des grandeurs massiques, comme par exemple la surface spécifique ($S_{spé}$) en $m^2 \cdot g^{-1}$ ou le volume poreux (V_{poreux}) en $mm^3 \cdot g^{-1}$. La définition d'une grandeur molaire semble être nécessaire pour une étude plus adéquate à un système pour lequel la variation de masse est importante, comme dans le cas de la décomposition thermique des oxalates d'intérêt. Les valeurs massiques mesurées sont donc ramenées à la quantité de matière de cations métalliques du composé en question (quantité qui est conservée tout au long des transformations). Ainsi, une surface molaire en $m^2 \cdot mol^{-1}$ de cations et un volume poreux en $cm^3 \cdot mol^{-1}$ sont déterminées.

▪ Composés intermédiaires de calcination (sauf produit oxyde)

Pour tous les intermédiaires de décomposition, sauf pour l'oxyde, une mole de composé équivaut à deux moles de cations métalliques. Les équations (E 35) et (E 36) sont donc utilisées pour la détermination des grandeurs molaires. La masse molaire du composé intermédiaire d'intérêt ($M_{composé}$) est calculée par une loi de mélange selon son degré d'avancement par l'équation (E 37), où :

- $M_{précurseur}$ est la masse molaire du précurseur de l'intermédiaire ($\alpha = 0$ pour l'étape réactionnelle considérée),
- $M_{produit}$ est la masse molaire du produit de l'intermédiaire, ($\alpha = 1$ pour l'étape réactionnelle considérée).

Par exemple, pour un composé intermédiaire des étapes 3+4, $M_{précurseur}$ correspond à la masse molaire de l'oxalate anhydre II et $M_{produit}$ correspond à la masse molaire de l'oxycarbonate.

$$S_{spé,molaire} = \frac{S_{spé} \cdot M_{composé}}{2} \quad (E\ 35)$$

$$V_{poreux,molaire} = \frac{V_{poreux} \cdot M_{composé}}{2} \quad (E\ 36)$$

$$M_{composé} = (1 - \alpha) \cdot M_{précurseur} + \alpha \cdot M_{produit} \quad (E\ 37)$$

▪ Composé oxyde

En ce qui concerne le produit oxyde, une mole de composé correspond à une mole de cations métalliques. Dans ce cas, la détermination de la surface molaire ou du volume poreux molaire est faite à l'aide des équations (E 38) et (E 39). La masse molaire du composé est toujours calculée selon l'équation (E 37).

$$S_{spé,molaire} = (1 - \alpha) \cdot \frac{S_{spé} \cdot M_{composé}}{2} + \alpha \cdot S_{spé} \cdot M_{composé} \quad (\text{E 38})$$

$$V_{poreux,molaire} = (1 - \alpha) \cdot \frac{V_{poreux} \cdot M_{composé}}{2} + \alpha \cdot V_{poreux} \cdot M_{composé} \quad (\text{E 39})$$

C.2. Calcul du nombre de particules par grain

Le pourcentage de volume poreux par grain cylindrique, noté % *vol. pores*, est défini selon la relation (E 40), où :

- $V_{mésoporeux}$ calculé à partir du volume poreux massique mesuré ($V_{poreux\ massique}$) et de l'estimation de la masse d'un grain dense d'oxyde (avec $\rho_{th,oxyde} = 9,3 \text{ g.cm}^{-3}$). Ne connaissant pas les densités théoriques des intermédiaires réactionnels, les différents volumes mésoporeux sont obtenus en appliquant cette dernière relation quel que soit le produit étudié. Cette approximation est possible en raison des faibles variations en masse et en volume entre l'oxycarbonate et l'oxyde,
- $V_{grain} = 8,7 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3$, correspondant au volume d'un grain cylindrique de longueur de $1 \mu\text{m}$ (ordre de grandeur des diamètres équivalents obtenus par analyse d'images MEB) et de diamètre estimé à $0,3 \mu\text{m}$ (30 % de la longueur).

$$\begin{aligned} \% \text{ vol. pores} &= \frac{V_{mésoporeux}}{V_{grain}} \\ &= \frac{\rho_{th,oxyde} \cdot V_{grain} \cdot V_{poreux\ massique}}{V_{grain}} \end{aligned} \quad (\text{E 40})$$

C.3. Calcul du nombre de particules par grain

Le nombre de particules intragranulaires par grain cylindrique, noté n_d , est défini selon la relation (E 41), où :

- v_d est le volume d'une particule intragranulaire supposée sphérique de diamètre moyen $d_{\text{BET,sphères}}$ (grandeur estimée par les mesures de surface spécifique BET à l'aide de l'équation (E 4)),
- $V_{\text{particules}}$ est le volume total de solide dans un grain déterminé grâce à l'équation (E 42).

$$n_d = \frac{V_{\text{particules}}}{v_d} \quad (\text{E 41})$$

$$V_{\text{particules}} = V_{\text{grain}} - V_{\text{mésoporeux}} \quad (\text{E 42})$$

Annexe D. Détail des calculs sur le carbone résiduel

D.1. Carbone résiduel dans l'oxyde II (T > 700 °C)

Le pourcentage massique de carbone résiduel (τ_c) mesuré en fin de calcination sous inerte est d'environ 1 % massique, alors qu'il devrait être nul ou presque nul. D'après la littérature celui-ci serait sous forme de carbone libre et proviendrait de la dismutation du CO selon l'équilibre de Boudouard.

En supposant que celui-ci est sous forme graphitique, son pourcentage volumique dans l'oxyde peut être estimé à 4,2 % d'après l'équation (E 43), avec :

- $\rho_{graphite} = 2,2 \text{ g.cm}^{-3}$,
- $\rho_{oxyde} = 9,3 \text{ g.cm}^{-3}$, la densité apparente de l'oxyde mixte mesurée expérimentalement.

$$\% vol_{graphite} = \tau_c \cdot \frac{\rho_{app,oxyde}}{\rho_{graphite}} \quad (\text{E 43})$$

Ce volume de graphite est négligeable devant celui occupé par l'oxyde. En effet, en considérant que le carbone libre se dépose à la surface d'un grain cylindrique micrométrique d'oxyde de manière uniforme, la couche carbonée aurait une épaisseur $X_{graphite}$ proche de 3 nm selon l'équation (E 44) où $r_{cylindre\ oxyde} = 0,15 \mu\text{m}$. Cette dernière estimation du rayon du cylindre oxyde correspond au rayon d'un cylindre de diamètre 30 % plus petit que sa propre longueur (c'est-à-dire, le diamètre équivalent déterminé par les analyses d'image MEB).

$$\begin{aligned} X_{graphite} &= r_{cylindre\ graphite} - r_{cylindre\ oxyde} \\ &= \left(\frac{V_{cylindre\ graphite}}{\pi \cdot h} \right)^{1/2} - r_{cylindre\ oxyde} \\ &= \left(\frac{V_{cylindre\ oxyde} + \% vol_{graphite} \cdot V_{cylindre\ oxyde}}{\pi \cdot h} \right)^{1/2} - r_{cylindre\ oxyde} \\ &= \left(r_{cylindre\ oxyde}^2 + \% vol_{graphite} \cdot r_{cylindre\ oxyde}^2 \right)^{1/2} - r_{cylindre\ oxyde} \end{aligned} \quad (\text{E 44})$$

D.2. Carbone résiduel dans l'oxyde I (450 °C < T < 650 C)

Le pourcentage massique de carbone résiduel (τ_c) mesuré sur l'oxyde I, produit lors de la réaction 5, est de 2 % massique. Celui-ci correspond à 1 % massique de carbone libre provenant de la dismutation de CO, aussi observé sur les oxydes II, auquel s'ajoute 1 % massique de carbone supplémentaire. Ce dernier peut se présenter sous diverses formes, détaillées ci-après, et serait éliminé lors de la 6^{ème} étape réactionnelle à haute température. Afin d'essayer d'identifier la nature de ce carbone, les pertes de masses théoriques (Δm_6) pour les diverses formes de carbone sont calculées et comparées à la perte de masse

expérimentale ($\Delta m_{6,exp}$) par rapport au précurseur oxalique initial qui est en moyenne de 1,5 %.

▪ Carbone supplémentaire sous forme de carbone libre

$$\begin{aligned}
 \Delta m_6 &= \frac{m_{\text{carbone libre}}}{m_{\text{oxalate hydraté}}} \\
 &= \frac{0,01 \cdot m_{\text{oxyde}}}{m_{\text{oxalate hydraté}}} \\
 &= \frac{0,01 \cdot 0,435 \cdot m_{\text{oxalate hydraté}}}{m_{\text{oxalate hydraté}}} \\
 &= 0,44 \% \ll \Delta m_{6,exp}
 \end{aligned}
 \tag{E 45}$$

▪ Carbone supplémentaire sous forme de résidus HCN

$$\begin{aligned}
 \Delta m_6 &= \frac{m_{\text{HCN}}}{m_{\text{oxalate hydraté}}} \\
 &= \frac{n_{\text{HCN}} \cdot M_{\text{HCN}}}{m_{\text{oxalate hydraté}}} \\
 &= \frac{n_{\text{carbone}} \cdot M_{\text{HCN}}}{m_{\text{oxalate hydraté}}} \\
 &= \frac{\frac{m_{\text{carbone}}}{M_C} \cdot M_{\text{HCN}}}{m_{\text{oxalate hydraté}}} \\
 &= \frac{0,01 \cdot m_{\text{oxyde}} \cdot M_{\text{HCN}}}{M_C \cdot m_{\text{oxalate hydraté}}} \\
 &= \frac{0,01 \cdot 0,435 \cdot m_{\text{oxalate hydraté}} \cdot M_{\text{HCN}}}{M_C \cdot m_{\text{oxalate hydraté}}} \\
 &= 0,98 \% < \Delta m_{6,exp}
 \end{aligned}
 \tag{E 46}$$

▪ Carbone supplémentaire sous forme de résidus carbonates CO₃

Les calculs se basent sur la réaction de décomposition suivante :



$$\begin{aligned}
 \Delta m_6 &= \frac{m_{\text{perte de carbonates}}}{m_{\text{oxalate hydraté}}} \\
 &= \frac{m_{\xrightarrow{CO_2}} + m_{\xrightarrow{CO}}}{m_{\text{oxalate hydraté}}} \\
 &= \frac{n_{CO_2} \cdot M_{CO_2} + n_{CO} \cdot M_{CO}}{m_{\text{oxalate hydraté}}} \\
 &= \frac{(1,1/1,55) \cdot n_{\text{carbone}} \cdot M_{CO_2} + (0,45/1,55) \cdot n_{\text{carbone}} \cdot M_{CO}}{m_{\text{oxalate hydraté}}} \tag{E 47} \\
 &= \frac{m_{\text{carbone}} \cdot [(1,1/1,55) \cdot M_{CO_2} + (0,45/1,55) \cdot M_{CO}]}{M_C \cdot m_{\text{oxalate hydraté}}} \\
 &= \frac{0,01 \cdot m_{\text{oxyde}} \cdot [(1,1/1,55) \cdot M_{CO_2} + (0,45/1,55) \cdot M_{CO}]}{M_C \cdot m_{\text{oxalate hydraté}}} \\
 &= \frac{0,01 \cdot 0,435 \cdot m_{\text{oxalate hydraté}} \cdot [(1,1/1,55) \cdot M_{CO_2} + (0,45/1,55) \cdot M_{CO}]}{M_C \cdot m_{\text{oxalate hydraté}}} \\
 &= 1,43 \% \approx \Delta m_{6,exp}
 \end{aligned}$$

Annexe E. Détermination des degrés d'avancement

Le degré d'avancement d'une réaction (noté α) ainsi que la vitesse de réaction ($d\alpha/dt$) peuvent être déterminés à l'aide de la perte de masse mesurée par thermogravimétrie selon les équations (E 5) et (E 6) rappelées ci-dessous, où :

- m_0 est la masse initiale du réactif de la réaction,
- m_∞ est la masse finale du produit de la réaction,
- et $m(t)$ est la masse d'échantillon à l'instant t dans la thermobalance définie par $m_i + \Delta m(t)$, avec m_i la masse initiale d'échantillon introduite dans la thermobalance et $\Delta m(t)$ la variation de masse mesurée à tout instant.

$$\alpha(t) = \frac{m_0 - m(t)}{m_0 - m_\infty} \quad (\text{E 5})$$

$$\frac{d\alpha}{dt}(t) = -\frac{1}{m_0 - m_\infty} \cdot \frac{dm}{dt}(t) \quad (\text{E 6})$$

Souvent, la masse initiale d'échantillon m_i correspond à la masse initiale de réactif de la réaction m_0 . Dans le cas de la décomposition des oxalates, où le chemin réactionnel est une cascade de réactions successives, m_i est bien la masse initiale d'oxalate hydraté introduit dans la thermobalance, mais m_0 , ainsi que m_∞ , varient selon l'étape réactionnelle étudiée :

- pour l'étape 3+4, m_0 correspond à l'oxalate anhydre II et m_∞ à l'oxycarbonate,
- pour l'étape 5, m_0 correspond à l'oxycarbonate et m_∞ à l'oxyde I avec 2 % massique de carbone résiduel.

Les échantillons d'oxalate hydraté introduits dans la thermobalance présentent des taux d'hydratation variables selon les conditions de stockage, ce qui se traduit par des variations d'un essai à l'autre sur les pertes de masse enregistrées aux basses températures. La Figure 81 montre un exemple du faisceau des courbes obtenu à basse température pour différents essais de calcination menées à $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Cette variabilité rend difficile la détermination des points de début et fin de réaction (m_0 et m_∞) à partir de l'oxalate initial.

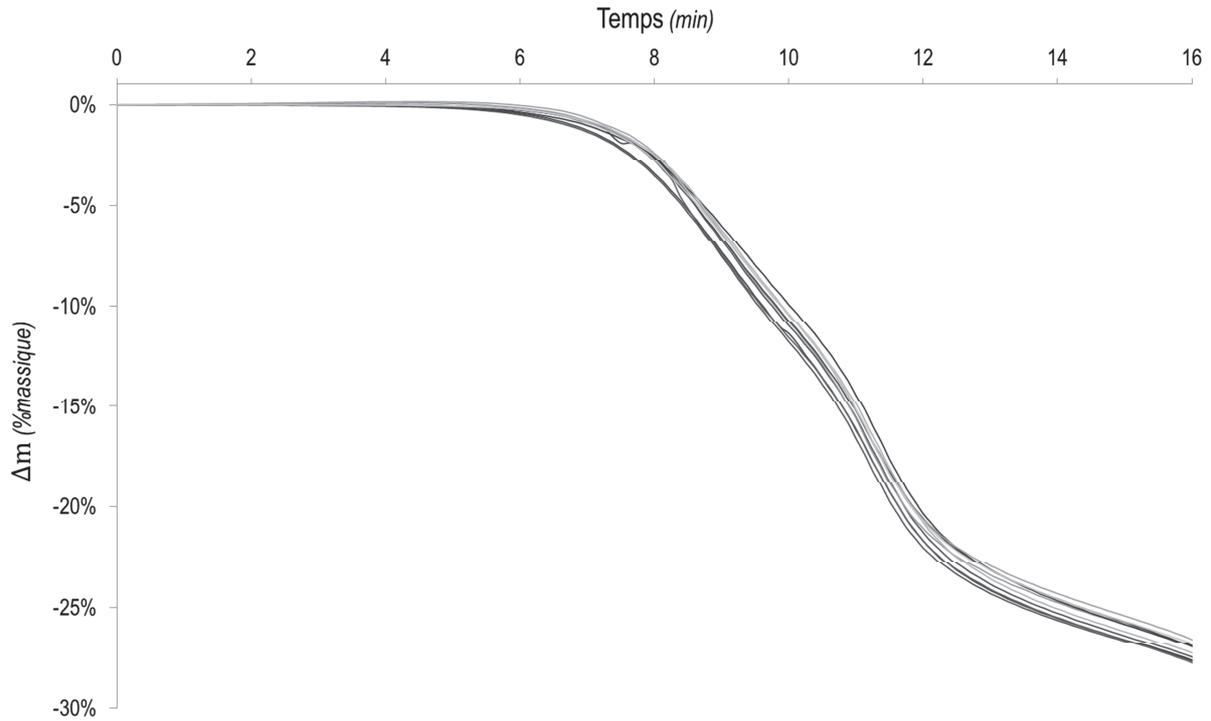


Figure 81 : Variabilité sur les pertes de masse enregistrées aux basses températures pour des essais menés à 20 °C .min⁻¹.

Afin de s'affranchir de cette variabilité, il a été décidé de définir le produit oxyde final comme « état de référence » pour l'ensemble des essais. C'est donc, en remontant le chemin de décomposition à partir de cet « état de référence » que le degré d'avancement des réactions est calculé. Pour cela, après chaque essai cinétique en isotherme, la calcination est poursuivie jusqu'à 1000 °C pour atteindre l'oxyde final (exemples données sur la Figure 82 et la Figure 83). La masse mesurée en thermobalance à la fin de chaque expérimentation (notée m_f) est celle de l'état oxyde final atteint. Ce dernier est considéré le même pour l'ensemble des essais et correspond à l'oxyde théorique avec 1 % massique de carbone résiduel sous forme de carbone libre, soit $U_{0,55}Ce_{0,45}O_2C_{0,2}$. Le détail des calculs des degrés d'avancement α_{3+4} et α_5 pour les étapes réactionnelles 3+4 et 5 est donné ci-après.

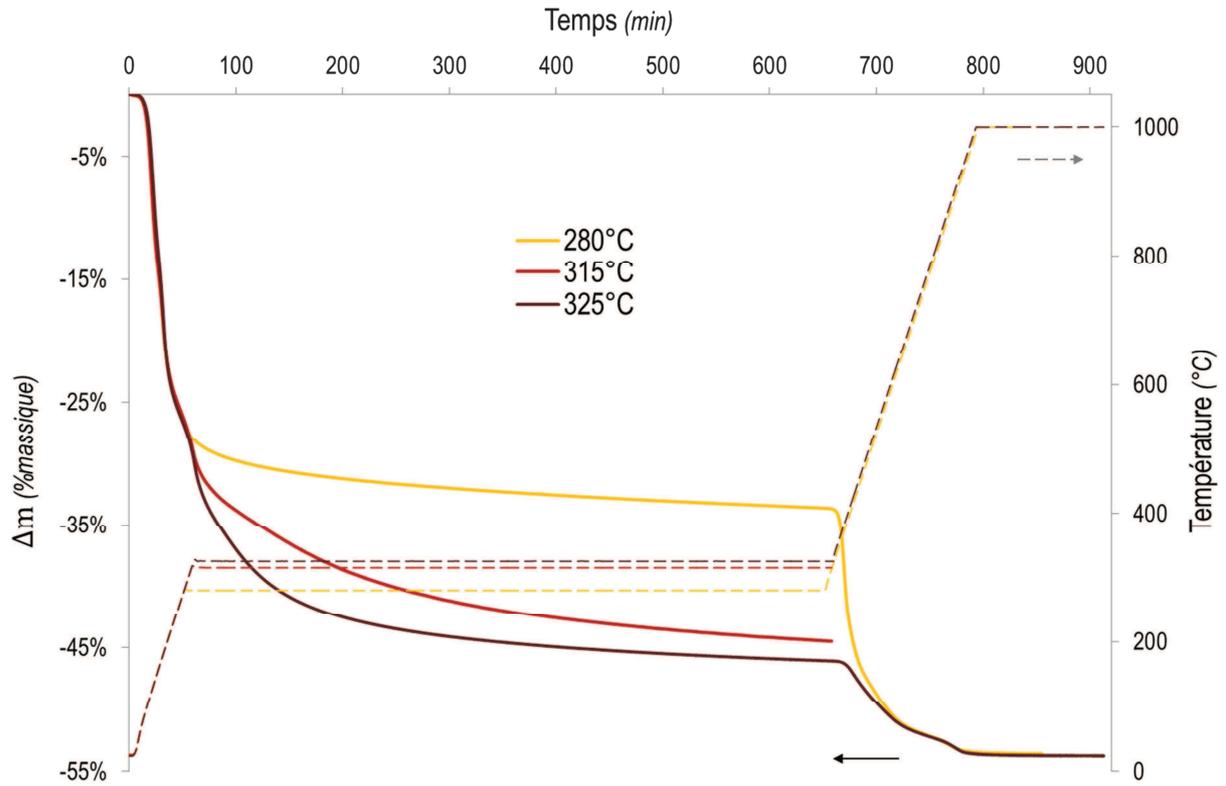


Figure 82 : Exemples d'essai thermogravimétrique pour l'étude cinétique de l'étape 3+4, paliers isothermes suivis d'une calcination à 1000°C pour atteindre l'état oxyde de « référence ».

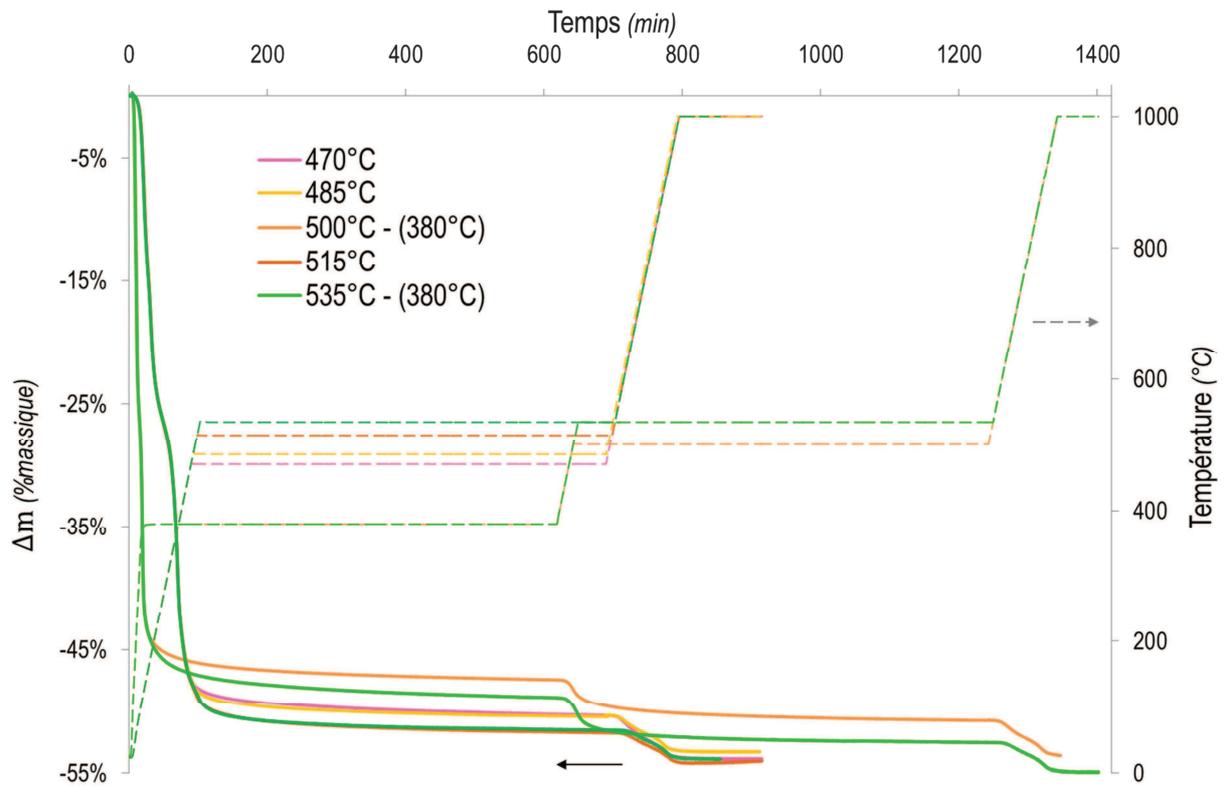


Figure 83 : Exemples d'essai thermogravimétrique pour l'étude cinétique de l'étape 5, paliers isothermes avec ou sans « palier précurseur », suivis d'une calcination à 1000°C pour atteindre l'état oxyde de « référence ».

En ce qui concerne l'étape de formation de la phase oxyde, la perte de masse théorique entre son réactif oxycarbonate et son produit oxyde est de 12 %. Le degré d'avancement pour la réaction 5 transformant l'oxycarbonate en oxyde I (oxyde théorique + 2 % massique de carbone résiduel) en remontant le chemin de décomposition est obtenu en combinant les équations suivantes avec l'équation (E 5) :

$$m_{\text{oxyde théorique}} = m_f - 0,01 \cdot m_f \quad (\text{E 48})$$

$$\begin{aligned} m_{\infty} &= m_{\text{oxyde I}} \\ &= \frac{m_{\text{oxyde théorique}}}{(1 - 0,02)} \end{aligned} \quad (\text{E 49})$$

$$\begin{aligned} m_0 &= m_{\text{oxycarbonate}} \\ &= \frac{m_{\text{oxyde théorique}}}{(1 - 0,12)} \end{aligned} \quad (\text{E 50})$$

Pour l'étape de décomposition 3+4, la même démarche est menée. Avec une perte de masse théorique pour cette réaction de 33 % entre l'oxalate anhydre II et l'oxycarbonate, et les masses $m_{\text{oxyde théorique}}$ et $m_{\text{oxycarbonate}}$ étant identiques à celles définies ci-dessus, les différentes relations sont :

$$m_{\infty} = m_{\text{oxycarbonate}} \quad (\text{E 51})$$

$$\begin{aligned} m_0 &= m_{\text{oxalate anhydre II}} \\ &= \frac{m_{\text{oxycarbonate}}}{(1 - 0,33)} \end{aligned} \quad (\text{E 52})$$

