



HAL
open science

Conversion des nitrates d'actinides en oxydes par combustion en solution

Julien Monnier

► **To cite this version:**

Julien Monnier. Conversion des nitrates d'actinides en oxydes par combustion en solution. Autre. Université Montpellier, 2019. Français. NNT : 2019MONT091 . tel-02964683

HAL Id: tel-02964683

<https://theses.hal.science/tel-02964683>

Submitted on 12 Oct 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.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie des Matériaux

Ecole Doctorale : Sciences Chimiques Balard

Unité de recherche : DEN/MAR/ICSM/LNER – UMR 5257

Conversion des nitrates d'actinides en oxydes par combustion en solution

Présentée par Julien
MONNIER

Le 22 Novembre 2019

Sous la direction de Xavier DESCHANELS

Devant le jury composé de

Pr. André AYRAL – Université de Montpellier/IEM

Dr. Fabienne AUDUBERT – CEA Cadarache

Dr. Dominique VREL – CNRS/LSPM Villetaneuse

Pr. David HOUIVET – ESIX Normandie Caen

Dr. Xavier DESCHANELS – CEA Marcoule/ICSM

Dr. Eléonore WELCOMME – CEA Marcoule/DMRC

Dr. Stéphane GRANDJEAN – CEA Marcoule/DMRC

Mme Cyrielle REY – Université de Montpellier/ICSM

Examineur, Président du Jury

Examineur

Rapporteur

Rapporteur

Directeur de Thèse

Co-encadrante de Thèse

Invité

Co-encadrante de Thèse



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER



Remerciements

Je souhaite remercier chaleureusement les différentes personnes qui ont contribué à la finalisation de ce manuscrit.

Avant tout, je souhaite adresser mes plus sincères remerciements aux personnes qui m'ont encadré, conseillé, soutenu, et conseillé tout au long de la thèse. Merci à Mr Xavier DESCHANELS, pour sa disponibilité et sa participation active durant ces trois années. Je remercie également Mme Cyrielle REY, qui a grandement contribué à l'ensemble des travaux réalisés, et Mme Eléonore WELCOMME, pour son appui et son soutien.

Je remercie Mrs Dominique VREL et David HOUIVET, qui ont accepté d'évaluer la qualité des travaux présentés dans ce manuscrit, ainsi que Mr André AYRAL et Mme Fabienne AUDUBERT, qui ont accepté d'examiner les travaux présentés durant la soutenance.

Je remercie les différents membres et équipes de l'ICSM, qui ont permis à la thèse de se dérouler dans un cadre convivial, dynamique, et motivant pour le déroulement de la thèse. Je souhaite remercier en particulier Mr Jérémy CAUSSE pour les résultats obtenus en SAXS, Mr Alban JONCHERE qui a contribué aux analyses en spectroscopie UV-visible et IR, Mr Bruno CORSO pour la formation à la DRX et les analyses par DRX-HT, Mr Joseph LAUTRU pour les analyses effectuées en MEB et EDX, et Mr Xavier LEGOFF pour les analyses en MET.

Je remercie en particulier les membres du Laboratoire des Nanomatériaux pour l'Energie et le Recyclage, pour leur soutien indéfectible durant ces trois années. Merci aux différents chercheurs : Mr Guillaume TOQUER, Mme Diane REBISCOUL, Mr Jérémy CAUSSE. Je remercie également les collègues doctorants du laboratoire : Mr. Rémi BOUBON ; Mr. Baptiste RUSSO ; Mr. Jun LIN ; Mr. Zijie LUN ; Mme Susan SANANES ; Mme Clémentine MANSAS ; Mr Markus BAUM ; et Mme Sanaa SHEHAYEB.

Je remercie l'Université des Sciences de Montpellier, l'école doctorale Sciences Chimiques Balard, ainsi que l'Institut de Chimie Séparative du CEA de Marcoule, qui ont permis à cette thèse de se dérouler dans les meilleures conditions.

Résumé

Dans le cadre de projets menés dans le but d'optimiser le traitement et le recyclage du combustible nucléaire usé, des recherches ont été entreprises afin d'améliorer ce procédé pour la filière des réacteurs RNR-Na. Les actinides à convertir se présentent généralement sous forme de nitrates métalliques en solution acide nitrique. Les procédés de conversion actuels reposent essentiellement sur un traitement thermique à haute température du précurseur pour éliminer les composés organiques (qui se décomposent et forment des espèces gazeuses) et former les oxydes UO_2 et $(\text{U,Pu})\text{O}_2$. Cependant, les poudres ainsi obtenues nécessitent généralement des étapes de traitement thermique et/ou mécanique ultérieures avant d'être utilisées pour la préparation de pastilles de combustible par frittage. Le procédé doit donc être optimisé et la réaction de conversion nitrate-oxyde par combustion en solution (SCS) apparaît comme une voie prometteuse pour le procédé final.

Cette thèse s'articule autour de deux points majeurs : comprendre les mécanismes réactionnels à l'origine de la conversion par réaction SCS et déterminer les conditions optimales permettant d'obtenir des oxydes d'uranium et oxydes mixtes $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ ayant les propriétés voulues. Dans ce but, nous avons étudié la conversion d'un simulant des actinides, le nitrate de gadolinium, par réaction SCS et l'influence de différents paramètres tels que le combustible choisi, la rampe de montée en température, et la richesse du mélange. Il a été possible de dégager de ces expériences des paramètres optimaux pour l'étude de la conversion du nitrate d'uranyle par SCS. On a pu isoler différentes conditions permettant la conversion directe du nitrate d'uranyle en oxyde d'uranium UO_2 , dont les mécanismes de réduction de l'uranium dépendent du combustible employé. Ces résultats ont servi de base pour l'étude de la co-conversion d'un mélange de nitrates d'uranyle et de cérium pour la synthèse d'oxydes mixtes par voie directe, ce qui diffère grandement des procédés industriels. Enfin, le frittage de pastilles crues préparées à partir des poudres UO_2 et $(\text{U,Ce})\text{O}_2$ synthétisées par SCS a été étudié pour apporter une conclusion sur la faisabilité d'une application de la (co-)conversion par SCS pour le procédé final envisagé.

Abstract

Research projects have started in the purpose to improve the processes involved in the treatment and recycling of spent nuclear fuel for the IV generation nuclear reactors SFR. Usually, the obtained actinides after the treatment of spent nuclear fuel are in the form of nitrates or in nitric acid solution. Currently the processes are based on thermal decomposition allowing to obtain actinides oxides like UO_2 or $(\text{U,Pu})\text{O}_2$. Moreover, the powders as prepared needs thermal and mechanical treatment in order to be use for the sintering of nuclear fuel pellets. Therefore, the conversion process must be improved and the Solution Combustion Synthesis (SCS) method was adopt for the nitrate to oxide conversion and it appears to be interesting for the treatment and recycling of spent nuclear fuel.

This thesis has focused on two main objectives: To understand the SCS reaction's mechanisms and to optimize the various parameters in order to obtain the uranium oxides and mixed oxides with improved properties. In this purpose, we studied the conversion of actinides nitrates to oxides by SCS using gadolinium nitrate as a simulant of actinides and investigated the effects of parameters like the chemical properties of chosen organic fuel, the heating rate and mixture's fuel richness. These investigations showed the possibility to study the uranyl nitrate into oxide conversion by SCS with optimal parameters. We effectively applied with optimized parameters for the direct conversion of uranyl nitrate into an UO_2 (oxide), where uranium reduction mechanisms depend on chosen organic fuel. These results have used to study the co-conversion of a uranyl nitrate and cerium nitrate mixture into a mixed oxide, which changes from industrial process. Finally, the sintering of uranium oxide and mixed uranium-cerium oxide pellets have studied to conclude about the possibility of a final process using SCS.

Glossaire :

JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards

RNR-Na : Réacteur à Neutron Rapide refroidi au sodium

MOX : Mixed OXide – oxyde mixte (U,Pu)O₂

SHS : Self-propagating High-temperature Synthesis

SCS : Synthèse par Combustion en Solution (Solution Combustion Synthesis)

M/Com. : Désigne le mélange réactionnel nitrate métallique + combustible – ex. : Gd/glycine (nitrate de gadolinium + glycine)

ϕ : Richesse du mélange réactionnel

\dot{T} : Rampe de montée en température en °C.min⁻¹

Ar/H₂ : atmosphère constituée d'Argon et d'Hydrogène (4%)

ATG : Analyse Thermo Gravimétrique

ATD : Analyse Thermo Différentielle

DSC : Differential Scanning Calorimetry

BET : Modèle Brunauer-Emmett-Teller utilise pour le calcul de la surface d'une poudre à partir de l'isotherme d'adsorption d'un gaz (ici, l'azote)

S_A : Specific Area désigne la « surface spécifique » en m².g⁻¹

T_C : Teneur du matériau en carbone

T_N : Teneur du matériau en azote

DRX(-HT) : Diffraction de Rayons X (en Haute Température)

JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards

MEB(-BSE) : Microscopie Electronique à Balayage (mode Electrons rétrodiffusés)

MET : Microscopie Electronique à Transmission

T_{ig} : Température de traitement nécessaire à l'ignition du mélange

T_f : Température atteinte par la flamme lors de l'ignition du mélange

T_{ad} : Température de flamme adiabatique calculée

Table des matières

Remerciements	3
Résumé	4
Abstract	5
Glossaire :	6
Introduction générale	15
Chapitre 1 : Etat de l'art et avancées possibles	17
1. La réaction de conversion par combustion en solution (SCS)	18
1.1. Les nanothermites et les réactions SHS	18
1.1.1. Les réactions SCS.....	19
1.1.2. Equation bilan d'une réaction SCS	19
1.2. Thermodynamique et réaction SCS	21
1.2.1. Mode de combustion	21
1.2.2. Mécanismes opérant lors des réactions SCS	22
1.3. Facteurs influençant la réaction SCS	24
1.3.1. Effet de la teneur en eau	25
1.3.2. Effet du pH.....	26
1.4. Effet du combustible	29
1.4.1. Température d'ignition fonction du combustible	29
1.4.2. Combustible et taille de cristallites	30
1.5. Effet de la Richesse	32
1.5.1. Richesse et température de flamme	32
1.5.2. Richesse et mode de combustion	34
1.5.3. Richesse et structure cristalline de l'oxyde final	36
1.5.4. Effet de la richesse sur les paramètres structuraux et texturaux	39
a. Effet sur les sous-produits de synthèse.....	39
b. Effet sur la taille des cristallites	43
c. Effet sur la surface spécifique.....	44
1.6. Effet des propriétés oxydoréductrices du métal	45
1.7. Bilan	46

2. Réaction de combustion en solution appliquée aux actinides	47
2.1. Synthèse de l'oxyde d'uranium par SCS	47
2.2. Synthèse de solutions solides uranium/thorium et uranium/lanthanides	50
2.3. Cas particulier des oxydes mixtes U,Ce	52
3. Conclusion	55
Chapitre 2 : Etude de la réaction SCS appliquée à un simulant.....	57
1. Essais préliminaires.....	57
1.1. Choix du procédé : plaque chauffante ou four	57
1.2. Choix du mélange des réactifs	58
2. Mélange Gd/glycine.....	61
2.1. Introduction.....	61
2.2. Interactions entre les réactifs en solution et dans le gel	62
2.2.1. Analyse SAXS – Formation d'agrégats	62
2.2.2. Spectroscopies UV-vis et IR – Complexation	64
2.2.3. Conclusion	65
2.3. Transformation du mélange Gd/glycine.....	66
2.3.1. Système référent Gd/glycine $\varphi=1$ et $\dot{T}=10$ °C.min ⁻¹	66
2.3.2. Effet de la rampe de montée en température \dot{T}	67
2.3.3. Effet de la richesse φ	73
2.4. Bilan Gd/glycine.....	78
3. Mélange Gd/acide citrique	79
3.1. Introduction.....	79
3.2. Interaction nitrate – acide citrique	79
3.3. Transformation du mélange Gd/acide citrique	81
3.3.1. Système référent Gd/acide citrique $\varphi=1$	81
3.3.2. Effet de la richesse	82
3.4. Bilan des essais Gd/acide citrique	89
4. Transformation du mélange Gd/urée	89

4.1. Introduction	89
4.2. Transformation du mélange Gd/urée	90
4.2.1. Système référent Gd/urée $\varphi=1$ à $\dot{T}=10$ °C.min ⁻¹	90
4.2.2. Effet de la richesse φ	91
4.3. Bilan sur les essais Gd/urée	96
5. Conclusions	96
Chapitre 3 : Conversion du nitrate d'uranyle en oxyde par SCS	98
1. Oxyde d'uranium et conversion thermique du nitrate d'uranyle	98
1.1. Introduction	98
1.2. Diagramme de phase U-O	98
1.3. Dénitration thermique du nitrate d'uranyle sous atmosphère ambiante	100
1.4. Oxydation de UO₂ sous air	102
1.5. Conclusion	103
2. Transformation du mélange U/Glycine	103
2.1. Système référence : U/glycine à $\varphi=1$	103
2.2. Effet de la richesse	105
2.3. Conclusions sur les réactions SCS U/glycine	109
3. Transformation du mélange U/acide citrique	109
3.1. Système référence : U/acide citrique à $\varphi=1$	110
3.2. Effet de la richesse	112
3.3. Bilan des essais U/acide citrique	115
4. Conclusion sur les essais en U	115
Chapitre 4 : Discussion	116
1. Comparaison SCS/Dénitration	116
1.1. Nitrate de gadolinium	116
1.2. Nitrate d'uranyle.....	118

2. Gonflement.....	121
2.1. Etude du système de référence Gd/glycine ($\varphi=1$ et $\dot{T}=10\text{ °C.min}^{-1}$)	121
2.2. Effet de la richesse sur le gonflement	122
2.3. Effet de la rampe sur le gonflement	123
2.4. Cas des mélanges U/glycine	125
2.5. Bilan de l'étude du gonflement.....	125
3. Température de flamme	126
Chapitre 5 : Vers un système réel	128
1. Introduction.....	128
2. Effet du milieu dispersant	128
2.1. Effet sur le mélange U/glycine $\varphi=1,7$	128
2.2. Effet sur le mélange U/acide citrique $\varphi=1$	130
3. Synthèses de solutions solides d'oxydes U,Ce.....	132
3.1. Introduction.....	132
3.2. Transformation du mélange U,Ce/glycine.....	132
3.2.1. Comparaison des réactions U/glycine et U,Ce/glycine à $\varphi=1,7$	132
3.2.2. Effet de la composition en U et Ce et de la richesse du mélange U,Ce/glycine..	135
3.2.3. Effet de la richesse	138
3.3. Transformation du mélange U,Ce/acide citrique	141
3.3.1. Comparaison des réactions U/AC et U,Ce/AC à $\varphi=1$	141
3.3.2. Effet de la composition en U et Ce et de la richesse du mélange U,Ce/acide citrique	143
3.3.3. Effet de la richesse	146
4. Conclusion du chapitre 5.....	150
Chapitre 6 : Etude de la morphologie des poudres et du frittage	151
1. Morphologie des poudres U et U,Ce	151
1.1. U/glycine : Effet de la richesse	151
1.2. Mélange U/acide citrique : effet de la richesse	154

1.3. Mélange U,Ce/glycine : effet de la composition et de la richesse	156
1.4. Mélange U,Ce/acide citrique : effet de la composition et de la richesse	158
1.5. Conclusion sur les analyses morphologiques	160
2. Etude du frittage	160
2.1. Introduction	160
2.2. Etude du frittage	161
2.3. Caractérisation des pastilles frittées	165
3. Conclusion :	168
Conclusions et perspectives :	169
Table des figures	171
Table des tableaux	176
Table des images	178
Annexe	180
Annexe 1. Evolution récente de la position française sur le projet ASTRID	180
Annexe 2. Procédés d'élaboration d'oxydes mixtes par co-conversion	180
2.1. Méthodes par précipitation-calcination :	181
2.2. Dénitration thermique	182
2.3. Le procédé ISOFLASH	182
2.4. Dénitration directe d'un nitrate dihydrate	182
2.5. Dénitration thermique sur plasma	183
2.6. Conclusion sur les méthodes de conversion	183
Annexe 3. Protocoles expérimentaux	184
3.1. Synthèse par combustion en solution	184
3.1.1. Synthèse en four tubulaire	184
3.1.2. Synthèse sur plaque chauffante	185
3.1.3. Synthèse par combustion en solution : cas du gadolinium	185
3.1.4. Synthèse par combustion en solution : cas de l'uranium	186
3.1.5. Synthèse par combustion en solution : cas de l'oxyde mixte U,Ce	187
3.1.6. Effet dénitrant du combustible avant la réaction SCS	188
3.2. Techniques de caractérisation	189

3.2.1.	Mesure du gonflement.....	189
3.2.2.	Spectroscopie UV-visible	189
3.2.3.	Spectroscopie FT-IR.....	189
3.2.4.	Analyse thermogravimétrique en ATG-ATD-MS	190
a.	ATG-DSC-Mettler	190
b.	ATG-ATD-MS-Setaram	190
3.2.5.	Diffraction et diffusion des rayons X	191
a.	DRX et DRX-HT	191
b.	Taille des cristallites	191
c.	SAXS	192
d.	Affinement par méthode Rietveld	192
3.2.6.	Analyses élémentaires carbone et azote sur solide	194
3.2.7.	Analyse de surface spécifique.....	194
3.2.8.	Microscopie électronique.....	195
a.	MEB.....	195
b.	MET	195
3.2.9.	Frittage des pastilles	196
Annexe 4. Spectroscopie UV-visible		196
Annexe 5. Spectroscopie IR : tableaux récapitulatifs des bandes de vibration		198
5.1.	Glycine.....	198
5.2.	Acide Citrique	200
5.3.	Urée	202
Annexe 6. Réaction du combustible en milieu nitrique		203
Annexe 7. Essais avec NH₃ et HNO₃		206
Annexe 8. DRX-HT : (U,Ce)O₂.....		209
Annexe 9. SCS et dénitration U,Ce		210
Annexe 10. SCS U,Ce : effet de la richesse pour différentes compositions		211
Références bibliographiques		217

Introduction générale

Le cycle du combustible nucléaire fermé qui est utilisé en France permet la récupération de l'uranium et du plutonium qui sont revalorisés dans le combustible MOX (oxyde mixte (U,Pu)O₂). Ce traitement est réalisé grâce au procédé PUREX qui permet de récupérer ces éléments sous la forme de nitrates. Les réacteurs nucléaires de génération IV (voir Annexe 1), notamment les réacteurs à neutrons rapides (RNR), sont développés dans le but d'exploiter une plus grande quantité d'actinides fissibles (uranium 235, plutonium 239), ce qui permettra de réduire la radiotoxicité des déchets ultimes et d'économiser les ressources fissiles en valorisant l'uranium 238 et en multi-recyclant le plutonium. Dans cette perspective, l'étape de conversion d'un mélange de nitrates d'actinides en oxydes est primordiale.

L'intérêt de développer de nouvelles voies de co-conversion est d'améliorer ou de remplacer les procédés actuels tels que la dénitrification thermique qui est un procédé reposant sur un simple apport calorifique pour éliminer les nitrates et former l'oxyde. Les poudres obtenues par dénitrification thermique (généralement des oxydes U₃O₈ et UO₃) nécessitent une étape de réduction par calcination sous Ar/H₂ pour former un oxyde d'uranium UO₂ utilisé pour la fabrication du combustible MOX. De plus, les poudres nécessitent souvent un traitement mécanique permettant d'augmenter leur surface spécifique avant d'être frittée pour obtenir une pastille. Les nouveaux procédés de conversion étudiés ont pour enjeu de permettre la mise en place d'un procédé de conversion du nitrate d'uranyle avec un contrôle de la chimie redox de l'uranium, la formation de poudres directement utilisables pour la mise en forme de pastilles par frittage, et une co-conversion simultanée des nitrates d'uranyle et de plutonium en oxydes mixtes (U,Pu)O₂.

L'objectif de cette thèse est d'étudier en détail un de ces procédés appelé « Synthèse par Combustion en Solution (SCS) ». La synthèse SCS est une variante de la synthèse par auto-propagation (SHS) qui consiste à faire réagir un oxydant et un combustible induisant une réaction exothermique auto-propageante. Cette méthode de synthèse est souvent utilisée pour convertir des poudres de nitrates métalliques en oxydes [1], c'est pourquoi elle est particulièrement pertinente dans le cas de la conversion de nitrates d'actinides. Ce procédé possède plusieurs avantages. Il met en œuvre un milieu réactionnel à l'état liquide engendrant un milieu homogène à l'état moléculaire. Par ailleurs les températures atteintes par les réactions sont élevées, ce qui conduit à des produits purs et bien cristallisés. Bien évidemment, plusieurs paramètres expérimentaux peuvent être modifiés tels que le ratio combustible/nitrate (aussi appelé richesse voir paragraphe 1.5), l'atmosphère de synthèse

Le premier chapitre de ce mémoire est une revue bibliographique sur les procédés industriels de conversion de nitrates métalliques en oxydes par SCS. Dans le second chapitre est présentée l'influence de différents paramètres tel que la nature du combustible, la rampe de montée en température, la richesse du mélange ... sur la réaction de conversion du nitrate de gadolinium ainsi que sur les caractéristiques du produit final obtenu. Ces résultats ont servi de base pour l'étude de la réaction SCS appliquée à la conversion du nitrate d'uranyle qui est abordée dans le troisième chapitre. Le quatrième chapitre est une discussion sur la comparaison SCS/dénitrification thermique ainsi que sur les mécanismes mis en jeu durant la réaction SCS. Dans le cinquième chapitre, des premiers résultats en lien avec la réalisation d'un procédé industriel (variabilité de l'acidité de la solution de nitrate, co-conversion d'un mélange nitrate

d'uranyle / nitrate de cérium) sont présentés. Enfin, dans le dernier chapitre les résultats relatifs à la mise en forme des poudres par frittage sont présentés.

Chapitre 1 : Etat de l'art et avancées possibles

Les oxydes mixtes uranium-plutonium (MOX) sont utilisés pour la production d'énergie dans les réacteurs nucléaires. Dans le cas des réacteurs de IV^{ème} génération type RNR-Na, il est envisagé d'exploiter des combustibles MOX ayant une teneur en plutonium supérieure à 20% pour accroître la production d'énergie avec une quantité de combustible moindre et son multi-recyclage. [2, 3]

Les actinides utilisés pour la fabrication du combustible MOX sont issus du combustible nucléaire usé. Les poudres d'oxydes utilisées sont obtenues par des procédés de co-conversion de précurseurs issus d'un traitement hydro métallurgique du combustible usé, tel que le procédé PUREX, et font l'objet d'un recyclage industriel dans le but de préparer de nouveaux combustibles constitués d'oxydes mixtes uranium – plutonium. Ces combustibles sont actuellement produits par l'usine MELOX via la métallurgie des poudres d'UO₂ et PuO₂. Aujourd'hui, les procédés de co-conversion les plus exploités reposent sur la co-précipitation et calcination ou sur la co-dénitration (voir Annexe 2). [5-13]

Sur leur principe fondamental, ces procédés sont simples d'application car nécessitant un simple apport calorifique pour la conversion du précurseur en oxyde. Le problème majeur posé par ce type de procédé est lié aux caractéristiques finales des poudres ainsi obtenues et à la chimie oxydoréductrice de l'uranium utilisé, qui nécessitent une étape supplémentaire pour obtenir les poudres UO₂ et MOX utilisables pour la préparation du combustible nucléaire.

Pour les réacteurs de IV^{ème} génération, nous cherchons à mettre en œuvre un procédé de conversion nitrate-oxyde en une seule étape et à obtenir des poudres ayant les propriétés morphologiques voulues. Dans le cadre du développement de nouvelles voies de conversion des nitrates en oxydes pour la préparation du MOX, il est nécessaire de s'intéresser à quelques procédés de dénitration thermique applicable à la synthèse d'oxydes d'actinides.

Il existe un certain nombre de voie de dénitrations simples amenant à des caractéristiques de poudres pouvant être améliorées. L'objectif de cette étude est l'application de la synthèse par combustion en solution à la conversion des nitrates d'actinides en oxydes. De nombreux paramètres liés au procédé peuvent influencer la réaction et les propriétés du matériau final. Ces paramètres ont été étudiés pour la préparation d'oxydes métalliques dans de nombreuses publications, et ce chapitre propose une revue bibliographique résultats d'études antérieures permettant de fixer les objectifs et enjeux pour l'étude de la SCS appliquée à la synthèse de poudres type MOX. L'objectif étant de mettre en place un procédé de conversion d'une solution de nitrates mixte U et Pu par voie directe en un oxyde mixte U(IV)/ Pu(IV) ayant des propriétés morphologiques adaptées au frittage.

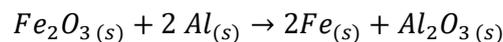
1. La réaction de conversion par combustion en solution (SCS)

1.1. Les nanothermites et les réactions SHS

Le cas des nanothermites est intéressant pour définir la réaction SCS, car les nanothermites sont représentatives des spécificités de ces procédés de conversion exothermiques de composés métalliques sous forme de nanoparticules de céramiques, oxydes métalliques, ou organométalliques.

Les nanothermites sont des mélanges métastables de deux poudres généralement nanométriques, ce qui du fait de la surface d'échange élevée, favorise la réactivité du mélange. Le terme « thermites » a été associé à ces mélanges par *H. Goldschmidt* [4, 5] pour décrire une réaction redox exothermique entre un oxyde métallique et un réducteur. Ces réactions sont auto-entretenues et peuvent être amorcées à une température inférieure à celle atteinte par la réaction lors de la réduction de l'oxyde à convertir (200 à 500 °C, selon les mélanges). De plus, cette voie de synthèse simple et efficace est adaptable à la conversion d'une grande variété d'oxydes et de sels métalliques.

Dans le cas des mélanges aluminothermiques, le choix du réducteur se porte généralement sur des particules d'aluminium de taille nanométrique permettant une interaction oxydant-réducteur optimale durant une réaction très fortement exothermique.



(Température atteinte lors de la réaction \approx 3000 °C)

Il existe différents types de réactifs et de procédés pouvant être employés pour effectuer ces réactions et pouvant influencer la réactivité du mélange et les propriétés du matériau final. Les nanothermites ont cependant pour inconvénient de nécessiter la séparation des produits finaux pour l'obtention d'un produit pur. La présence des deux produits finaux en fin de réaction redox implique d'employer un procédé permettant leur séparation.

Inspirés de ces travaux, les réactions SHS (*Self-propagating High-temperature Synthesis*) sont des réactions exothermiques auto-entretenues analogues aux réactions de combustion, qui s'effectuent à partir d'une solution contenant les réactifs à convertir [6]. Ces réactions font intervenir plusieurs types de réactifs différents, généralement des composés organométalliques, afin de permettre la synthèse de composés types carbures, sulfites, ou autres.

Les procédés SHS nécessitent un apport de chaleur pour être initiés, une réaction exothermique locale se produit et la conversion du mélange réactionnel s'effectue par transfert de chaleur des produits aux réactifs. On obtient généralement le produit final d'intérêt avec des sous-produits sous forme majoritairement gazeuse permettant de récupérer le produit recherché sans étape de purification.

A. G. Merzhanov et al ont étudié les réactions SHS et mis en évidence que ces réactions permettent d'obtenir des produits de structure, composition, et propriétés physico-chimiques aisément contrôlables du fait de la flexibilité du procédé. Les réactions SHS permettent la synthèse de solutions solides et de composés céramiques lorsque les précurseurs métalliques sont dispersés dans la même

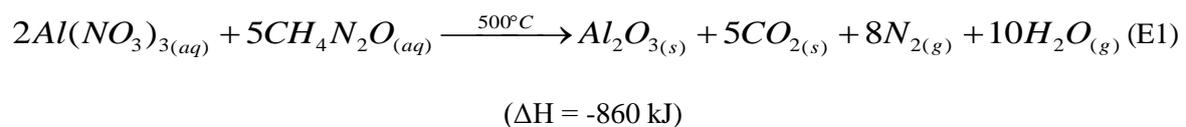
solution initiale. Les revues bibliographiques de *A. G. Merzhanov et al* [7, 8], *R. Blair et al* [9], *A. Varma et al* [10], *S. T. Aruna et al* [11], et *W. Wen et al* [12] synthétisent les travaux qui ont été développés dans le domaine des réactions SHS, et notamment dans le cas particulier des réactions SCS.

1.1.1. Les réactions SCS

Un cas particulier de la réaction SHS est la Synthèse par Combustion en Solution (SCS) qui fait l'objet de ce document. Développées et présentées pour la première fois dans les années soixante-dix par *A. G. Merzhanov et al* [7, 8], les réactions SCS sont des réactions de conversion par traitement thermique impliquant un précurseur métallique (un nitrate dans la majorité des cas) et un composé organique servant de combustible dispersés dans un solvant. Ces premiers essais montraient notamment l'intérêt de faire réagir un oxydant métallique avec un réducteur organique durant un traitement thermique, ce qui permet d'avoir une décomposition optimale des réactifs par réaction redox. Ainsi, la transformation du précurseur métallique en oxyde peut être effectuée à des températures plus basses que celles nécessaires à la décomposition par traitement thermique du précurseur isolé.

1.1.2. Equation bilan d'une réaction SCS

Dans les années 80, *K. C. Patil et al* ont présenté un processus de conversion par réaction SCS avec dispersion des réactifs (nitrate d'aluminium et urée) en solution aqueuse (cf. E1). Cette étude montre qu'en profitant de l'exothermicité de la réaction redox entre le nitrate d'aluminium et l'urée, il y a une décomposition optimale des réactifs, ce qui permet de récupérer l'oxyde métallique après ignition [13, 14].



La littérature fait état du fait que le nitrate d'aluminium (ainsi que d'autres nitrates métalliques) forme un oxyde métallique par décomposition thermique à partir de 700 °C [15, 16]. Ces réactions de dénitrification thermique sont des réactions endothermiques qui diffèrent de la réaction étudiée par *K. C. Patil et al*. Grâce à l'ajout d'urée au mélange réactionnel, la conversion du nitrate d'aluminium en oxyde est facilitée du fait de l'exothermicité de la réaction. Dans ce cas, l'urée, composé organique servant de combustible, est le composé réducteur, mais d'autres combustibles peuvent être utilisés (glycine, acide citrique, ...).

L'estimation de la stœchiométrie de la réaction est basée sur les concepts issus de la chimie de propulsion pour laquelle le ratio des valences de l'oxydant et du réducteur doivent être en stœchiométrie pour atteindre une exothermicité optimale. Cette exothermicité est atteinte lorsque le rapport combustible sur oxydant, appelé richesse et noté ϕ , est égal à 1. Ce rapport est déterminé par l'équation suivante :

$$\phi = \frac{\sum(\text{valences oxydantes et réductrices})_{\text{combustible}}}{\sum(\text{valences oxydantes et réductrices})_{\text{oxydant}}} \times \frac{n_{\text{combustible}}}{n_{\text{oxydant}}} \quad (\text{E2})$$

Le rapport des valences combustible/oxydant est calculé de la manière suivante à partir des degrés d'oxydation de chaque élément :

$$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 = -15 ; (\text{Al} = +3, 3 \text{ N} = 0, 9 \text{ O} = -18)$$

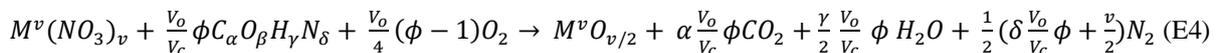
$$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} = +6 ; (\text{C} = +4, 4 \text{ H} = +4, 2 \text{ N} = 0, \text{ O} = -2)$$

Soit

$$\frac{\sum(\text{valences oxydantes et réductrices})_{\text{combustible}}}{\sum(\text{valences oxydantes et réductrices})_{\text{oxydant}}} = \frac{6}{15} \quad (\text{E3})$$

Pour une richesse de $\phi=1$, il faut donc un ratio molaire de 15/6 entre le nitrate métallique et le combustible. Dans la condition de richesse $\phi=1$ le mélange est dit stœchiométrique, ce qui signifie que la réaction ne requière pas d'oxygène pour convertir entièrement le nitrate en oxyde. Il y a un excès de combustible en condition sur-stœchiométrique (richesse $\phi>1$) et un excès de nitrates en condition sous-stœchiométrique. Les différentes études font état de 3 principaux combustibles utilisés dans ces procédés : la glycine, l'acide citrique et l'urée. La réaction de combustion en fonction du combustible (urée, glycine, acide citrique) et du nitrate métallique ($M^v(\text{NO}_3)_v$) peut être généralisée par l'équation E4 [17] :

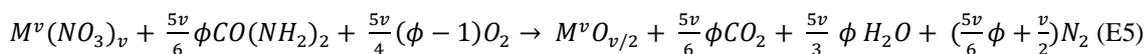
- Equation normalisée :



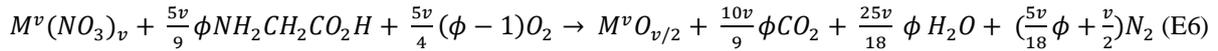
$$V_c = \alpha * (+4) + \beta * (-2) + \gamma * (+1) + \delta * 0$$

$$V_o = v + 3 * v * (-2)$$

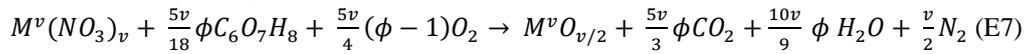
- Urée :



- Glycine :



- Acide Citrique :



1.2. Thermodynamique et réaction SCS

1.2.1. Mode de combustion

La SCS implique un traitement thermique de la solution initiale, qui forme un gel après évaporation du solvant. Cette réaction peut être réalisée suivant deux modes de combustion :

- La combustion auto-propageante qui consiste à chauffer localement le mélange. La réaction exothermique est initiée à partir d'une température (température d'ignition T_{ig}) et se propage dans le reste du mélange sous forme d'un front de propagation (Figure 1a ; Image 1).
- La combustion en volume qui consiste à augmenter progressivement la température de l'ensemble de l'échantillon de façon homogène. Le gel gonfle progressivement jusqu'à atteindre la température d'ignition du mélange qui conduit à la formation quasi-instantanée du matériau final (Figure 1b).

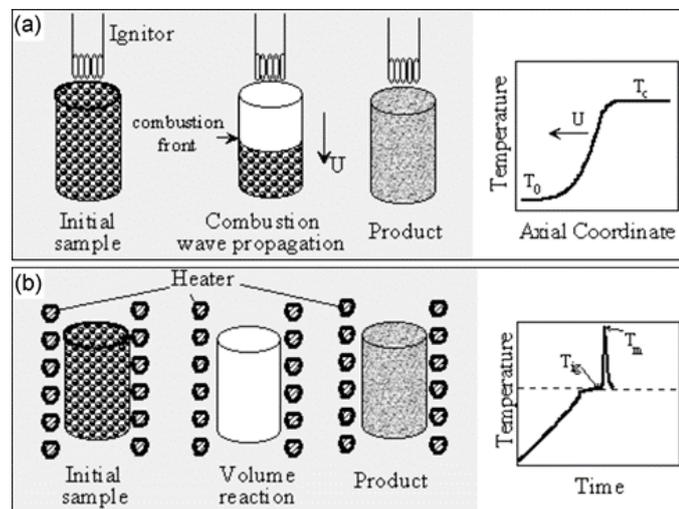


Figure 1 : Processus de combustion possibles avec une source de chaleur (a) localisée ou (b) dispersée [18]



Image 1 : Comportement d'un mélange U/glycine durant la montée en température de la réaction SCS par voie sol-gel sur plaque chauffante [17]

La différence entre ces deux types de chauffage se manifeste durant l'ignition du mélange, qui s'effectue soit par diffusion de la chaleur issue de la réaction au travers du mélange (Image 1), soit par réaction instantanée ($\Delta t < 1s$) fortement exothermique (Figure 1). Dans notre étude, on a privilégié la combustion en volume (chauffage en four), qui a notamment l'avantage de conduire à une décomposition plus homogène des réactifs.

Il existe différents procédés de synthèse par combustion en volume : la synthèse par combustion sur flamme [19], et la synthèse par voie directe qui consiste à placer le mélange dans un four préchauffé [20-22]. Toutefois, nous privilégierons la synthèse par voie sol-gel avec une montée en température progressive et contrôlée. Cette voie permet de contrôler l'évolution du mélange durant la montée en température en jouant sur des paramètres tels que la rampe de montée en température, ou la présence de paliers de température. De plus, la combustion en volume permet de s'affranchir d'un hypothétique effet de la propagation de la réaction de combustion sur la décomposition des réactifs ou sur la morphologie du produit de la réaction.

1.2.2. Mécanismes opérant lors des réactions SCS

K. V. Manukyan et al [23] a effectué une étude de la réaction SCS appliquée à un mélange nitrate de nickel + glycine (Ni/glycine) en MET *in situ* sur support imprégné. Suivant un mode de combustion en volume, il a ainsi proposé une description des transformations subies par les réactifs durant le traitement thermique depuis la température ambiante jusqu'à la température atteinte durant l'ignition du mélange (Figure 2).

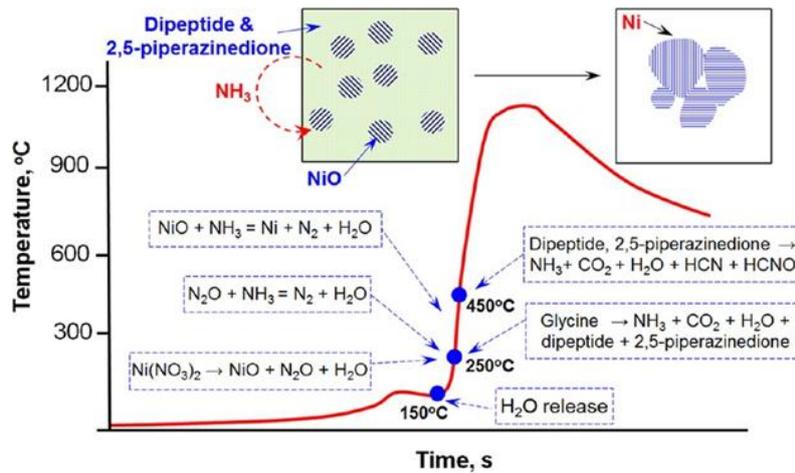


Figure 2 : Illustration des différentes étapes de décomposition des réactifs durant une réaction SCS à partir d'un gel de Ni/glycine ($\phi=1$) [23]

Ces expériences montrent que plusieurs réactions de décomposition surviennent dans un domaine restreint de température avant d'atteindre la température d'ignition :

- 150 °C : la déshydratation du mélange est totale, et ce alors que l'ignition ne s'est pas encore produite ;
- 250 °C : l'ignition débute, et entraîne une décomposition du nitrate de nickel en oxyde de nickel et en oxydes d'azote gazeux. En parallèle, se produit une décomposition partielle de la glycine, avec une émission d'espèces gazeuses. Ces réactions de décomposition sont dues aux réactions redox entre les nitrates et la glycine, et produisent également un dégagement de chaleur qui va permettre au mélange d'atteindre rapidement une température proche de 1000 °C. A cela s'ajoute la réaction des oxydes d'azote gazeux avec l'ammoniac formé par décomposition de la glycine, qui produit du diazote et de l'eau ;
- 450 °C : il y a décomposition des résidus de la glycine en espèces gazeuses, ce qui va entraîner une réduction de l'oxyde de nickel en nickel métallique par l'ammoniac formé ainsi.

Ces résultats montrent que les réactions redox entre les nitrates et le combustible sont nécessaires à la réaction SCS et sont à l'origine d'un dégagement gazeux participant à la réaction.

C-C. Hwang *et al* [24] a montré qu'il y avait une différence notable entre les propriétés thermodynamiques des réactions de décomposition thermique des réactifs isolés, qui sont endothermiques, et celle du mélange des réactifs, qui est un processus exothermique (cf. Figure 3A). Cette différence a été expliquée en considérant la formation d'un complexe métal-combustible-nitrate lors de l'élévation de température.

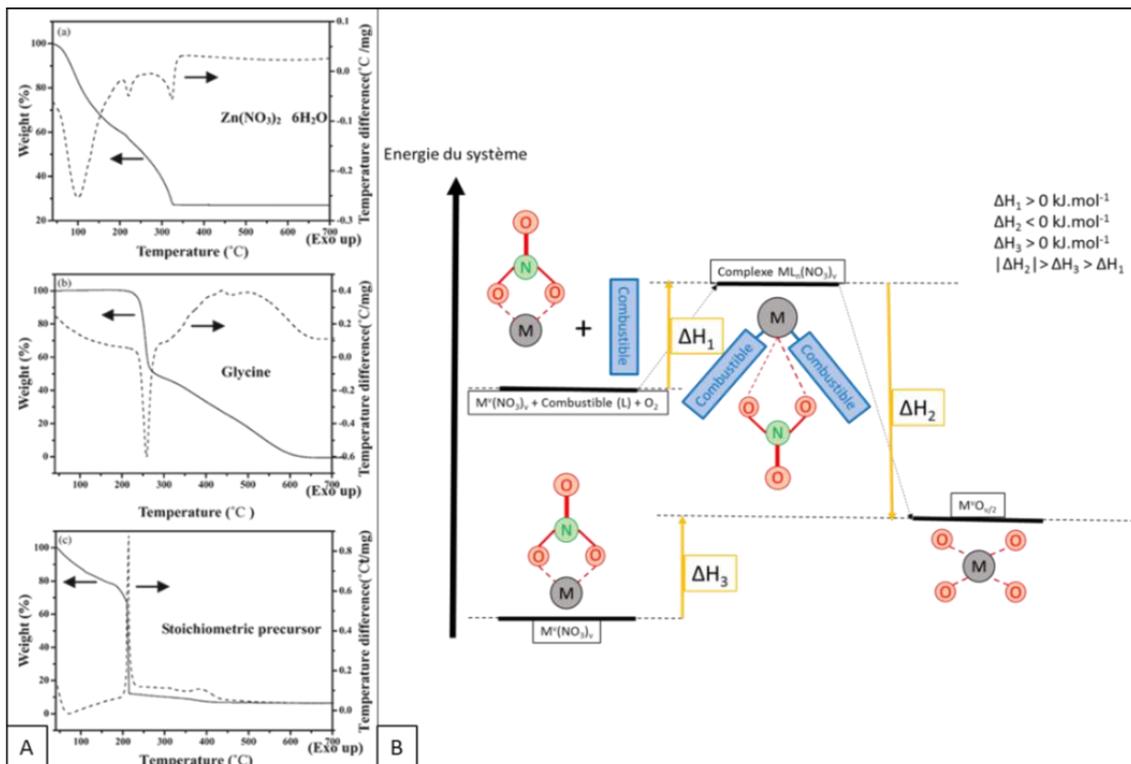


Figure 3 : (A) Courbe ATG/ATD des réactifs a) nitrate de zinc, b) glycine, c) mélange SCS nitrate de zinc et glycine [24] ; (B) Représentation schématique de la composition chimique et des niveaux d'énergie des différentes étapes de la réaction SCS [25, 26]

Ce processus a été décrit par *J. Chandradass et al* [25] et par *Y. Jiang et al* [26] et est représenté sur la Figure 3B que l'on peut résumer de la manière suivante. Durant la réaction SCS, la dispersion du précurseur en solution en présence d'un combustible facilite l'accès à un état intermédiaire de plus haute énergie par formation d'un complexe métal-combustible-nitrate. Cet état intermédiaire évolue du fait de l'ignition vers la formation de l'oxyde métallique thermodynamiquement stable. Dans le cas de la dénitrification thermique, le nitrate métallique est plus stable que l'oxyde final, ce qui signifie que la réaction de transformation nécessite un apport d'énergie plus important que celui produit par la réaction SCS.

1.3. Facteurs influençant la réaction SCS

Dans ce paragraphe nous allons mettre en évidence à travers quelques exemples choisis, l'influence de certains paramètres expérimentaux (teneur en solvant, nitrate métallique, pH, nature du combustible, richesse) sur la réaction de combustion ainsi que sur la morphologie des produits finaux.

1.3.1. Effet de la teneur en eau

Dans leurs travaux centrés sur la réaction SCS par voie directe (mélange placé dans un four préchauffé), A. S. Mukasyan *et al* [27] ont pu établir une corrélation entre la teneur en eau du mélange et la température de combustion, qui diminue lorsque la quantité d'eau présente augmente (cf. Figure 4).

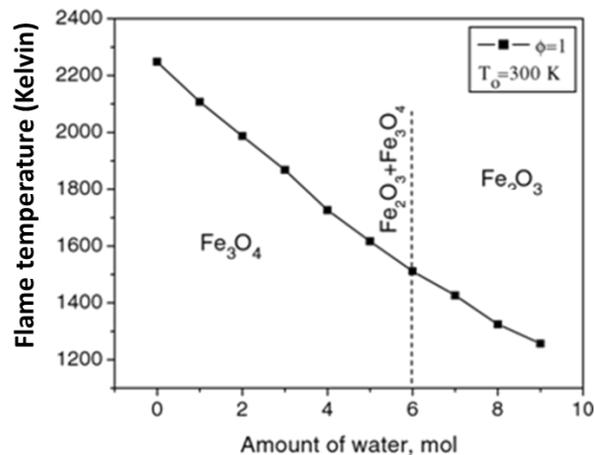


Figure 4 : Evolution de la température de combustion en fonction de la teneur en eau [27]

Dans cette étude, l'eau facilite la diffusion de la chaleur au sein du mélange, ce qui garantit une meilleure isotropie de la réaction de combustion. L'eau est également un composé dont l'évaporation est un processus endothermique, ce qui explique la diminution de la température de flamme (voir paragraphe 1.5.1) observée avec une augmentation de la quantité d'eau. Dans le cas de l'oxyde de fer, le changement de phase s'explique par une oxydation du fer en présence de l'eau. Cet effet du solvant sur la combustion explique pourquoi la majorité des publications présentent des voies de synthèses avec une étape de formation du gel par déshydratation via une étape de traitement thermique à température constante (95 °C la plupart du temps) pour favoriser le départ de la quantité d'eau maximale possible. [27]

Cependant, les réactions SCS présentées ci-dessus ont été effectuées par introduction du mélange réactionnel dans le four préchauffé sans contrôle de la montée en température. Ce qui signifie que la montée en température du mélange a été trop rapide pour permettre une déshydratation suffisante du mélange. Ces résultats peuvent donc différer de ceux obtenus pour une réaction SCS effectuée avec une montée en température progressive.

1.3.2. Effet du pH

Etant donné que la réaction SCS s'appuie sur l'interaction entre le nitrate métallique et le combustible, cette réaction est susceptible d'être modifiée par l'acidité du milieu.

La composition chimique du combustible est un paramètre qui va influencer les étapes antérieures à la formation de l'oxyde métallique, telles que l'étape de complexation du métal par le combustible, la formation du gel, et la décomposition des réactifs durant l'ignition. Des combustibles tels que l'acide citrique, la glycine, ou l'urée sont régulièrement employés, car leurs compositions chimiques sont très différentes les unes des autres, et la comparaison des réactions effectuées avec chacun de ces combustibles permet l'étude des effets de la composition chimique et des propriétés complexantes du combustible sur la réaction (Tableau 1 ; Figure 5).

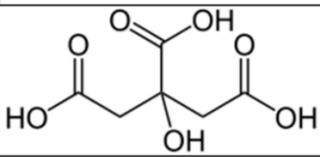
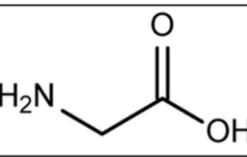
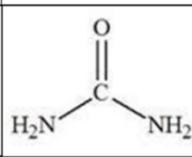
Acide Citrique	Glycine	Urée
		
<ul style="list-style-type: none"> - Masse molaire : 192,12 g/mol - Trois groupements fonctionnels carboxylates complexants 	<ul style="list-style-type: none"> - Masse molaire : 75,07 g/mol - Un seul groupement carboxylate complexant 	<ul style="list-style-type: none"> - Masse molaire : 60,06 g/mol - Composé faiblement complexant
<p>$pK_{A1} = 3,1$ $pK_{A2} = 4,8$ $pK_{A3} = 6,4$</p>	<p>$pK_{A1} = 2,4$ $pK_{A2} = 9,7$</p>	<p>$pK_A = 0,1$</p>

Tableau 1 : Formules de Lewis et propriétés de combustibles utilisés pour des réactions SCS

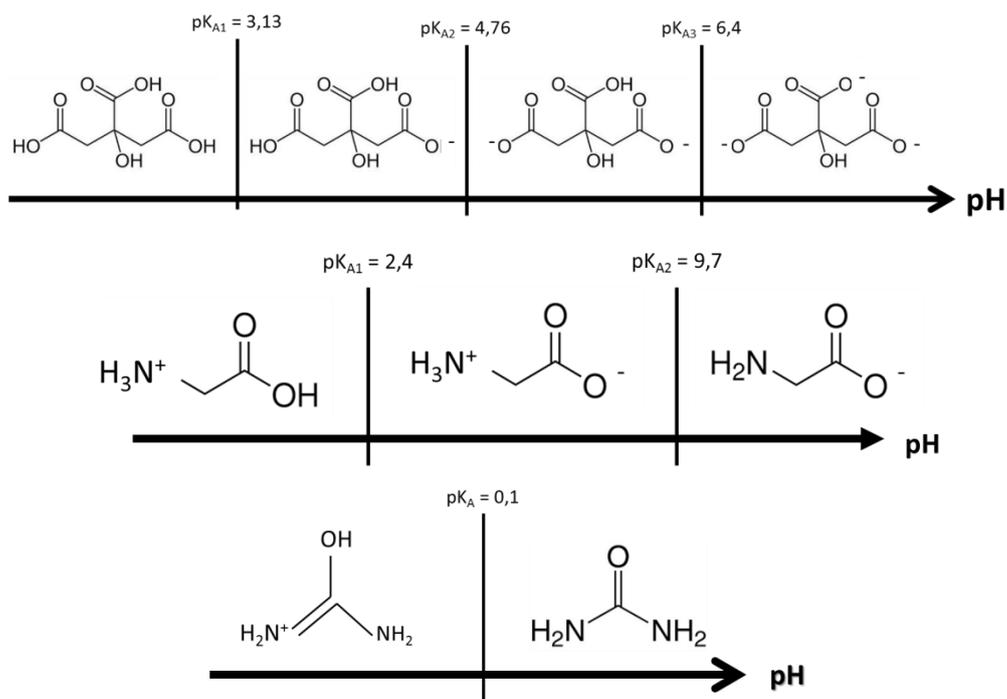


Figure 5 : Formes mésomères de l'acide citrique, de la glycine, et de l'urée en fonction du pH

Des combustibles tels que la glycine, qui ne possède qu'un seul groupement acide carboxylique, ou l'urée, qui n'en possède pas, sont faiblement impactés par le pH du milieu (Figure 5) [23, 28]. Au contraire, l'acide citrique comporte trois groupements fonctionnels acide carboxylique (Tableau 1), c'est pourquoi il est nécessaire que le pH du milieu soit suffisamment basique pour rendre possible leur dissociation, car ces groupements sont à l'origine de la complexation de l'ion métallique par le combustible. Le pH influence la complexation métal-citrate obtenue au cours de la déshydratation du précurseur, et par conséquent l'ignition du mélange et la formation de l'oxyde final. [20, 27, 29, 30]

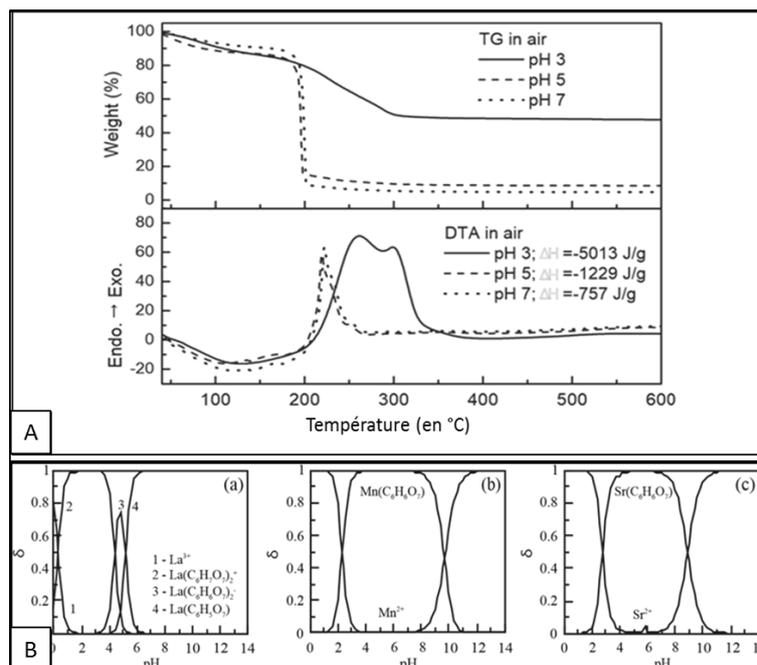


Figure 6 : (A) Courbes ATG/ATD d'une réaction de combustion Ni, Zn, Fe + acide citrique pour différents pH [20] ; (B) Répartition de différents métaux en solution en présence d'acide citrique en fonction du pH [29]

Ceci est confirmé par les travaux de *K. H. Wu et al* [20] qui ont été réalisés sur des mélanges $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ et acide citrique à différents pH (3, 5 et 7) (Figure 6A). Le suivi ATG met en évidence la réaction de combustion pour les pH 5 et 7 avec une perte de masse instantanée exothermique à 200 °C (température d'ignition). A pH 3, l'acide citrique est peu dissocié et possède un seul groupement carboxylate (pK_{A1} et pK_{A2} de 3,13 et 4,76 respectivement). Le profil de la courbe montre une lente décomposition entre 200 °C et 300 °C et une absence d'ignition, qui a été expliqué par une absence de complexe métal-citrate défavorable à l'ignition. A pH 5, l'acide citrique possède deux groupements carboxylates et au-dessus de 7, trois groupements carboxylates (totalement dissocié). Ces formes sont favorables à la formation de complexes métal-citrate et seraient à l'origine des réactions SCS observées. On peut déduire de ces résultats que l'effet du pH sur la réaction SCS dépend de son influence sur le complexe formé entre le métal et le combustible.

R. S. Guo et al [29] a observé le même comportement en fonction du pH en montrant l'affinité des citrates pour différents nitrates métalliques en solution avec des ions de charges différentes (Figure 6B). Le pH contrôle la dissociation de l'acide citrique menant à la formation du complexe (tout en maîtrisant la précipitation éventuelle des métaux). D'après les constantes d'équilibre entre le nitrate et le citrate, ils ont pu prédire des valeurs de pH théoriques permettant la complexation. Autrement dit pour le Lanthane, les conditions optimales pour former un complexe seraient des pH compris entre 1,5 et 4. Pour des pH inférieurs à 1,5, le métal reste sous forme ionique tandis qu'au-delà de 4, il y a formation d'un précipité. Donc, dans le cas des réactions SCS avec l'acide citrique, il est nécessaire d'effectuer la réaction à pH neutre pour favoriser la complexation et l'ignition.

1.4. Effet du combustible

1.4.1. Température d'ignition fonction du combustible

Au-delà de l'effet indirect du pH, différentes études montrent que la température d'ignition est fortement dépendante de la nature du combustible (Figure 7) [31-33]. Ces différences sont une conséquence directe de l'énergie libérée lors de la décomposition du complexe combustible / oxydant. Le bilan thermodynamique tel que présenté précédemment permet de calculer la température de flamme adiabatique en fonction de la chaleur libérée par la réaction SCS considérée (cf. Equations 2 et 3).

Plusieurs études [23, 31, 33, 34] ont montré un effet de la composition chimique du gel sur l'ignition. En effet, le nitrate métallique apporte un pouvoir oxydant par l'intermédiaire des nitrates et le combustible apporte le pouvoir réducteur nécessaire à la combustion qui gère la température d'ignition du mélange et cet effet réducteur dépend de la composition chimique du combustible.

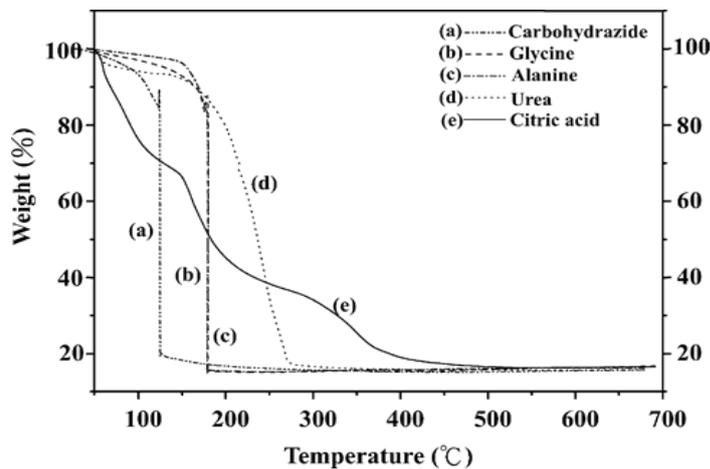


Figure 7 : Courbes ATG de différentes réactions de conversion par combustion en solution appliquées aux mélanges nitrates de nickel, zinc, et fer + combustible [32]

Dans ses travaux, *C-C. Hwang et al* [32] illustre bien ce phénomène (Figure 7) en comparant par ATG cinq combustibles lors de la SCS sur un nitrate métallique. La réaction de combustion est identifiée pour la carbohydrazide ($(\text{H}_2\text{NNH})_2\text{CO}$) ($T_{\text{ig}} = 125 \text{ }^\circ\text{C}$), la glycine et l'alanine ($T_{\text{ig}} \sim 180 \text{ }^\circ\text{C}$). L'urée et l'acide citrique présentent des profils ATG différents d'une réaction de combustion par la présence de perte de masse moins abrupte (urée) ou par des paliers de décomposition (acide citrique), ce qui indique une absence de réaction SCS dans le cas de l'acide citrique. Cette différence de réactivité selon le combustible a été attribuée aux nombres de groupements carboxylates et amines qui varient selon le combustible (Tableau 1). Il a donc été établi que les groupements fonctionnels de ces composés influencent les interactions entre combustible et nitrate métallique.

1.4.2. Combustible et taille de cristallites

En s'intéressant à l'effet du combustible sur l'oxyde final, plusieurs études ont montré que la phase finale de l'oxyde n'était que peu impactée par le combustible. Cependant, la taille des cristallites, définissant l'état cristallin de l'oxyde final est dépendant du combustible utilisé (sûrement lié à la température de flamme). L'étude menée par *R. K. Lenka et al* [35] s'appuyait sur la comparaison entre les produits de la réaction SCS avec l'urée ou la glycine comme combustible (Figure 8).

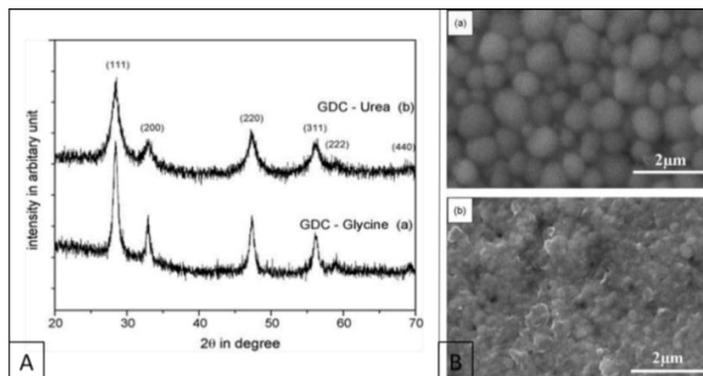


Figure 8 : (A) Diffractogramme et (B) image MEB d'oxydes de gadolinium dopés au cérium synthétisés par combustion en solution à partir de (a) glycine ou (b) d'urée [35]

Les diffractogrammes (Figure 8A) montrent que le choix du combustible n'intervient pas dans la formation de l'oxyde final, qui est décrit comme un Gd₂O₃ cubique. En revanche, l'oxyde obtenu avec la glycine est plus cristallin et présente une taille moyenne de cristallite de 16,1 nm (Figure 8 B a) tandis que l'oxyde obtenu avec l'urée présente des cristallites de 7,2 nm (Figure 8 B b). Dans une même approche, *C.-C. Hwang et al* [31] ont présenté une étude réalisée sur un oxyde mixte constitué de Ni, Zn et Fe (Figure 9).

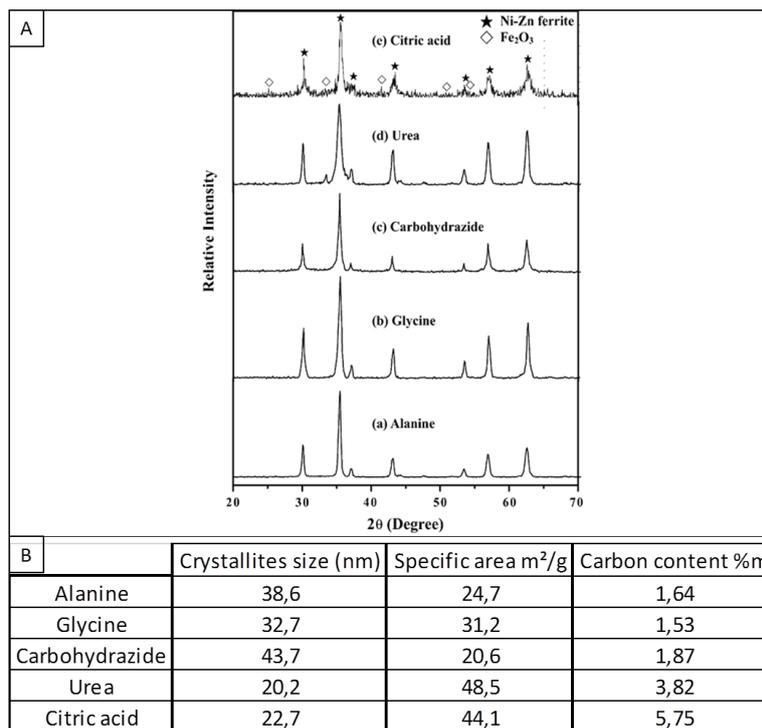


Figure 9 : (A) Diffractogramme et (B) tableau des résultats obtenus par DRX avec la formule de Scherrer (taille des cristallites), par BET (mesure de la surface spécifique), et par mesure de la teneur carbone sur des poudres obtenues par SCS à partir d'un nitrate mixte de Zn, Ni, Fe et avec un combustible différent pour chaque mélange

Il y a formation d'une phase pure d'oxyde Ni-Zn ferrite ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) pour les combustibles alanines, glycine et carbohydrazide. Par contre, les résultats obtenus avec l'acide citrique et l'urée montrent la formation d'impuretés de type Fe_2O_3 par oxydation du Fe(II), ainsi que des teneurs en carbone résiduel plus élevées. Dans le cas présent, il y a eu oxydation partielle du fer durant la décomposition des nitrates comme le montrent les courbes ATG (Figure 7), ce qui signifie qu'il n'y avait pas suffisamment de nitrates pour une réaction d'oxydoréduction optimale avec le combustible, d'où une quantité de résidus organiques plus élevée. On a pu voir précédemment que l'utilisation de ces combustibles avait une influence sur l'étape d'ignition, ce qui pourrait expliquer la présence de phases cristallines supplémentaires.

La majorité des publications étudiées [11, 18, 25, 31-45] montrent qu'il y a peu d'effet du combustible sur la structure cristalline de l'oxyde final, car cet aspect du produit final dépend essentiellement du type de précurseur métallique employé, ce qui est globalement en accord avec les résultats présentés ci-dessus. Cependant, il a également été montré que l'ignition et le produit final peuvent être influencés par le combustible choisi, et donc dépendront également de la quantité de combustible utilisé.

1.5. Effet de la Richesse

1.5.1. Richesse et température de flamme

Les profils de température des réactions de combustion montrent qu'à partir de l'ignition il y a une augmentation brutale de la température caractéristique de la synthèse par combustion appelée température de flamme (T_f). Cette température peut influencer la phase cristalline lors de la formation de l'oxyde final et être mesurée expérimentalement, mais avec difficultés à cause de la fugacité de la réaction. La T_f est à dissocier de la température de flamme adiabatique (T_{ad}) qui représente la T_f théorique (pour une réaction supposée adiabatique) [7, 9, 21, 36, 46-51] et qui est calculée par diverses approches mathématiques exploitées par des logiciels de modélisation thermodynamique. Ces températures varient d'un mélange réactionnel à un autre car elles sont dépendantes de nombreux paramètres liés à la composition chimique du mélange réactionnel [21, 24, 36, 47-49]. L'enthalpie de la réaction de combustion ($\Delta_c H_f^0$) et la T_{ad} peuvent être calculées à partir des tables de données thermodynamiques et des équations présentées ci-dessous :

$$\text{Enthalpie de combustion : } \Delta_c H_f^0 = \sum n_j H_j^0 - \sum n_i H_i^0 = \int_{T_0}^{T_{ad}} (\sum n_j C_{p,j}) dT \quad (\text{E8})$$

$$\text{Température de flamme adiabatique : } T_{ad} = T_0 + \frac{-\Delta_c H_f^0}{\sum n_j C_{p,j}} \quad (\text{E9})$$

Avec n_i et n_j les nombres de moles de réactifs (i) et de produits (j), H_i et H_j les enthalpies de formation des composés, $C_{p,j}$ la chaleur spécifique du produit, et T_0 la température ambiante (298 K généralement).

D'après la formule présentée ci-dessus, la T_{ad} va augmenter lorsque la richesse de la solution initiale augmentera proportionnellement à la quantité de combustible ajoutée. Dans la majorité des publications abordant l'effet de la richesse sur l'ignition, la T_{ad} calculée en appliquant l'équation E9 augmentera proportionnellement à la richesse du système [18, 20, 24, 32, 38, 47] (Figure 10).

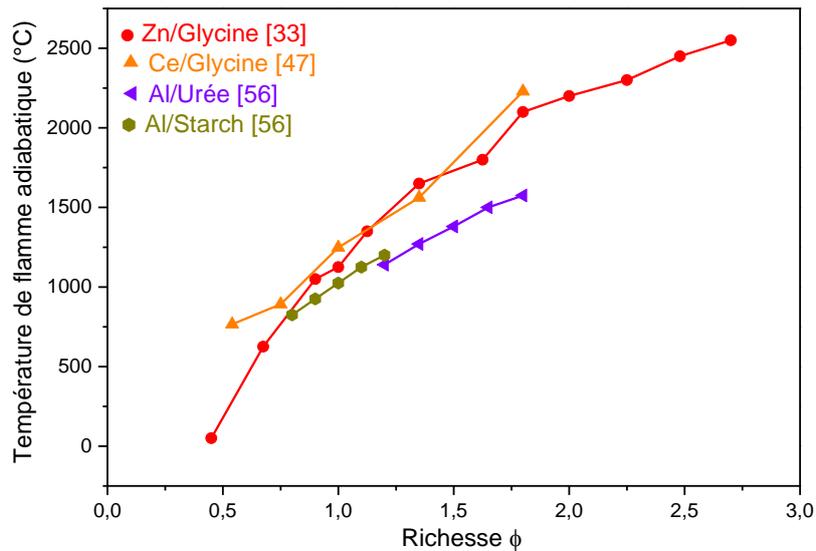


Figure 10 : Evolution de la température de flamme adiabatique en fonction de la richesse [33, 47, 56]

Cependant, la publication d'A. S. Mukasyan *et al* [52] reproduit une diminution de la T_{ad} pour $\phi > 1$ avec les mélanges nitrate de fer + glycine, probablement en utilisant un ensemble de données thermodynamiques représentatives de la réaction SCS. Les différentes études traitant de la T_f amènent à constater qu'il est difficile de déterminer la T_f atteinte lors de l'ignition, surtout pour les mélanges de richesse non-stœchiométrique ($\phi \neq 1$). Cette observation est due au fait que la T_{ad} est calculée à partir des tables de données thermodynamiques. Donc, en s'appuyant sur les formules présentées ci-dessus (cf. E8-E9), une augmentation de la quantité de combustible au sein du système entraînera une augmentation de la quantité de chaleur libérée par la décomposition du réactif ajouté.

Il existe une différence notable entre l'évolution de la T_{ad} en fonction de la richesse, qui est théorique, et l'évolution de la T_f , qui est mesurée expérimentalement ou déterminée par logiciels de calculs thermodynamiques (THERMO ou thermo-calc, généralement appliqués à la chimie de combustion) employant d'autres approches mathématiques [53, 54].

Différentes études montrent que la T_f mesurée est croissante jusqu'à ce que la richesse stœchiométrique soit atteinte, et diminue lorsque la richesse continue à augmenter [31, 52, 55, 56] (Figure 11). Ces résultats ont été obtenus en appliquant une version modifiée de la formule (E8) [52] ou par mesure directe (thermocouple placé dans le mélange [31, 55], ou spectrométrie/pyrométrie en température [56]).

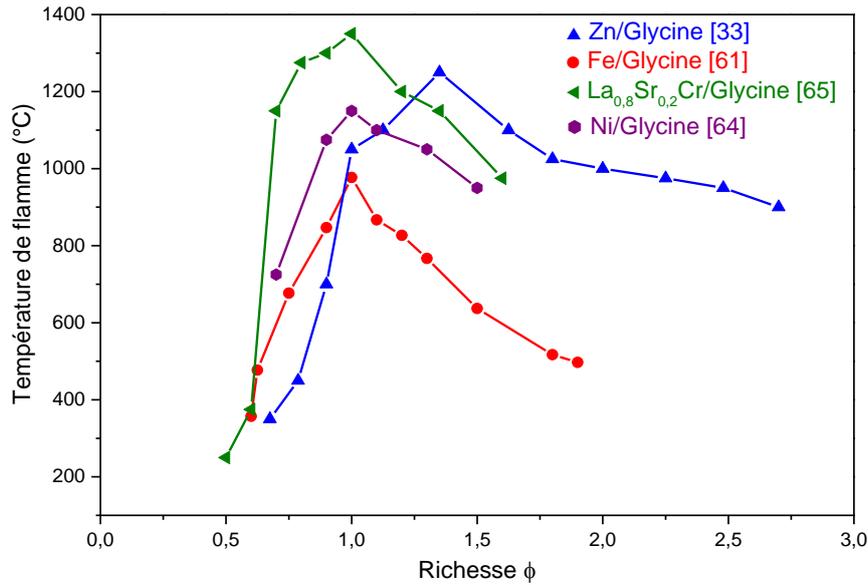


Figure 11 : Evolution de la température de flamme mesurée et calculée par logiciel en fonction de la richesse [33, 61, 64, 65]

La diminution de la T_f observée lorsque l'on s'éloigne de $\phi=1$ est encore mal comprise, mais plusieurs hypothèses permettent de l'expliquer. Ces différences entre théories et réalité seraient dues à des conditions expérimentales non-adiabatiques, à la décomposition endothermique d'un excès de réactif n'ayant pas réagi durant l'ignition (nitrates à $\phi < 1$ et combustible à $\phi > 1$), ou à une dissipation de la chaleur par les gaz émis [10]. On note également que les mesures directes ont toujours été effectuées sur des réactions présentant un front de propagation de la combustion, et non sur des réactions de combustion en volume [18].

1.5.2. Richesse et mode de combustion

Certains travaux montrent un changement du mode de synthèse par combustion lorsque la richesse varie (Figure 12).

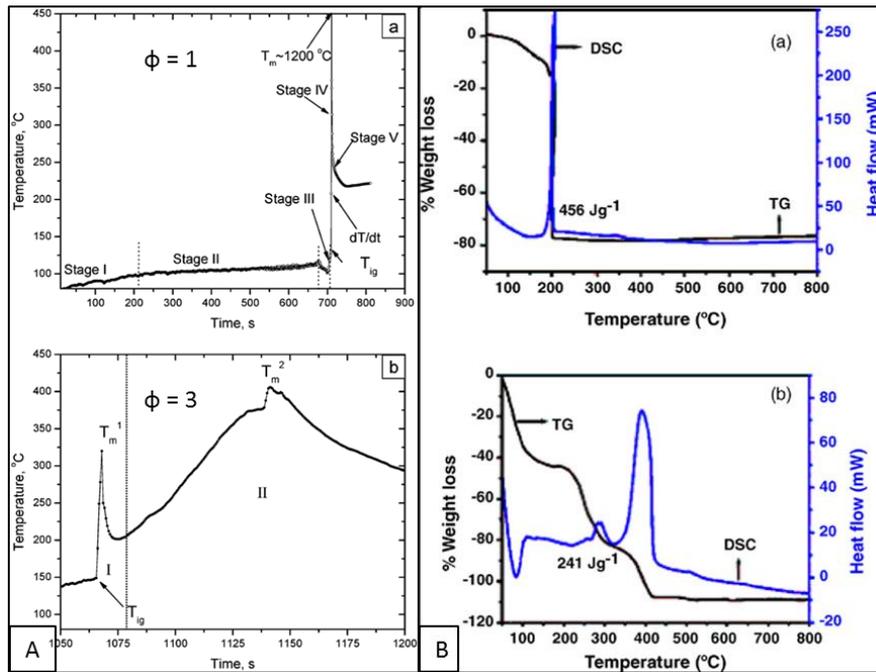


Figure 12 : (A) Profil de température en fonction du temps : (a) $\phi=1$, et (b) $\phi=3$ [33] ; (B) Suivi ATG/ATD de la réaction SCS entre le nitrate de La et Cr avec la glycine à richesse (a) stœchiométrique et (b) sur-stœchiométrique [57].

Sur les profils de température obtenus par *K. Deshpande et al* [33], les principales observations portent sur le mode de combustion appliquée à la réaction. En effet, à richesse 1, une réaction SHS instantanée et fortement exothermique est observée, tandis qu'à richesse 3, le profil de température met en évidence une combustion en plusieurs étapes exothermiques typique d'une combustion en volume. Par contre, les deux réactions sont initiées approximativement à la même température d'ignition (T_{ig} env. 125-150 °C).

La transition d'un mode de combustion vers un autre a été mesurée pour une richesse de 1,6. Pour des richesses en mode SHS, le profil de température est caractérisé par un seul pic étroit ($\Delta t < 1\text{s}$) qui atteint une température maximale T_{max} de 1200 °C, tandis qu'à richesse 3 le profil est caractérisé par la présence de deux pics étendus ($\Delta t > 10\text{s}$) associés à deux T_{max} ($T < 400^\circ\text{C}$) (cf. Figure 12A). Ceci a été expliqué par un excès de combustible pour des mélanges en sur-stœchiométrie qui ne contribue pas à l'ignition et consomme une partie de la chaleur produite par la combustion.

Les résultats des analyses de mélanges nitrates de lanthane et de chrome + glycine en ATG/ATD effectués par *S. R. Nair et al* [57] (Figure 12B) présentent également les réactions de décomposition à richesses élevées. En conditions stœchiométriques, la réaction s'effectue en une seule étape à une température assez faible de 180 °C. En sur-stœchiométrie, plusieurs étapes s'opèrent dont l'ignition identifiée à une température de 225 °C, température supérieure à celle observée pour un mélange stœchiométrique. De plus, on constate que l'intensité du flux de chaleur mesurée lors de l'ignition diminue lorsque la richesse augmente, ce qui confirme l'endothermicité de la décomposition du combustible en excès.

Cette explication s'applique également aux mélanges à richesse sous-stœchiométriques, car la décomposition des nitrates en excès est également une réaction endothermique. On retrouve donc un résultat concordant avec celui des expériences menées par *C-C. Hwang et al* [24], dans lesquelles il compare les courbes ATG/ATD du combustible et du précurseur métallique isolé, et celle du mélange combustible-nitrate métallique (Figure 3A).

1.5.3. Richesse et structure cristalline de l'oxyde final

De nombreuses études ont été effectuées pour déterminer les effets de la richesse sur la structure de l'oxyde final à l'aide d'analyses par diffraction de rayons X sur l'oxyde synthétisé [11, 18, 19, 25, 31-45, 58]. Les diffractogrammes DRX des oxydes obtenus après synthèse par réaction SCS sur différents mélanges présentés ci-dessous sont issus des publications de *C-C. Hwang et al* [11], *L. Yulin et al* [41], *M. Valefi et al* [44], et *A. Kumar et al* [54].

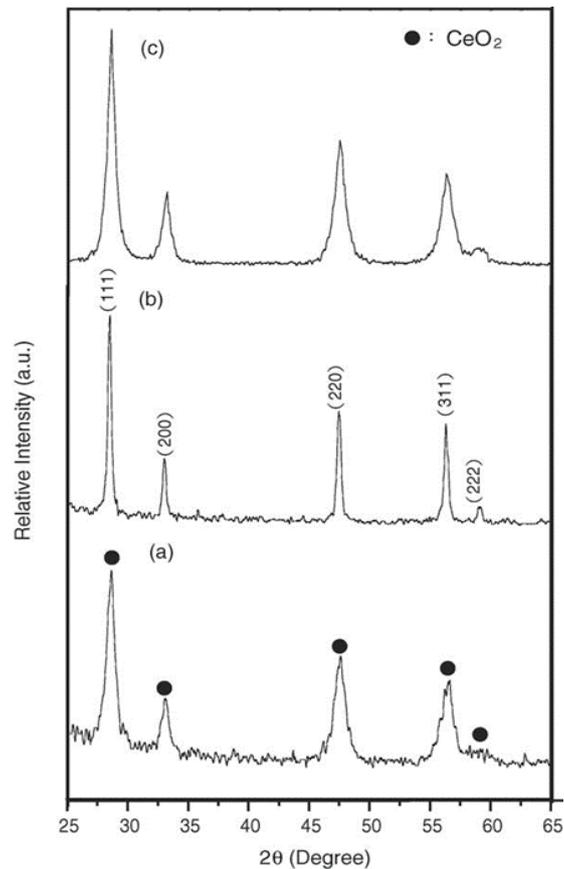


Figure 13 : Diffractogramme des produits de la réaction SCS nitrate de cérium IV et d'ammonium + urée pour des richesses de (a) 0,6, (b) 1, et (c) 1,6 [11]

Dans la première étude réalisée par *C-C. Hwang et al* (Figure 13) [11], le métal étudié est le cérium, connu pour son changement de degré d'oxydation (passant de III à IV) lors de la conversion nitrate-oxyde. L'utilisation du nitrate de cérium IV et d'ammonium permet de s'affranchir de ce changement d'oxydation. On constate que pour le cérium, la richesse n'a pas d'impact sur la phase cristalline obtenue mais influence la largeur des pics de diffraction, ce qui signifie qu'il y aurait un effet de la richesse sur la morphologie des cristallites d'oxyde de cérium.

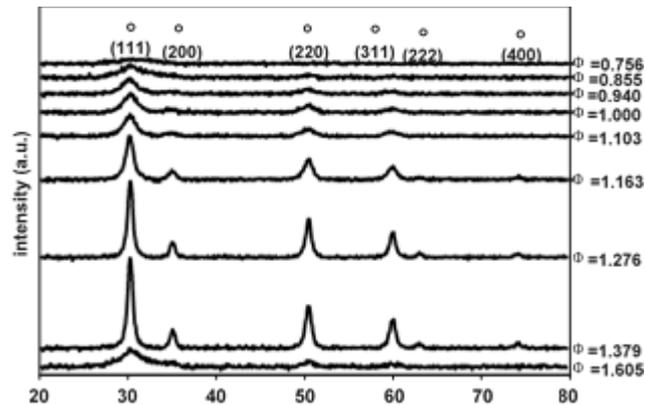


Figure 14 : Diffractogramme des produits de la réaction SCS nitrates d'yttrium et de zirconium + glycine en fonction de la richesse [44]

Par contre, les résultats obtenus par *M. Valefi et al* (Figure 14) [44] montrent une amorphisation lorsque l'on s'éloigne de la stœchiométrie due à une augmentation des teneurs en carbone et azote du matériau final lorsque l'un des réactifs est en large excès.

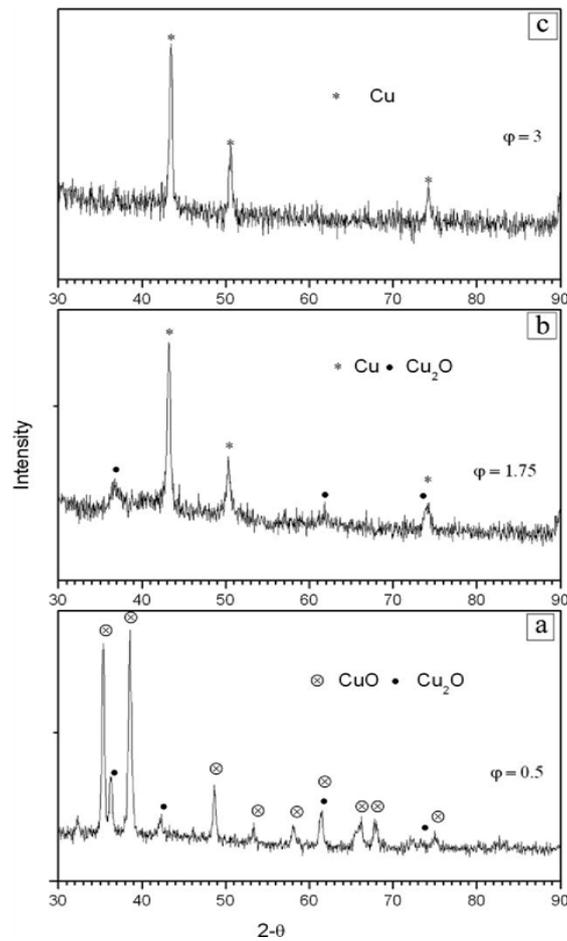


Figure 15 : Diffractogramme des produits de la réaction SCS à partir du mélange nitrate de cuivre (II) + glycine pour les richesses de (a) 0,5, (b) 1,75 et (c) 3 [54]

Au contraire, A. Kumar *et al* (Figure 15) [54] ont mis en évidence une réduction du cuivre II en fonction de la richesse. Avec l'augmentation de la richesse, le produit de réaction évolue d'un oxyde vers un métal pur. La combinaison des propriétés oxydoréductrices propres à l'ion métallique et de l'effet réducteur du combustible permettent d'accéder à des phases cristallines différentes pour un même métal. Donc, il est possible d'observer un effet de la richesse sur l'oxyde final selon les propriétés oxydoréductrices de l'ion métallique.

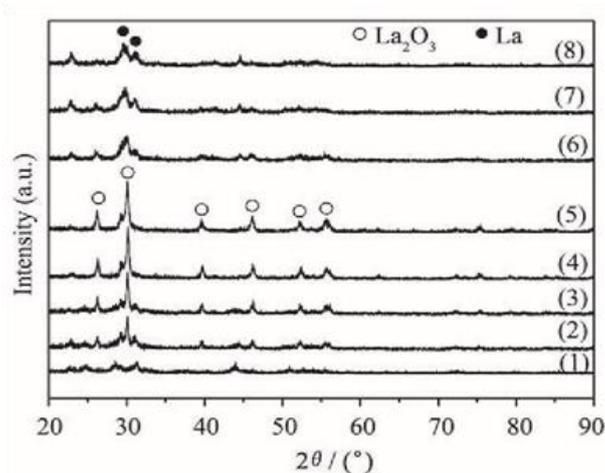


Figure 16 : Diffractogramme des produits des réactions SCS nitrate de lanthane + éthanol amine aux richesses (1) 0,5 ; (2) 0,75 ; (3) 1,15 ; (4) 1,5 ; (5) 2,0 ; (6) 3,0 ; (7) 4,0 ; (8) 5,0 [41]

Enfin, *L. Yulin et al* [41] ont observé un effet de la richesse sur la chimie redox des éléments. La phase cristalline La_2O_3 est favorablement synthétisée pour les richesses inférieures à 2. Au-dessus de cette richesse, il y a apparition d'une nouvelle phase de La^0 par réduction du La^{III} . A nouveau, une quantité élevée de combustible permet une réduction de l'élément métallique, malgré le fait que ce dernier est un lanthanide.

Ces résultats montrent que la richesse peut influencer la composition de l'oxyde final et aurait également un effet sur la morphologie du matériau, et peut également influencer la chimie redox de l'élément métallique selon les propriétés oxydoréductrices de l'élément métallique.

1.5.4. Effet de la richesse sur les paramètres structuraux et texturaux

a. Effet sur les sous-produits de synthèse

La réaction SCS produit, en plus de l'oxyde métallique, des résidus organiques (C, N, H) pouvant modifier la structure du matériau final (Tableau 2).

Réaction	Ratio molaire urée/nitrate « k »	Taux d'impuretés (en %mass)		
		C	N	H
$Ce(NH_4)_2(NO_3)_6 + kCO(NH_2)_2 + (1,5k - 6)O_2$ $\rightarrow CeO_2 + (4 + k)N_2$ $+ kCO_2 + (4 + 2k)H_2O$	2,5 (sous-stœchiométrie)	0,45	2,13	0,58
	4 (stœchiométrie)	0,07	0,10	0,02
	6,5 (sur-stœchiométrie)	2,51	1,63	0,38

Tableau 2 : Effet de la richesse sur la teneur en C, N, et H du matériau final [19]

C-C. Hwang et al [19] ont mis en évidence la faible teneur en C, N, et H du matériau synthétisé avec un mélange de richesse proche de la stœchiométrie, ce qui est dû à une décomposition optimale des réactifs durant l'ignition. De plus, il a également démontré l'effet des propriétés chimiques du combustible sur l'ignition. Donc, la décomposition du combustible durant la réaction SCS est dépendante de la composition chimique et de la quantité de combustible (longueur des chaînes carbonées, groupements fonctionnels, ...). Cependant, aucune étude n'a été effectuée pour déterminer si la structure du gel formé à l'étape intermédiaire intervenait dans la quantité de gaz libérés lors de la réaction, ou influençait le taux d'impuretés final du matériau.

Plusieurs études montrent l'impact des sous-produits de réaction sur les caractéristiques du matériau final. *R. D. Purohit et al [38]* ont mesuré la quantité de gaz émis au cours de la réaction SCS. Leur principale observation est que cette quantité de gaz émis augmente avec le ratio molaire glycine/nitrate.

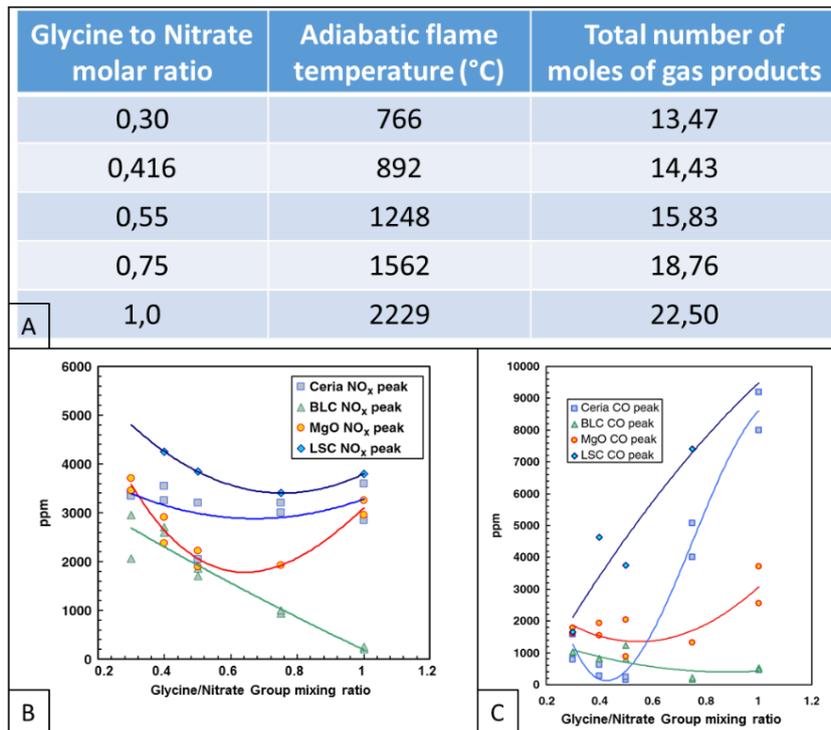


Figure 17 : (A) Tableau récapitulatif [38] et (B, C) courbes des mesures des gaz NO_x et CO montrant les effets de la richesse sur la quantité de gaz produite durant la réaction nitrate + glycine [57]

Ceci est principalement dû à une augmentation de la quantité de combustible ajoutée à la solution initiale, qui se décompose durant le traitement thermique comme le montre la Figure 17-C qui montrent une très forte augmentation de la quantité de CO en fonction du ratio glycine/nitrate. D'autres études [31, 33, 35, 42, 59] montrent également que la composition chimique du combustible a également un impact majeur sur les produits de la réaction SCS.

C-C. Hwang et al [19] et J. Yang et al [60] ont pu évaluer l'impact de la quantité de gaz libérée par la combustion sur le matériau final par microscopie électronique en mesurant l'évolution de la taille et du volume des cavités présentes dans les matériaux selon la quantité de combustible employée (cf. Images 2).

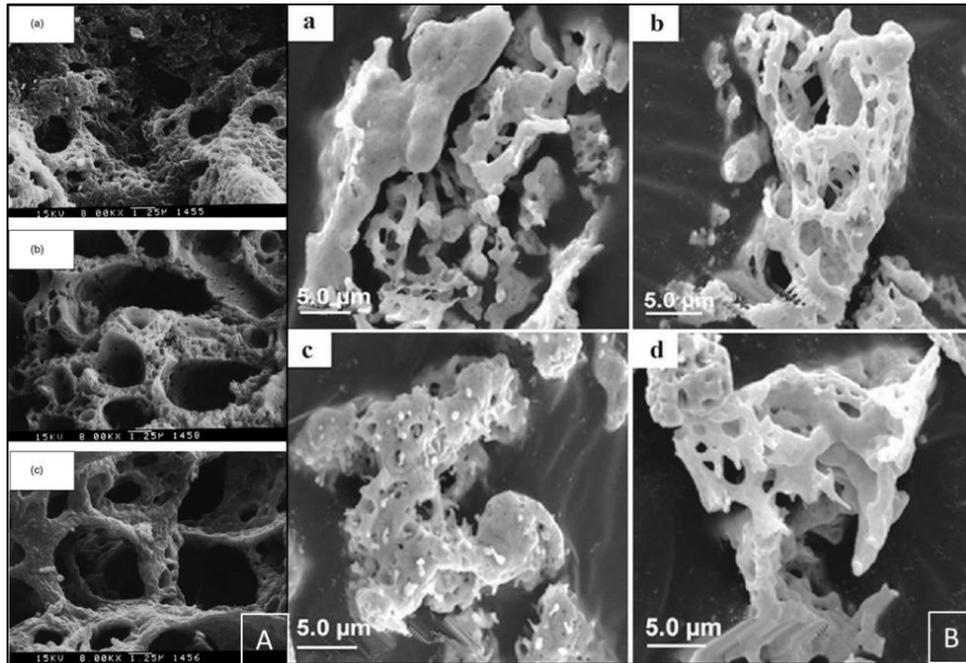


Image 2 : (A) synthèse et calcination à partir de nitrate de cérium et d’ammonium + urée pour des ratios molaires de (a) 2,5, (b) 4, (c) 6,5 [19] ; (B) et à partir de nitrates de bismuth et de fer, et de (a, b) glycine, (c, d) ou d’alanine pour des richesses (a, c) faibles ou (b, d) stœchiométriques [60]

En s’appuyant sur l’équation bilan (E4), on estime qu’en ajoutant une quantité élevée de combustible au mélange réactionnel, la quantité d’espèces gazeuses produites par décomposition du combustible sera plus importante. Cette hypothèse est confirmée par les images obtenue en MEB par *C.-C. Hwang et al [19]* et *J. Yang et al [60]*, qui montrent une augmentation de la taille des cavités en fonction de la richesse. Or, ces cavités sont dues aux gaz libérés durant la décomposition des réactifs. De même, *J. Yang et al [60]* ont montré que la composition chimique du combustible interviendra également dans la quantité de gaz générée durant l’ignition et va donc influencer la morphologie du produit final (Images 2B).

La richesse a donc un impact direct sur la porosité et sur le taux d’agrégation des nanoparticules. Le taux d’agrégation est un paramètre décrivant l’arrangement et la position des nanoparticules dans l’oxyde, et qui est lié à la taille des cristallites. Ce paramètre est calculé grâce au rapport entre le diamètre de sphère équivalent mesuré par BET et le diamètre des cristallites mesuré par microscopie électronique ou calculé en DRX (Tableau 3).

Réaction	Richesse	Taux d'agrégation
$0,8Ce(NO_3)_3 + 0,2Y(NO_3)_3 + 1,5C_6O_7H_8 \rightarrow Ce_{0,8}Y_{0,2}O_2 + Gaz$ [35]	0,5	96,64
	1	19,97
	1,5	5,12
$0,92Zr(NO_3)_4 + 0,16Y(NO_3)_3 + 2NH_2CH_2CO_2H \rightarrow (Y_2O_3)_{0,08}(ZrO_2)_{0,92} + Gaz$ [69]	0,7	8,7
	0,8	8
	0,9	7,9
	1	6,6
	1,1	4,9
	1,2	3,9

Tableau 3 : Effet de la richesse sur le taux d'agglomération de différentes nanoparticules d'oxydes synthétisés par réaction SCS [27, 61]

Différentes études [27, 32, 38, 44, 61] ont démontré que le taux d'agglomération du matériau diminue lorsque la richesse de la solution initiale augmente (phénomène constaté pour différents types de nanoparticules). Ceci est lié à l'augmentation de la quantité d'espèces gazeuses produites lors de la décomposition du combustible, qui entraîne la formation d'un matériau moins compact.

b. Effet sur la taille des cristallites

En comparant entre elles les différentes courbes représentant l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la richesse (Figure 18), on constate que ce paramètre diffère selon la composition du mélange réactionnel.

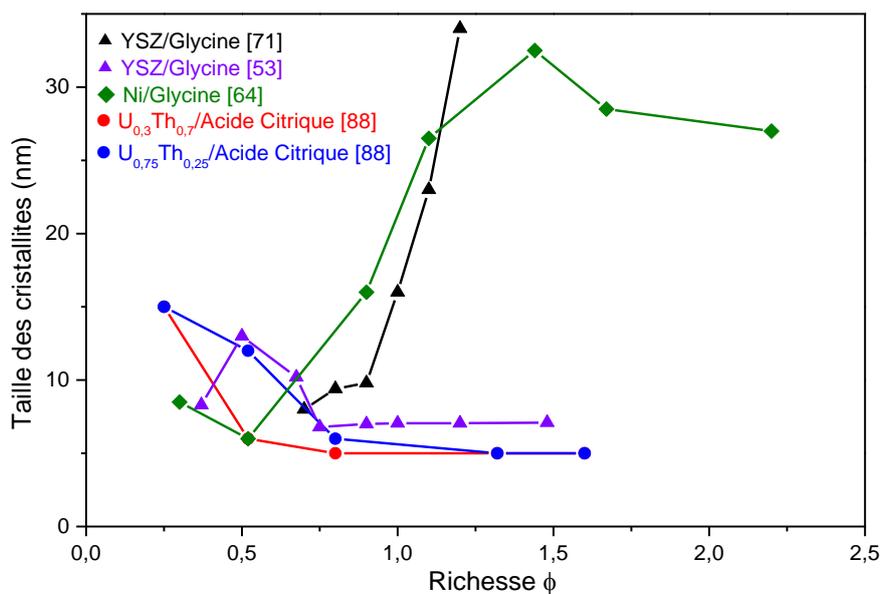


Figure 18 : Evolution de la taille des cristallites en fonction de la richesse pour différents mélanges [53, 64, 71, 88]

L'un des cas intéressant est celui des oxydes mixtes d'yttrium-zirconium (YSZ) synthétisés par *M. Valefi et al* [44] à 350 °C et par *Q. Wang et al* [62] à 1200 °C. Selon *M. Valefi et al* [44], une forte teneur en carbone et azote issus de la décomposition des réactifs en excès serait à l'origine de l'évolution de taille des cristallites obtenues à 350 °C observée à des richesses sous-stœchiométriques ($\phi \sim 0,8$). Ainsi, l'augmentation de taille observée par *Q. Wang et al* [62] après calcination à 1200 °C est justifiée par une élimination de la matière organique de l'oxyde, mais ce changement de taille des cristallites pourrait également avoir été provoqué par le frittage du matériau synthétisé, qui aurait entraîné une augmentation de la taille des cristallites.

c. Effet sur la surface spécifique

Enfin, l'évolution de la surface spécifique sur différents systèmes est présentée en Figure 19.

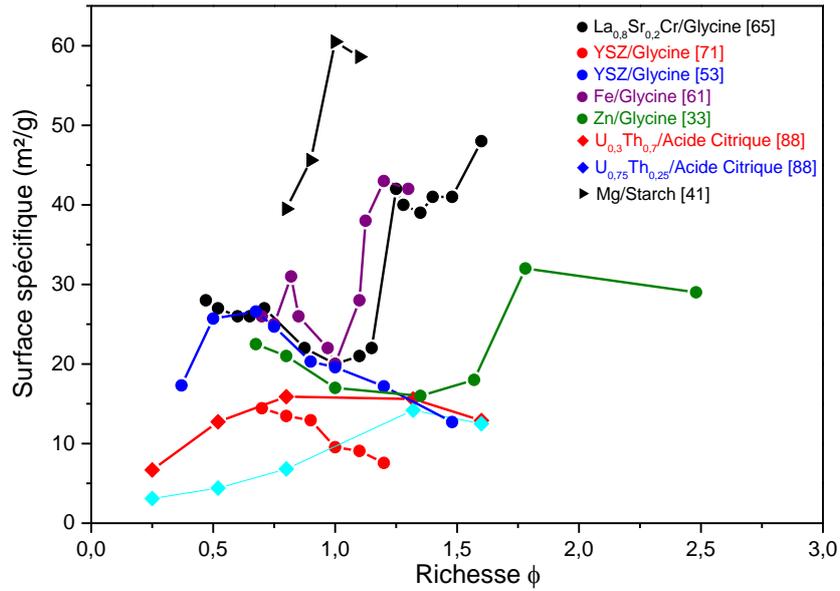


Figure 19 : Evolution de la surface spécifique du matériau en fonction de la richesse de différents mélanges [33, 41, 53, 61, 65, 71, 88]

La courbe de l'évolution de la surface spécifique en fonction de la richesse pour différents systèmes ne présente pas de caractéristiques communes. La majorité de ces courbes montre une augmentation de la surface avec la richesse. Ceci est concordant avec les résultats précédents qui montrent une diminution de la taille des cristallites avec la richesse ou encore une augmentation de la quantité de gaz produit en cours de réaction (diminution du taux d'agglomération). En effet, de nombreuses publications [11, 31, 33, 34, 44, 46, 56, 59, 63] présentent les effets de différents combustibles sur la surface spécifique du matériau, ce qui fait écho aux données précédentes montrant l'effet du combustible sur la quantité de gaz libérée et sur la porosité du matériau.

1.6. Effet des propriétés oxydoréductrices du métal

Dans de nombreuses publications [21, 26, 27, 54, 63-65], l'objectif a été d'étudier l'influence des propriétés oxydoréductrices de l'élément métallique sur l'oxyde final.

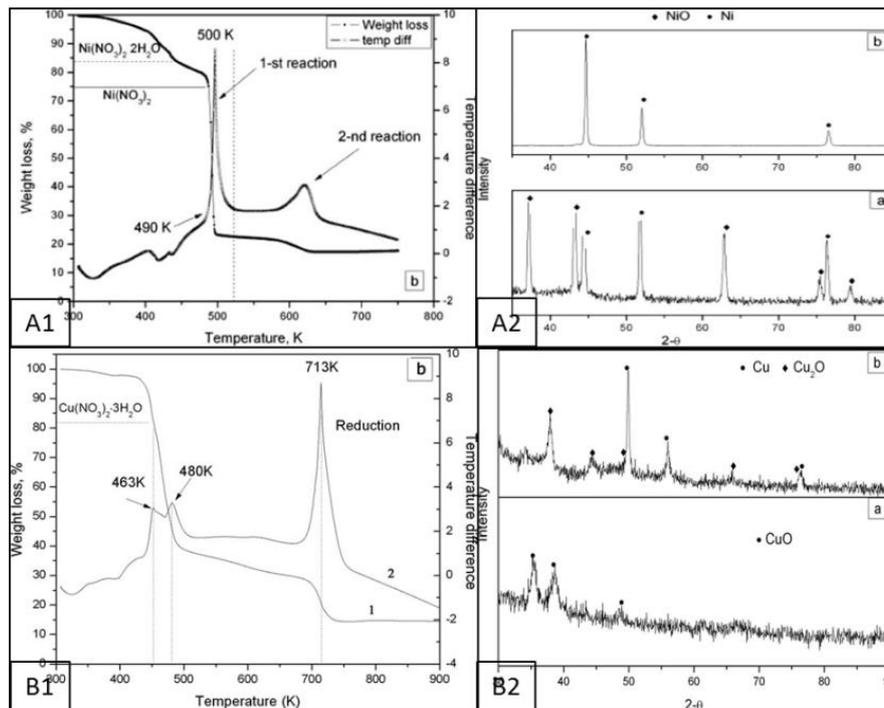


Figure 20 : (A1, B1) Courbe ATG/ATD et (A2, B2) diffractogramme des produits des réactions SCS (A1, A2) nitrate de nickel (II) + glycine, (B1, B2) nitrate de cuivre (II) + glycine (a) avant réduction et (b) après réduction [53, 54]

Grâce aux analyses ATG/ATD et DRX effectuées par *A. Kumar et al* [53, 54] (Figure 20), on constate que des réactions de réduction de l'élément métallique (Figure 20 A2 et B2) peuvent se produire après la décomposition des réactifs (Figure 20 A1 et B1), et donc après conversion du nitrate en oxyde par SCS. Ces résultats suggèrent que la chimie oxydoréductrice du métal n'influence pas la combustion du mélange réactionnel, car les réactions de réduction du nickel et du cuivre s'effectuent après ignition.

1.7. Bilan

En rassemblant les données des différentes publications, on peut mettre en évidence les différents éléments relatifs au combustible et au précurseur métallique qui influenceront les propriétés du gel intermédiaire et de l'oxyde final :

- La réaction de complexation durant la formation du gel est influencée par la nature du combustible utilisé ;
- Le combustible et le nitrate métallique ont un impact sur les propriétés thermodynamiques du gel, et sur le déroulement de la réaction de combustion (température d'ignition, chaleur dégagée par la combustion, capacité calorifique du gel, cinétique de la réaction, ...) ;
- La valence et la chimie redox du métal sont des paramètres influençant la structure de l'oxyde final ;

- La composition chimique, et les propriétés thermodynamiques des réactifs auront un impact sur la morphologie finale du matériau (porosité, surface spécifique, taille des cristallites, taux d'agglomération, ...).

Ces paramètres sont susceptibles d'influencer le produit de la réaction de conversion par SCS de nitrates d'actinides en oxydes. Cependant, le déroulement de ce type de réaction dans le cas de la mise en œuvre d'actinides pourrait être influencé par leurs propriétés chimiques spécifiques (chimie redox, sphère de coordination, radiolyse). Il convient donc de s'intéresser aux autres publications centrées sur l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu lorsque le précurseur est un nitrate d'actinide.

2. Réaction de combustion en solution appliquée aux actinides

Les travaux réalisés sur les réactions SCS concernent largement les métaux de transition ou les lanthanides [22, 26, 33, 53, 54, 63, 66-68]. Ce choix est dû au fait que ces métaux sont les plus exploités par les industries métallurgiques, dont les applications diverses motivent la recherche de voies de synthèse permettant un meilleur contrôle de la morphologie et de la composition du produit final. Les quelques publications qui présentent des études sur les oxydes d'actinides par combustion en solution traitent généralement de solutions solides d'oxydes mixtes actinides-lanthanides [69-76]. Nous avons recensé les études antérieures utilisant la réaction SCS pour la conversion des nitrates d'actinides en oxydes.

2.1. Synthèse de l'oxyde d'uranium par SCS

La chimie redox des actinides et notamment celle de l'uranium est une chimie complexe, car le degré d'oxydation de ces éléments sera affecté par les éléments oxydants ou réducteurs présents. Les études menées par *G. Peter Soldani* [17] sur le nitrate d'uranyle mélangé à la glycine montrent un effet notable de la réaction SCS sur l'oxyde d'uranium obtenu.

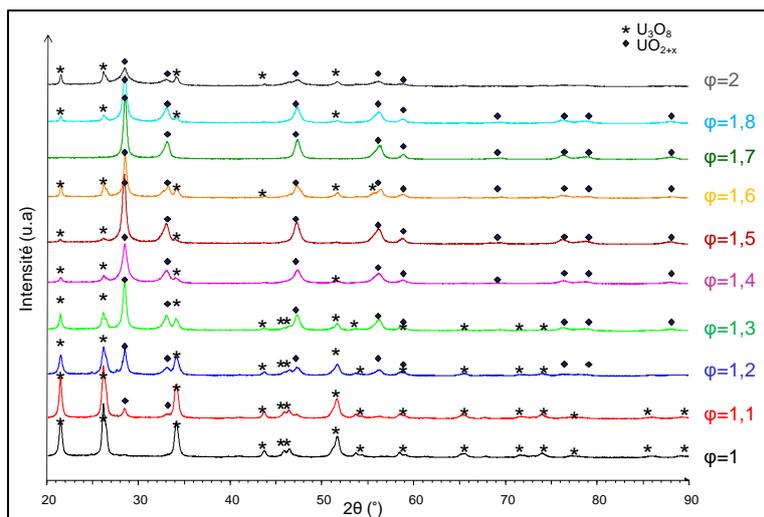


Figure 21 : Diffractogramme des poudres d'oxyde d'uranium obtenus par réaction SCS de mélanges U/glycine en fonction de la richesse (G. Peter Soldani [17])

Les diffractogrammes des oxydes d'uranium synthétisés par G. Peter Soldani [17] (Figure 21) montrent que l'oxyde U_3O_8 a été obtenu à richesse $\phi=1$ (comportant l'uranium (IV) et l'uranium (VI) et généralement produit par dénitration thermique à 600 °C), alors qu'un oxyde d'uranium IV a été obtenu pour un mélange de richesse $\phi=1,7$. Ici, il y a un gain de température de conversion grâce à la réaction exothermique et une réduction progressive de l'oxyde d'uranium avec l'augmentation de la richesse du mélange.

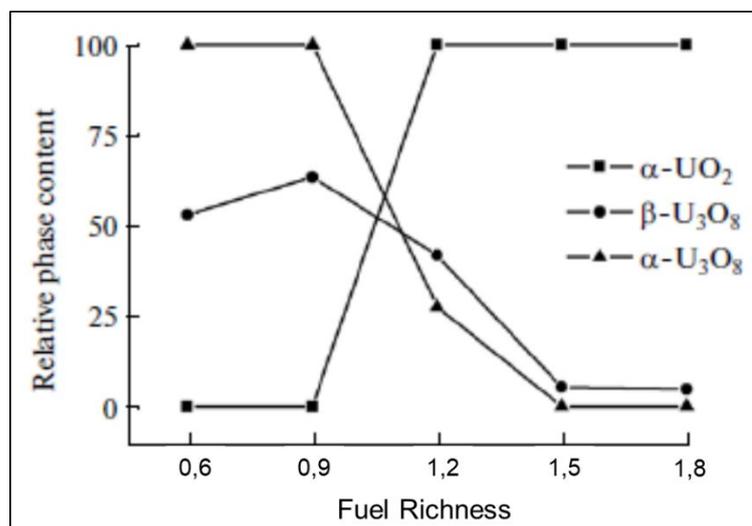


Figure 22 : Effet de la richesse ϕ sur les oxydes d'uranium obtenus par réaction SCS nitrate d'uranyle + glycine par V. D. Zhuravlev et al [77]

Un résultat similaire a été obtenu par *V. D. Zhuravlev et al* [77], qui a montré la formation de l'oxyde d'uranium IV par réduction de l'uranium VI grâce à l'ajout de combustible au mélange réactionnel. On note que, comme pour les synthèses effectuées par *G. Peter Soldani*, la phase UO_2 est majoritaire pour une richesse $\phi > 1,5$. Ce phénomène a également été observé pour des réactions SCS impliquant d'autres éléments métalliques [41, 50, 53, 54] et est supposé lié à une réaction entre l'uranium et la glycine ou un produit de décomposition formé durant l'ignition. Cependant, les mécanismes réactionnels mis en jeu sont encore mal compris aujourd'hui.

Donc, il est possible d'influencer la réduction de l'uranium en jouant sur la quantité de combustible ajoutée au mélange initial mais, comme illustré précédemment (paragraphe 1.4), la réaction SCS dépend du type de combustible employé (Figure 23).

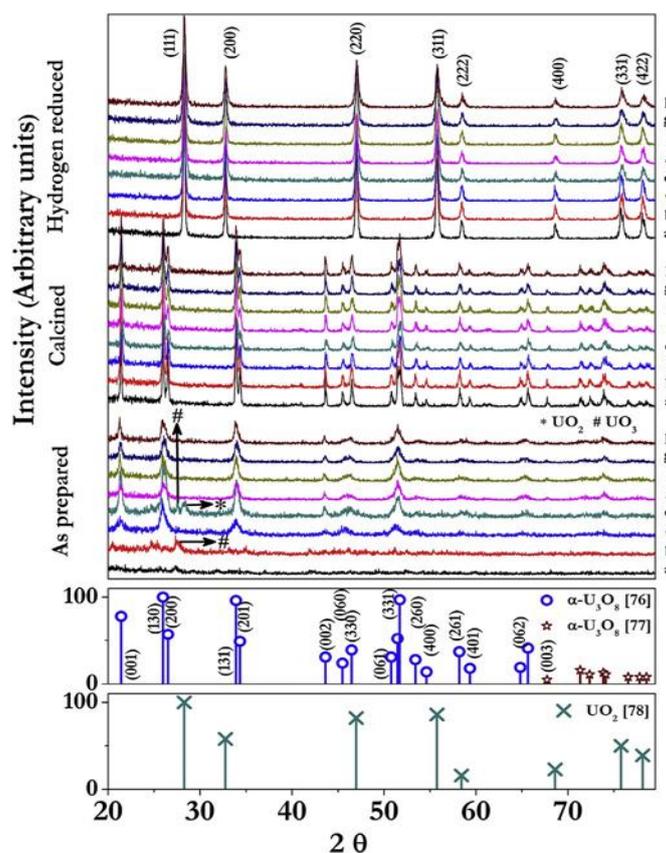


Figure 23 : Effet de la quantité de combustible sur les oxydes d'uranium obtenus par réaction SCS nitrate d'uranyle + acide citrique : Diffractogramme des poudres obtenues par *D. Sanjay Kumar et al* [78]

Les résultats obtenus par *D. Sanjay Kumar et al* [78] (Figure 23) avec l'acide citrique comme combustible diffèrent de ceux obtenus par *G. Peter Soldani* [17] avec de la glycine, car ils montrent qu'il y a eu formation de U_3O_8 pour différentes richesses, exceptés pour le mélange à richesse 0,9 (diffractogramme « d »), où de UO_2 a été obtenu en faible proportion. Ici, un post-traitement sous atmosphère réductrice est obligatoire pour obtenir l'oxyde d'uranium IV. Ces résultats laissent penser

que la réaction SCS avec l'acide citrique peut être amélioré. Cependant, on a présenté précédemment des cas où l'élément métallique a été influencé par la réaction SCS avec l'acide citrique [19, 20, 31]. De plus, *S. Anthonysamy et al* [79] et *D. Maji et al* [80] ont montré que la conversion en uranium IV par SCS avec l'acide citrique est possible dans le cas des solutions solides U-Th et U-Ce.

2.2. Synthèse de solutions solides uranium/thorium et uranium/lanthanides

En s'appuyant sur les études de *V. Chandramouli et al* [81] et *S. Anthonysamy et al* [79, 82] et centrées sur la synthèse par combustion en solution d'oxydes mixtes uranium-thorium, il est possible d'étudier l'impact de la chimie redox de l'uranium sur la formation de solutions solides d'oxydes mixtes $U_xTh_{1-x}O_2$ par SCS.

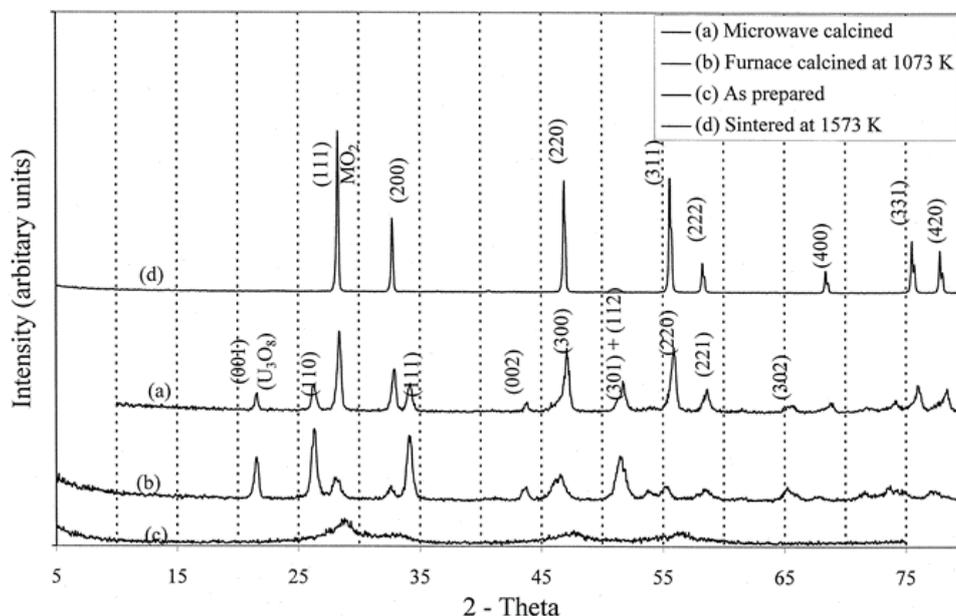


Figure 24 : Evolution de la structure cristalline d'un oxyde mixte $U_{0,8}Th_{0,2}O_2$ lors des différentes étapes de la conversion par SCS avec le PVA à différentes températures [81]

V. Chandramouli et al [81] (Figure 24) a étudié la conversion d'un mélange nitrate d'uranyle et nitrate de thorium par dénitrification thermique en four à micro-ondes assistée par du PVA. Dans ses travaux, celui-ci a montré que la proportion d'uranium formant l'oxyde U_3O_8 durant la synthèse est élevée (Figure 24 b et d), notamment après calcination. Ici, l'étape de calcination sous air est nécessaire pour obtenir un produit final de meilleure cristallinité, et a été suivie d'une étape de réduction par calcination sous atmosphère réductrice pour former une solution solide $(U-Th)O_2$ par réduction de l'uranium VI en uranium IV (Figure 24 a et c). Ces résultats sont intéressants car ils montrent que la formation de solutions solides est possible si l'uranium est au degré d'oxydation IV. La formation de

l'U(IV) est indispensable à la formation d'une solution solide, ce qui implique souvent une étape de réduction par traitement thermique sous atmosphère réductrice de l'oxyde d'uranium obtenu après conversion. Comme vu précédemment, dans le cas de la SCS, l'oxyde d'uranium (IV) peut être formé directement lors de la conversion selon les paramètres de la réaction (richesse, combustible différent, ...). D'autres publications présentent des résultats obtenus à partir de l'acide citrique (Figure 25).

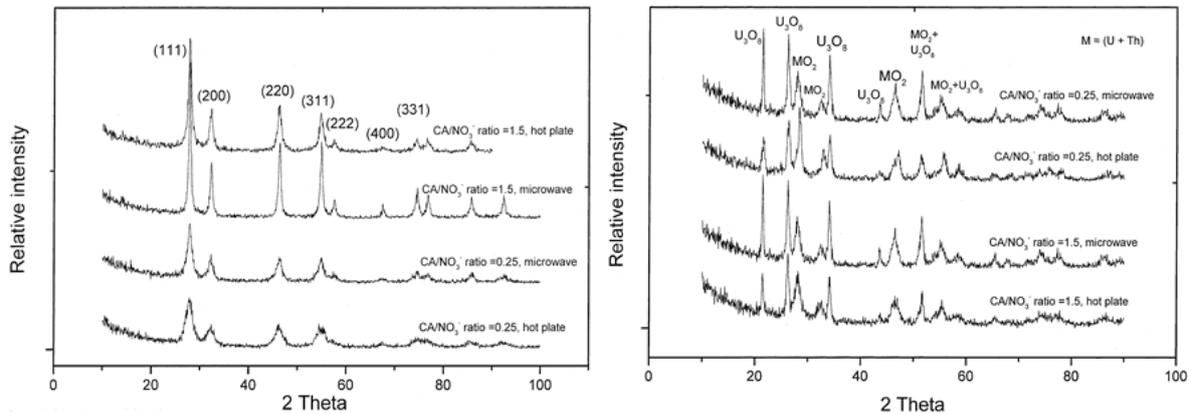


Figure 25 : Evolution de la structure cristalline d'un oxyde mixte uranium-thorium avec $U/(U+Th)=0,3$ (à gauche) et $U/(U+Th)=0,75$ (à droite) en fonction du ratio acide citrique/nitrate et des procédés de traitement thermique employés [79]

S. Anthony *et al* [79] (Figure 25) a présenté les structures cristallines d'oxydes mixtes U-Th (simulant classique pour les oxydes mixtes U-Pu) synthétisés par réaction SCS et influencés par différents paramètres. Les diffractogrammes montrent que :

- Il y a formation de l'oxyde mixte pour chaque mélange de ratio $U/(U+Th) = 0,3$, ce qui s'explique par un effet stabilisant du thorium sur l'uranium (IV). Avec un ratio $U/(U+Th) = 0,75$, les diffractogrammes montrent la formation de U_3O_8 systématique.
- Le ratio acide citrique/nitrate montre un effet de la quantité de combustible sur le produit final. Dans le cas du mélange $U/(U+Th) = 0,75$ de ratio acide citrique/nitrate = 0,25 en plaque chauffante, l'oxyde mixte est majoritaire dans le produit final.

La formation d'un oxyde mixte contenant de l'uranium IV est optimale lorsque le thorium est majoritaire dans le mélange. Mais, il semble qu'il est possible d'améliorer la réduction de l'uranium VI en modifiant la richesse du mélange.

Dans ses publications, R. Venkata Krishnan *et al* [72, 83, 84] a étudié l'effet de l'incorporation d'un lanthanide sur la structure cristalline d'un oxyde mixte d'uranium et de lanthanide (Figure 26). Ici, la combustion est effectuée en plaque chauffante à 300 °C d'une solution de nitrates d'uranyle et de lanthanide après ajout d'acide citrique (ratio Combustible/Nitrate = 1), et la poudre finale a été calcinée sous atmosphère réductrice.

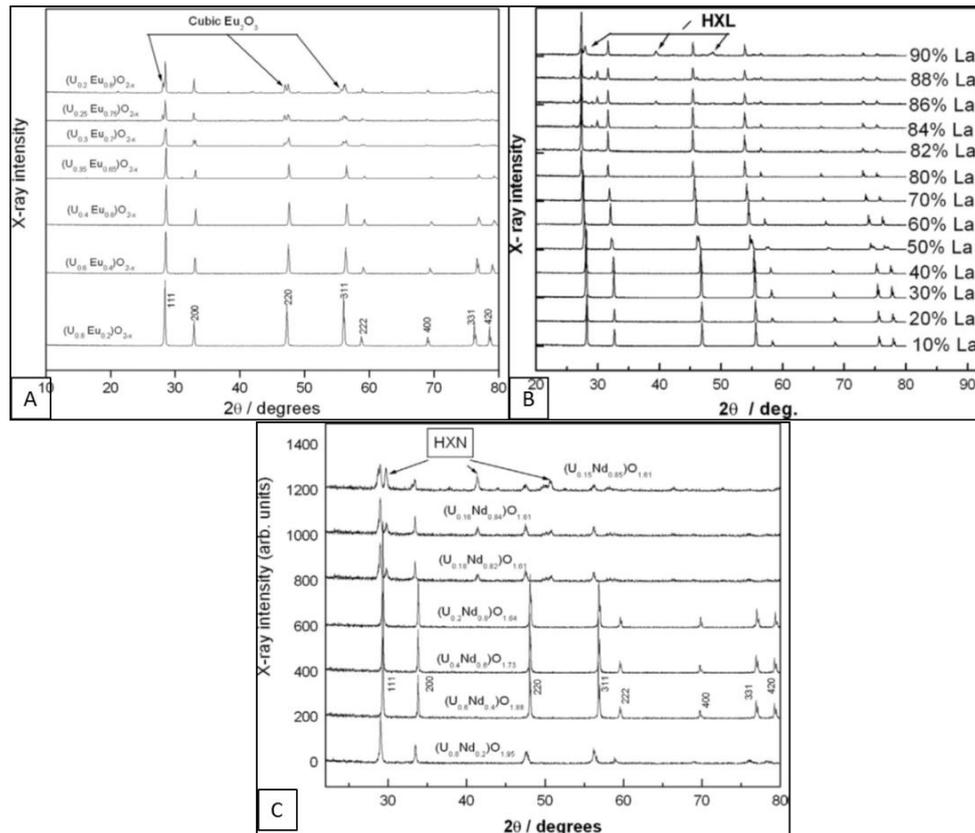


Figure 26 : Diffractogrammes d'oxydes mixtes (A) uranium-europium [72], (B) uranium-lanthane [84], et (C) uranium-néodyme [83] synthétisés par réaction SCS

Les diffractogrammes des oxydes mixtes synthétisés montrent que la dispersion des précurseurs métalliques en solution permet de synthétiser des solutions solides uranium-lanthanide par combustion en solution. Dans le cas présent, on constate que l'élément en présence majoritaire va influencer la structure cristalline de l'oxyde final, ce qui a également été observé avec les oxydes mixtes U-Th. De plus, on observe la formation de l'oxyde d'uranium IV UO_2 après SCS pour les différents oxydes, ce qui montre que la réaction SCS avec l'acide citrique permet la réduction de l'uranium.

2.3. Cas particulier des oxydes mixtes U-Ce

Le cérium est généralement utilisé comme simulant du plutonium car ces deux éléments ont une chimie redox qui présente des similitudes (éléments existants aux degrés d'oxydation III et IV). Différentes études portant sur la synthèse d'oxydes mixtes ont été menées par A. Jain *et al* [85] (Figure 27) et D. Maji *et al* [80] (Figure 28).

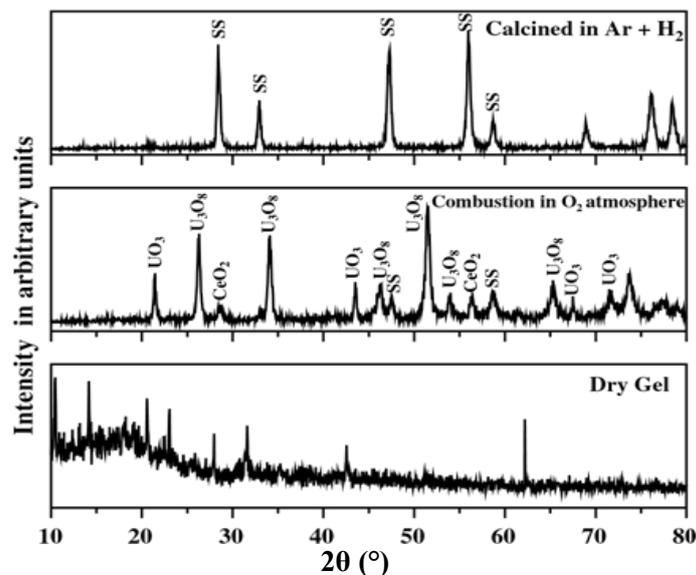


Figure 27 : Diffractogramme de produits de synthèse par SCS avec l'acide citrique d'un oxyde mixte $U_{0,72}Ce_{0,28}O_2$ avant et après calcination sous Ar/H_2 [85]

La synthèse d'une solution solide $(U-Ce)O_2$ effectuée par *A. Jain et al* [85] aboutit à la formation de plusieurs phases cristallines pour lesquelles l'uranium est toujours au degré d'oxydation VI, ce qui rend nécessaire une calcination sous atmosphère réductrice pour réduire l' $U(VI)$ en $U(IV)$. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus avec les oxydes $U-Th$ par *V. Chandramouli et al* (Figure 24) [81], qui a montré la formation de la phase U_3O_8 dans le produit obtenu après ignition du mélange contenant les deux nitrates métalliques. La formation d'un oxyde mixte implique une étape de calcination sous atmosphère réductrice, mais d'autres études viennent nuancer ces résultats.

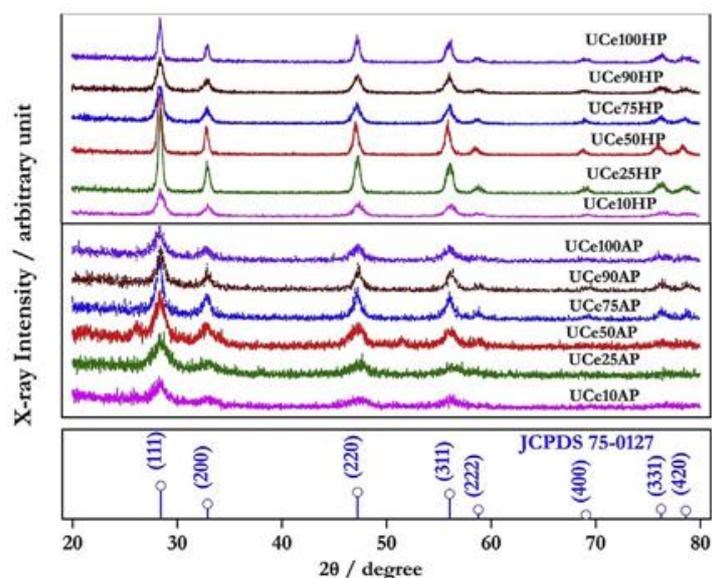


Figure 28 : Diffractogramme des oxydes mixtes $U_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ synthétisés par SCS en fonction de la richesse après combustion (AP) et après calcination sous H_2 (HP) [80]

Les travaux de *D. Maji et al* [80] ont consisté à obtenir directement une solution solide après combustion d'un mélange constitué de nitrates d'uranyle et de cérium (III) et d'acide citrique. Ici, il y a eu une oxydation du cérium (passant de III à IV), et une réduction de l'uranium (passant de VI à IV) durant la synthèse. Par la suite, une calcination a été effectuée à 700 °C sous atmosphère réductrice pour améliorer la cristallinité du produit final et éviter l'oxydation de l'uranium. Contrairement aux résultats obtenus par *A. Jain et al*, *D. Maji et al* ont montré qu'il était possible de synthétiser un oxyde mixte U,Ce par réaction SCS avec l'acide citrique. Ces différences de résultats peuvent s'expliquer par la quantité d'uranium présente dans l'oxyde mixte ($U/(U+Ce) = 0,72$ pour *A. Jain* et $U/(U+Ce) = 0,5$ pour *D. Maji et al*) et qui, comme montré précédemment par *S. Anthonysamy et al* (Figure 25), influence la formation de l'oxyde mixte. Dans le cas de l'étude de *A. Jain et al*, l'uranium est majoritaire et la quantité de combustible utilisée (ratio acide citrique/nitrate = 1) ne semble pas suffisante pour réduire tout l' $U(VI)$ en $U(IV)$.

Pour sa part, *G. Peter Soldani* [17] a effectué la synthèse de solutions solides $(U,Ce)O_2$ par SCS en ajustant la quantité de glycine au ratio $U/(U+Ce)$ avec une richesse de 1,7 pour l'uranium et de 0,54 pour le cérium.

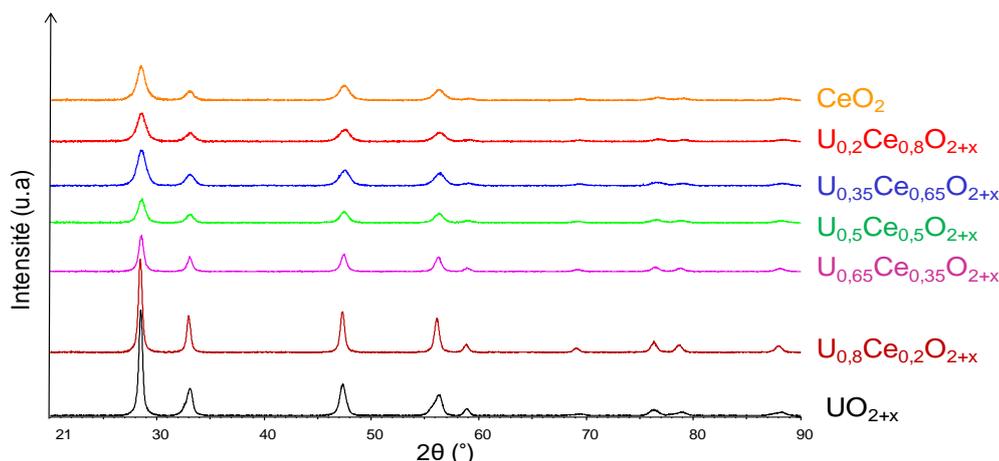


Figure 29 : Diffractogrammes des oxydes mixtes (U,Ce)O₂ obtenus par synthèse par SCS par G. Peter Soldani [17]

Ces résultats montrent que la réaction SCS à partir de la glycine permet la synthèse d'un oxyde mixte (U,Ce)O₂. De plus, en ajustant la quantité de combustible à la composition du mélange réactionnel, il est possible d'obtenir directement l'oxyde mixte quel que soit par le ratio U/(U+Ce) du mélange. Ainsi, la glycine et l'acide citrique sont deux combustibles applicables à la conversion d'un mélange de nitrates d'actinides en oxyde mixte.

3. Conclusion

En conclusion, on a pu établir un bilan global des connaissances actuelles sur la synthèse par combustion en solution d'oxydes métalliques. Les divers résultats présentés en partie I et II, et issus des études traitant des effets des paramètres de la réaction sur le produit final, montrent que :

- L'acidité de la solution initiale va influencer les interactions entre réactifs et va aussi modifier la réaction SCS. Dans le cas où l'acide nitrique (également utilisé pour la dissolution du combustible nucléaire usé) est utilisé pour la dissolution des réactifs, il y aura un excès de nitrates susceptible de modifier la réaction ;
- Le combustible va influencer la réaction de combustion du mélange, car il sert d'agent réducteur réagissant avec le nitrate métallique à convertir (agent oxydant). En influençant la composition du complexe métal-combustible et l'ignition, le combustible influencera également la morphologie et la composition du produit final.
- Les combustibles les plus souvent employés pour étudier la combustion en solution sont l'urée (premier combustible utilisé), la glycine (bonne réactivité durant la combustion), et l'acide citrique (complexe fortement influencé par l'acidité).
- Et, que la richesse est un paramètre clé de la réaction, car ce paramètre va modifier la combustion et le produit final de la réaction. On a pu constater qu'en conditions non-

stœchiométriques, le réactif en excès va avoir un impact majeur sur la réaction SCS. De ce fait, comprendre par quels mécanismes réactionnels la richesse va influencer la combustion est nécessaire pour pouvoir mettre en place un procédé efficace de conversion par combustion en solution.

Les résultats des publications traitant de la conversion par combustion en solution sur les nitrates d'actinides ont été regroupés dans la partie III, et ont permis de parvenir aux conclusions suivantes :

- Dans le cas de réactions visant à convertir un nitrate d'actinide en oxyde par SCS, il sera nécessaire de tenir compte de l'influence de la chimie redox d'éléments tels que l'uranium et le plutonium. Ces éléments vont réagir avec le combustible ou les nitrates lors de l'ignition, ce qui va impacter la décomposition des réactifs, et donc la morphologie et la composition chimique du produit final.
- La chimie redox de l'actinide sera influencée par des paramètres liés à la composition du mélange (combustible et richesse), mais aussi par des paramètres dépendant du procédé adopté (vitesse de montée en température, atmosphère, et autres). Il est donc nécessaire de comprendre l'effet de chacun de ces paramètres sur la réaction et sur le produit final.
- Les réactions SCS permettent la synthèse de solutions solides par voie directe, ce qui implique de connaître l'effet de chacun des paramètres de la réaction sur chaque composant du mélange.

On constate que la majorité des résultats traitent de l'influence de paramètres propres au mélange initial (combustible, richesse) sur l'oxyde final. En effet, il y a peu de résultats montrant l'influence de ces mêmes paramètres sur les différentes étapes de la réaction telles que la formation du gel ou l'ignition. De plus, la plupart de ces réactions ont été effectuées sans contrôle du traitement thermique (rampe de montée en température, présence d'un traitement à température constante, ...), or ce paramètre pourrait permettre d'influencer la réaction. Enfin, la majorité des publications étant centrées sur les métaux de transition ou sur les lanthanides, il existe peu de résultats montrant l'influence de chacun des paramètres d'une réaction de conversion de nitrates d'actinides en oxydes. Ces différents aspects du procédé seront donc étudiés durant la thèse, afin d'aboutir à un procédé de conversion des nitrates d'uranyle et de plutonium en oxyde mixte (U-Pu), dont les effets de chacun paramètres évoqués précédemment seront connus et compris, afin d'obtenir un combustible MOX dont les propriétés seront contrôlées.

Chapitre 2 : Etude de la réaction SCS appliquée à un simulant

1. Essais préliminaires

1.1. Choix du procédé : plaque chauffante ou four

Deux méthodes de chauffage ont été envisagées pour réaliser la réaction SCS. La première consiste à chauffer localement le mélange réactionnel et conduit à l'ignition ponctuelle du mélange qui se propage via l'apparition d'un front réactionnel de combustion (voir Chapitre 1 : 1.2.1). La seconde consiste à chauffer de façon homogène le mélange réactionnel et conduit à une réaction globale dans tout le volume. [18]

Des essais préliminaires ont été réalisés en plaçant le mélange de réactifs dans un bécher chauffé sur une plaque chauffante (chauffage localisé), ou dans une nacelle en alumine chauffée en four (chauffage en volume). Le mélange Gd/glycine $\phi=1$ a été utilisé car des travaux antérieurs (stage A. *Sonzogni* [86]) ont montré sa forte réactivité. Dans les deux cas, on observe l'ignition du mélange avec formation d'une poudre blanche pour une température avoisinant les 220 °C. Dans le cas de la synthèse en plaque, le gel a été étalé sur la surface du bécher, et l'ignition a débuté en un point avant de se propager à l'ensemble du mélange. Dans le cas de la synthèse en four, l'ignition a été instantanée et s'est effectuée sur l'ensemble du mélange. Les poudres obtenues en plaque chauffante et en four ont été analysées en DRX (Figure 30), par la méthode BET, et mesure de la T_c .

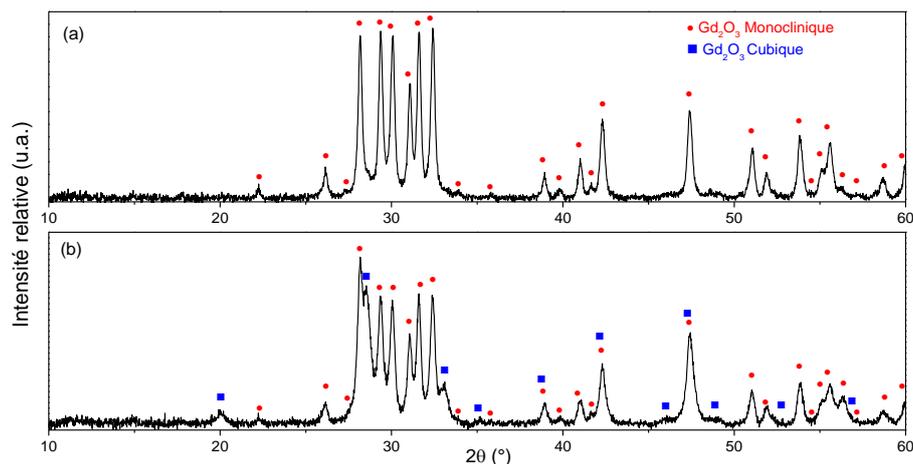


Figure 30 : Diffractogramme des poudres obtenues après chauffage du mélange nitrate de Gd/glycine de richesse $\phi=1$ en (a) four tubulaire ou en (b) plaque chauffante à 220 °C (Gd₂O₃ Monoclinique JCPDS n° 043-1015 (C) ; Gd₂O₃ Cubique JCPDS n° 043-1014 (C))

Les diffractogrammes présentés Figure 30 montrent une différence de structures cristallines entre les poudres. L'oxyde de gadolinium monoclinique est obtenu lors de la synthèse en four, et un mélange des phases cubique et monoclinique est obtenu lors de la synthèse en plaque. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que la température atteinte par la flamme lors de la combustion en plaque chauffante est plus basse ou hétérogène au sein de la poudre par dissipation de l'énergie du fait d'un chauffage localisé, d'une dispersion de la matière, et d'une géométrie peu favorable. La température de flamme serait inférieure à la température de transition de la structure cubique vers une structure monoclinique qui se situe vers 1200 °C pour l'oxyde de gadolinium.

Les surfaces spécifiques sont comparables entre les deux produits : 9,8 m².g⁻¹ en four, 8,6 m².g⁻¹ sur plaque, alors que les teneurs en carbone montrent que la décomposition du combustible est meilleure lors de la synthèse en four (T_C=0,1 %mass en four et T_C=0,8 %mass en plaque).

A la vue de ces résultats nous avons choisi le chauffage par four tubulaire dans la suite de cette étude. Ce mode de chauffage permet un éventuel contrôle de l'atmosphère de synthèse qui n'a pas été mis en œuvre dans mes travaux et un contrôle de la rampe de montée en température.

1.2. Choix du mélange des réactifs

Pour cela, les synthèses ont été effectuées en four tubulaire avec des mélanges nitrate de lanthanide + combustible $\phi=1$ (réaction stœchiométrique) afin de déterminer le lanthanide et le combustible les plus adaptés pour cette étude (Tableau 4). Quatre nitrates de lanthanide ont été testés : Nd(NO₃)₃, 6H₂O ; Eu(NO₃)₃, 5H₂O ; Gd(NO₃)₃, 6H₂O ; Ce(NO₃)₃, 6H₂O. Plusieurs combustibles ont été comparés afin d'évaluer l'influence de différentes fonctions chimiques sur la complexation avec le nitrate métallique et *in fine* la réactivité de la réaction SCS :

- l'urée, qui possède deux groupements amine [87-89] ;
- la glycine, qui possède un groupement acide carboxylique et un groupement amine [90-92] ;
- la β -alanine, similaire à la glycine, mais possédant une chaîne carbonée plus longue [93, 94] ;
- et l'acide citrique, qui possède trois groupements acide carboxylique, une quantité élevée de carbone, et qui est un complexant connu pour les ions en solution [25, 95].

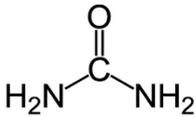
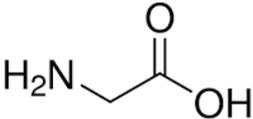
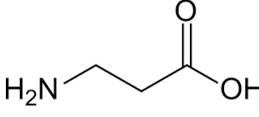
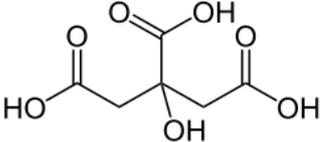
<u>Urée</u>	<u>Glycine</u>	<u>β-Alanine</u>	<u>Acide Citrique</u>
			
M _M = 62 g/mol	M _M = 75 g/mol	M _M = 91 g/mol	M _M = 192 g/mol

Tableau 4 : Illustration des combustibles étudiés

Combustible	Nitrate métallique	Structure cristalline de l'oxyde obtenu	Température d'ignition
Urée	Nd	NdONO ₃	Absence d'ignition
	Eu	EuONO ₃	Absence d'ignition
	Gd	GdONO ₃	Absence d'ignition
	Ce	CeO ₂ Cubique	265 °C
Glycine	Nd	Amorphe Ou Nd ₂ O ₃ Hexagonal	225 °C
	Eu	Amorphe Ou Eu ₂ O ₃ Monoclinique	230 °C
	Gd	Amorphe Ou Gd ₂ O ₃ Monoclinique	230 °C
	Ce	CeO ₂ Cubique	265 °C
β-alanine	Nd	Amorphe Ou Nd ₂ O ₃ Hexagonal	225 °C
	Eu	Amorphe Ou Eu ₂ O ₃ Monoclinique	230 °C
	Gd	Amorphe Ou Gd ₂ O ₃ Monoclinique	230 °C
	Ce	CeO ₂ Cubique	265 °C
Acide citrique	Nd	Nd ₂ O ₃ Hexagonal *	185 °C
	Eu	Oxyde Eu ₂ O ₃ Cubique *	185 °C
	Gd	Oxyde Gd ₂ O ₃ Cubique *	185 °C
	Ce	Oxyde CeO ₂ Cubique *	265 °C

Tableau 5 : Structure cristalline des oxydes obtenus par réaction SCS de différents mélanges : effet du combustible et du nitrate de lanthanide. Essais réalisés en four tubulaire de 25 à 300 °C à $\dot{T} = 1, 5$, ou 10 °C.min⁻¹. (*) Structure obtenue après post-traitement 550 °C

Concernant les résultats obtenus avec les différents combustibles (Tableau 5), on observe que :

- L'urée réagit faiblement avec les nitrates de lanthanide (sauf dans le cas particulier du cérium) pour former un oxynitrate (Figure 34) contrairement aux autres combustibles qui conduisent à la formation d'un oxyde après ignition du mélange. Les analyses ATG (Figure 31) ne mettent pas en évidence d'ignition pour ce combustible (Perte de masse continue et absence de pic exothermique).
- La glycine et l'alanine conduisent à des résultats comparables, ce qui était prévisible compte tenu de leur composition voisine (Tableau 4). Les analyses ATG-ATD n'ont pas été réalisées pour ces combustibles du fait d'un gonflement trop important incompatible avec cette mesure. De plus, on a pu constater la formation d'un composé amorphe en DRX lorsque les mélanges contenant de la glycine ou de l'alanine étaient chauffés à $\dot{T} = 1$ °C.min⁻¹, ce qui n'a pas été observé avec les autres combustibles et fera donc l'objet d'une étude plus poussée (paragraphe 2.3).
- Quel que soit le lanthanide trivalent utilisé, l'acide citrique conduit à la formation d'oxydes de faible cristallinité, nécessitant un post-traitement à 550 °C pour déterminer la structure de l'oxyde obtenu (Figure 32 ; Figure 34). Aucune différence significative entre les lanthanides n'a été observé lors des analyses ATG, un phénomène exothermique correspondant à l'ignition est présent et est suivi d'une faible perte de masse entre 300 et 550 °C.
- Enfin, la conversion du nitrate de cérium présente un schéma particulier. L'oxyde de cérium (CeO₂) se forme systématiquement après ignition (Figure 33). Cette réaction survient à des

températures d'ignition plus élevées que celles observées pour les autres mélanges (Tableau 5), ce qui est lié à l'oxydation du cérium qui est exothermique et se produit à des températures voisines de 260 °C. De ce fait, le cérium n'a pas été conservé pour une étude de la réaction et on lui a préféré des lanthanides dont la valence est stable et n'affecte pas la réaction.

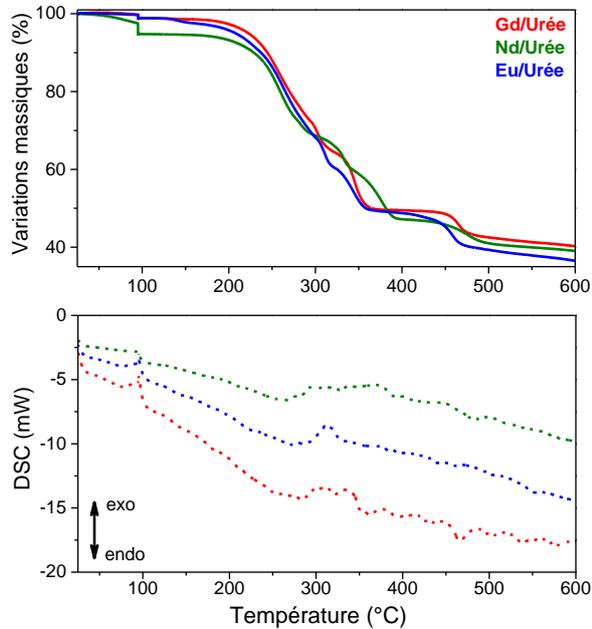


Figure 31 : Courbes ATG/DSC de 25 à 600 °C à 10 °C.min⁻¹ (palier 30 minutes à 95 °C) de gels nitrate de lanthanide/urée

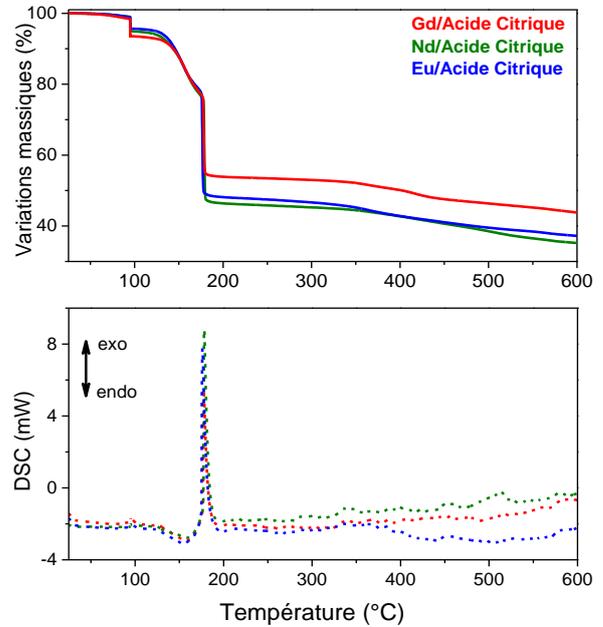


Figure 32 : Courbes ATG/DSC de 25 à 600 °C à 10 °C.min⁻¹ de gels nitrate de lanthanide/acide citrique

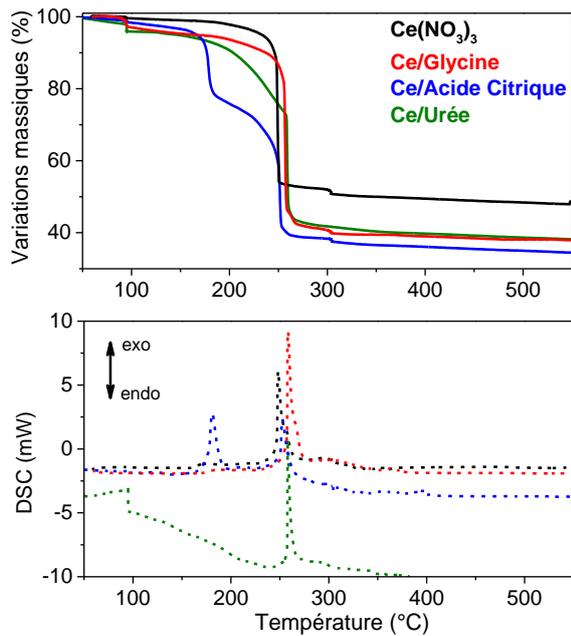


Figure 33 : Courbes ATG/DSC de 25 à 550 °C à 10 °C.min⁻¹ (palier 30 minutes à 95 °C) de gels nitrate de cérium/combustible

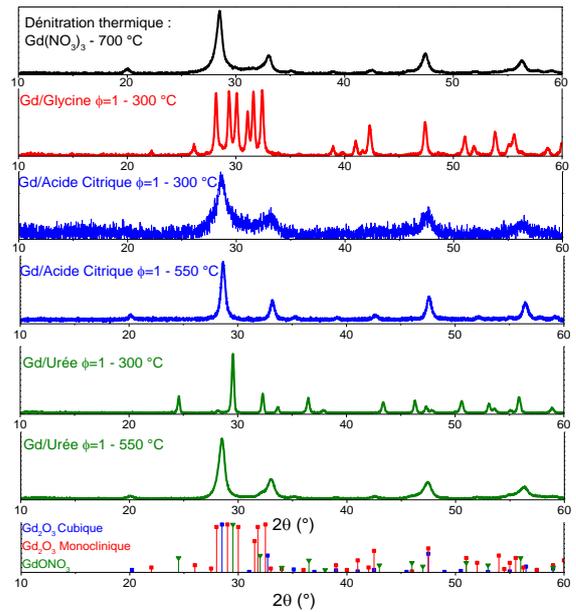


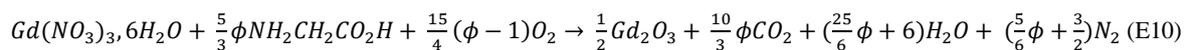
Figure 34 : Diffractogramme des poudres obtenues après dénitruration thermique du nitrate de gadolinium à 700 °C et des réactions SCS en four tubulaire à 300 et 550 °C des systèmes Gd/glycine, Gd/acide citrique, et Gd/urée de richesse $\phi=1$

Hormis les essais réalisés avec le cérium, quel que soit le lanthanide trivalent utilisé, la réaction de conversion des différents nitrates de lanthanides présente des similitudes : température d'ignition et oxyde formés. En conséquence, l'étude plus complète de la réaction de conversion par SCS présentée dans les paragraphes qui suivent sera développée en utilisant le nitrate de gadolinium sur les systèmes : Gd/glycine, Gd/acide citrique, et Gd/urée.

2. Mélange Gd/glycine

2.1. Introduction

Plusieurs travaux ont déjà été effectués sur la réaction de conversion par SCS de nitrates de lanthanides en oxyde. Selon ces articles [10], la réaction SCS du mélange nitrate de gadolinium/glycine est la suivante :



Cette équation utilise le paramètre « richesse » ϕ (définie Chapitre 1 : 1.5) qui traduit un écart à la stœchiométrie et qui est un paramètre souvent étudié dans les différents systèmes car aisément

modifiable. Bien que des vapeurs nitreuses (fumées rousses) aient pu être observées lors des essais expérimentaux, cette équation ne les prend pas en considération (ce point sera discuté au paragraphe 2.3.3). La mise en œuvre de la réaction nécessite le mélange du nitrate et de la glycine en milieu aqueux. Ce mélange est ensuite chauffé, conduisant à la formation d'un gel par déshydratation, puis à la formation d'un oxyde après ignition.

Dans les paragraphes qui suivent nous étudierons successivement ces différentes étapes :

- La formation du gel et la complexation du nitrate de gadolinium par la glycine,
- L'influence des paramètres « procédé » tels que la richesse ϕ et la vitesse de montée en température (notée \dot{T}) sur la réaction.

2.2. Interactions entre les réactifs en solution et dans le gel

Des analyses SAXS ont été réalisées pour étudier une éventuelle agrégation des réactifs, les spectroscopies IR et UV ont été utilisées pour identifier la complexation entre le nitrate de gadolinium et la glycine.

2.2.1. Analyse SAXS – Formation d'agrégats

Les analyse SAXS ont été effectuées avant et après chauffage 72 heures à 60 °C (température limite pour la réalisation des analyses SAXS) des échantillons placés dans un capillaire (diamètre 1mm). Un capillaire vide a également été mesuré pour soustraire le signal du capillaire, et un blanc (polyéthylène) a été enregistré avant analyse (Figure 35).

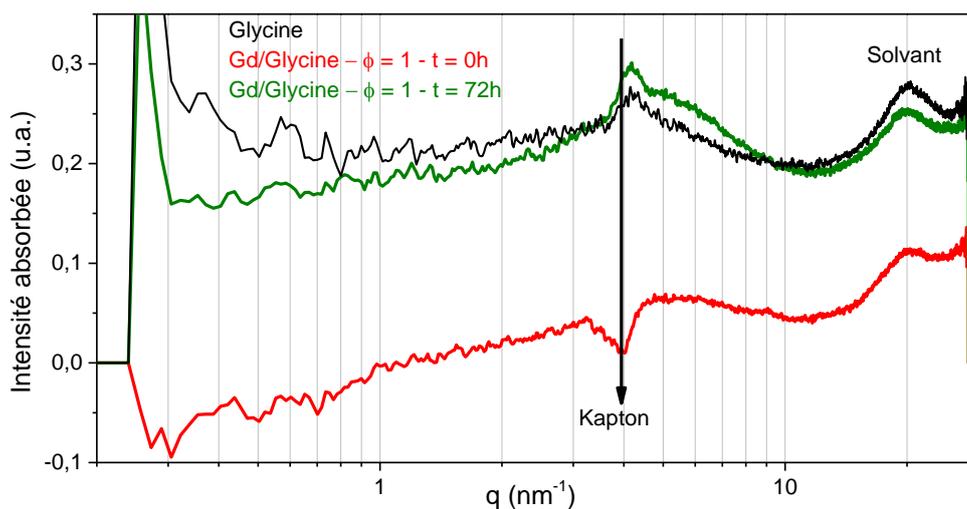


Figure 35 : Analyse SAXS de la glycine et du mélange Gd/glycine avant et après chauffage de 72 heures à 60 °C

Les résultats ne montrent aucune différence notable entre la glycine seule et le mélange. Le pic observé à $q = 4 \text{ nm}^{-1}$ est associé au Kapton (fenêtre du porte échantillon) et celui observé à 20 nm^{-1} est lié au solvant. Aucun autre pic ou changement particulier n'a pu être observé ce qui montre qu'il n'y a pas d'agrégats ou de micelles formées lors de la préparation et du chauffage jusqu'à 60 °C. Toutefois, on peut observer une augmentation de l'intensité absorbée par le mélange Gd/glycine avant et après chauffage due à une augmentation de la concentration du mélange par évaporation du solvant. En conclusion, même si les réactifs interagissent dans le mélange, ceux-ci restent stables en solution et durant un chauffage jusqu'à 60 °C.

2.2.2. Spectroscopies UV-vis et IR – Complexation

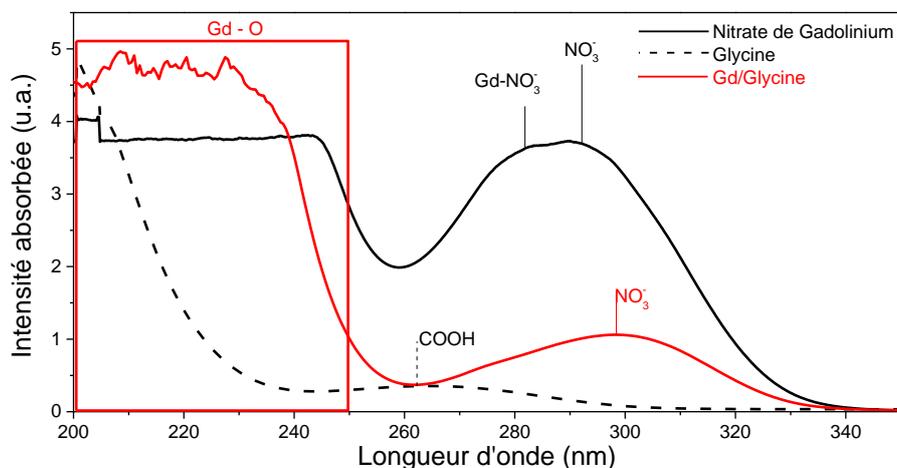


Figure 36 : Spectre UV des réactifs et du mélange pris séparément

Le spectre UV (Figure 36) du nitrate de gadolinium met en évidence un pic entre 260 et 340 nm associé aux nitrates et aux interactions entre le gadolinium et les nitrates, ainsi qu'une bande d'absorbance entre 200 et 240 nm, d'intensité stable qui est due aux liaisons gadolinium – oxygène [96-98]. Le signal associé au carboxylate de la glycine (260 nm) n'est pas significatif. Une forte absorption est observée à 200 nm, qui peut s'expliquer par des interactions entre les molécules de glycine en solution (formation de dimères). Le spectre du mélange Gd/glycine présente des différences notables avec celui des réactifs seuls :

- L'intensité du signal des nitrates est plus faible, sans doute à cause d'une interaction avec la glycine ;
- L'intensité associée à l'interaction Gd-NO₃ disparaît pour les mêmes raisons ;
- L'intensité du signal associé aux liaisons Gd-O entre 200 et 280 nm augmente.

Il est toutefois difficile de déterminer avec quel composé le gadolinium interagit (eau, groupements hydroxydes, glycine, ou autres). Des analyses ont été effectuées en spectroscopie IR-ATR pour étudier les interactions entre gadolinium, nitrates, et gadolinium/glycine lors de la formation du gel (Figure 37). Les vibrations correspondantes ont été identifiées dans les références suivantes [97, 99, 100] (voir Annexe 5.1).

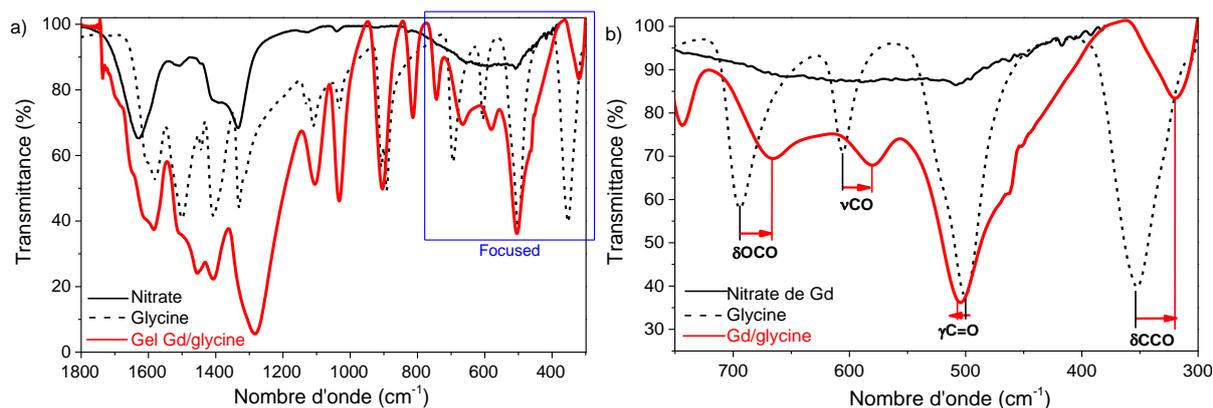


Figure 37 : Spectre IR (a) des réactifs et du gel Gd/glycine (b) avec un zoom sur la zone d'intérêt entre 750 et 300 cm^{-1}

Dans le domaine des nombres d'onde variant entre 1800 et 1000 cm^{-1} , il est difficile d'obtenir des informations car les nitrates et la glycine sont détectés simultanément. Toutefois, aucune modification importante n'est associée à la formation du gel. Dans le domaine des nombres d'onde variant entre 750 et 300 cm^{-1} , des décalages ont été observés sur la position des bandes d'élongation des groupements carboxylates de la glycine, qui sont interprétés comme une modification de l'environnement chimique des carboxylates lors de l'interaction de l'ion gadolinium avec la forme mésomère¹ de la glycine stabilisé au pH=5,5 de la solution initiale (Figure 38).

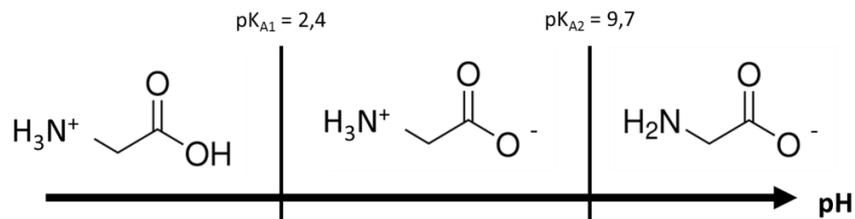


Figure 38 : Effets du pH sur la glycine [101]

2.2.3. Conclusion

Les résultats des analyses effectuées en SAXS et en spectroscopie UV montrent que les nitrates et le gadolinium du précurseur se sont dissociés lors de la préparation du mélange et les analyses effectuées sur le gel en spectroscopie IR montrent qu'il y a une interaction entre l'ion gadolinium et le groupement carboxylate de la glycine. On déduit de ces résultats la formation d'un complexe

¹ Le mésomère en question correspondrait à la forme *zwitterionique* de la glycine, avec un groupement carboxylate chargé négativement et à un groupement amine chargé positivement.

gadolinium-glycine-nitrate dans le gel, qui serait à l'origine de la réaction de combustion qui a été étudiée avec les mélanges Gd/glycine pour différentes rampes \dot{T} et richesses ϕ .

2.3. Transformation du mélange Gd/glycine

2.3.1. Système référent Gd/glycine $\phi=1$ et $\dot{T}=10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Des analyses ont été effectuées en ATG/ATD sur le gel Gd/glycine. Lors des essais préliminaires, le gonflement et l'ignition du gel n'avaient pas permis d'effectuer des analyses en ATG/DSC. Des essais visant à étudier une éventuelle réaction entre les ions nitrates et la glycine lors du traitement thermique avant ignition ont également été entrepris (voir Annexe 6). Ils permettent de conclure qu'il n'y a pas de réaction entre ces composés.

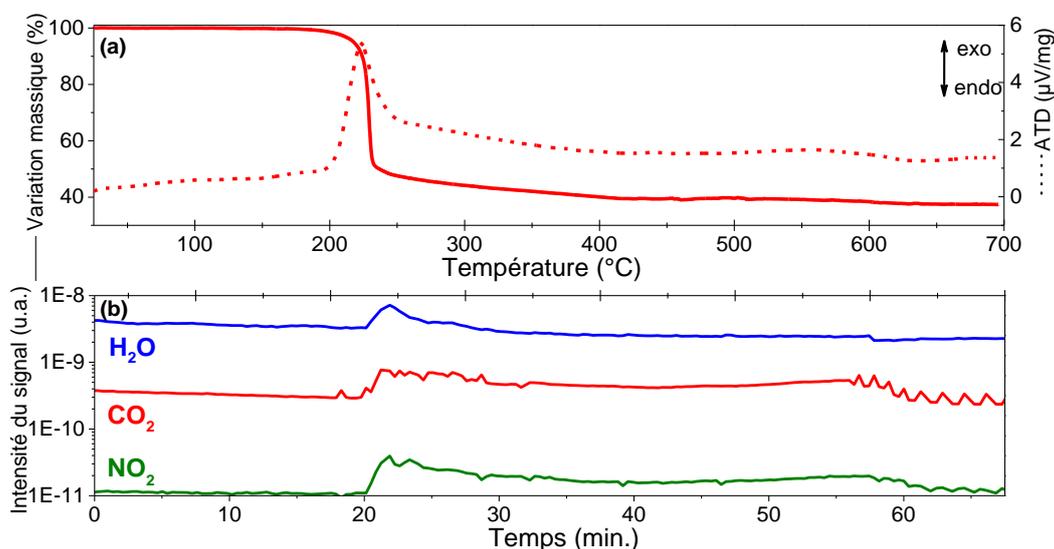


Figure 39 : Courbe ATG-ATD (a) et spectre de masse des gaz H₂O (m/z=18), CO₂ (m/z=44), et NO₂ (m/z=46) produits (b) – Analyses effectuées sur le gel Gd/glycine à $\phi=1$ de 25 à 700 °C à $\dot{T}=10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

La courbe ATG-ATD du mélange Gd/glycine met en évidence une perte de masse d'environ 4% entre 25 et 200 °C associée à une déshydratation résiduelle du mélange, et une perte de masse instantanée de 52% à partir de 225 °C lors de l'ignition du gel (Figure 39a). Les courbes MS montrent un relâchement de gaz H₂O et CO₂ durant l'ignition du gel Gd/glycine en accord avec l'équation bilan de la réaction (E1) (Figure 39b). Le gaz N₂ ayant été utilisé comme gaz vecteur, il n'a pu être détecté. L'émission de NO₂, évoquée précédemment, a été détectée. Toutefois, l'intensité du signal est beaucoup plus faible que celle de CO₂ et H₂O, ce qui indique que ce gaz est issu d'une réaction secondaire et ne remet pas en cause la réaction SCS proposée (paragraphe 2.1). [90, 92]

Alors que l'on supposait une décomposition optimale des réactifs durant l'ignition, il subsiste des résidus de décomposition des précurseurs sous forme de carbone et d'azote qui ont été éliminés entre 300 et 700 °C ($\Delta m/m=5,9\%$). Bien que cet essai mette clairement en évidence une ignition à une température de 225 °C identique à celle observée précédemment (Tableau 5), il n'est pas complètement comparable aux traitements thermiques réalisés en four, pour lesquels on mesure $T_C=0,1$ %mass et $T_N=0,2$ %mass dans la poudre à 300 °C. On suppose que cet écart entre les deux essais peut être attribué à la faible masse de l'échantillon utilisé pour l'analyse ATG, qui peut influencer sur la combustion (2 mg en ATG, et 1 g lors des synthèses).

Dans le paragraphe qui suit, nous allons étudier la réaction lors des essais réalisés dans un four tubulaire afin d'évaluer l'influence de différents paramètres du procédé tels que la rampe \dot{T} ou la richesse ϕ .

2.3.2. Effet de la rampe de montée en température \dot{T}

Comme dit précédemment, la réaction SCS a été effectuée en four tubulaire, ce qui a conduit à une combustion en volume du mélange. Ce dispositif permet un contrôle précis de la rampe de montée en température. Durant les essais préliminaires, ce paramètre a modifié la réaction SCS des différents mélanges nitrate de lanthanide + glycine et les propriétés du produit final (composé amorphe obtenu à $\dot{T}=1$ °C.min⁻¹ ; cf. 1.2).

Les synthèses ont été effectuées avec des mélanges Gd/glycine $\phi=1$ à des rampes différentes ($1 < \dot{T} < 10$ °C.min⁻¹). Lors des synthèses, il a été possible d'observer une ignition des mélanges à $\dot{T} > 3$ °C.min⁻¹ avec formation d'une poudre blanche pulvérulente et une absence d'ignition des mélanges à $\dot{T} < 3$ °C.min⁻¹, qui se caractérisent par la formation d'un composé brun de faible densité formé par gonflement du mélange. Le cas du mélange à $\dot{T}=3$ °C.min⁻¹ est particulièrement intéressant, car les deux produits mentionnés ont été obtenus simultanément après une ignition partielle du mélange. Les poudres obtenues ont été caractérisées en DRX (Figure 40).

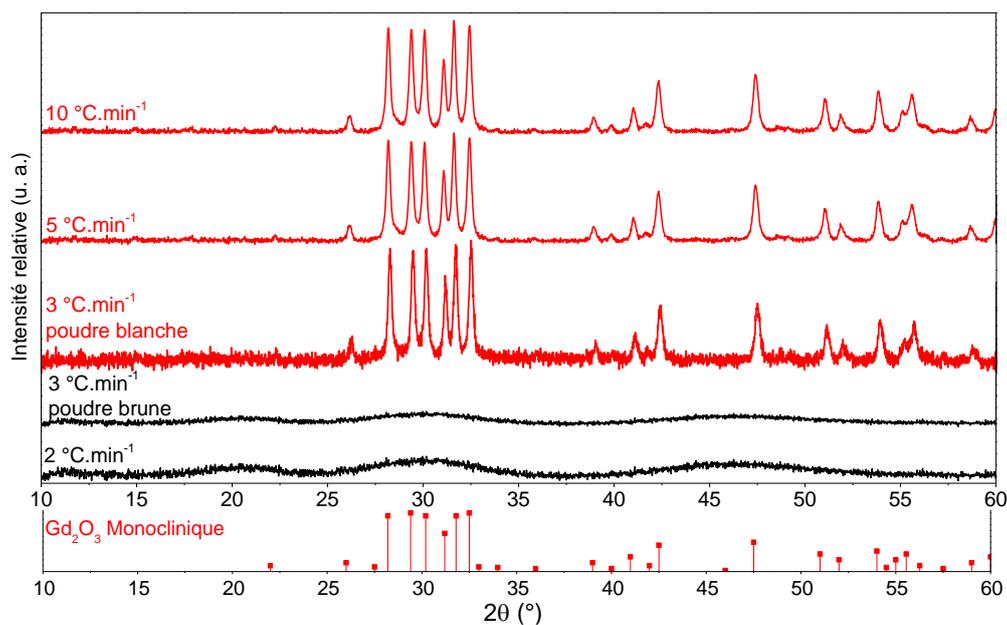


Figure 40 : Diffractogramme des poudres Gd/glycine obtenues à 300 °C en fonction de la rampe (Gd_2O_3 Monoclinique JCPDS n° 043-1015 (C))

Les diffractogrammes des poudres montrent un effet de la rampe \dot{T} sur la structure cristalline du produit final. Pour $\dot{T} = 5$ et 10 °C.min^{-1} , on obtient une poudre composée d'un oxyde de gadolinium de structure monoclinique. *A contrario*, il n'y a pas eu d'ignition du mélange lorsque la réaction a été effectuée à $\dot{T} < 3 \text{ °C.min}^{-1}$, et on obtient un composé amorphe ayant une teneur en carbone élevée ($T_C > 8 \text{ %mass.}$). A $\dot{T} = 3 \text{ °C.min}^{-1}$, le produit est hétérogène, malgré une ignition observée. La poudre blanche obtenue dans la partie supérieure de la nacelle présente la plus faible teneur en carbone ($T_C = 0,5 \text{ %mass.}$) et la poudre brune obtenue dans la partie inférieure de la nacelle est riche en carbone ($T_C = 4,7 \text{ %mass.}$). Donc, l'effet de la rampe sur la structure cristalline semble dépendre de la présence ou de l'absence de l'ignition.

Rampe (°C.min^{-1})	Ratio molaire C/Gd	Ratio molaire N/Gd	$T_C \text{ %mass.}$	$T_N \text{ %mass.}$
1	1,12	0,71	8,6	6,3
2	1,02	0,59	7,8	5,3
3 – poudre brune	0,59	0,16	4,7	1,8
3 – poudre blanche	0,04	0,01	0,4	0,2
5	0,03	0,01	0,3	0,2
10	0,01	0,02	0,1	0,2

Tableau 6 : Ratio molaire et teneur massique en carbone et azote des poudres Gd/glycine à 300 °C en fonction de la rampe \dot{T}

Les résultats reportés dans le Tableau 6 indiquent une décomposition presque totale de la glycine lorsque l'ignition a eu lieu ($\dot{T} > 3 \text{ °C.min}^{-1}$). Les produits de réaction obtenus à $\dot{T} < 3 \text{ °C.min}^{-1}$ contiennent environ 50% du carbone apporté par la glycine et 75% des atomes d'azote. On peut interpréter ces résultats par le fait que les produits de décomposition de la glycine n'ont pas totalement été éliminés, ce qui tend à confirmer l'absence de réaction SCS. Des analyses ont été effectuées par spectroscopie IR sur les poudres pour vérifier cette hypothèse.

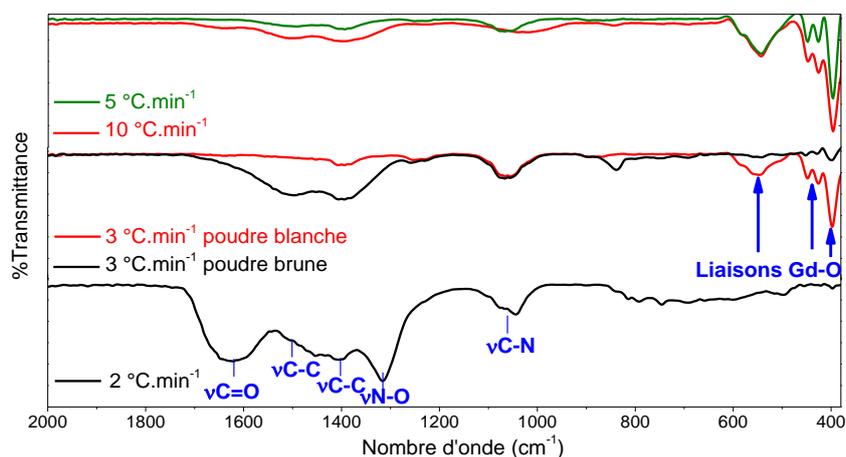


Figure 41 : Spectre IR des poudres Gd/glycine obtenues à 300 °C en fonction de la rampe

Comme lors des analyses carbone et azote, les spectres IR (Figure 41) des poudres montrent un effet de la rampe sur la composition du produit de la réaction. L'analyse IR montre la signature des liaisons gadolinium – oxygène propres aux oxydes de gadolinium cristallin (nombre d'onde inférieure à 700 cm^{-1}) dans les poudres blanches obtenues après ignition ($\dot{T} > 3 \text{ °C.min}^{-1}$). De plus, les bandes de vibration caractéristiques des liaisons organiques ($1800 - 1000 \text{ cm}^{-1}$) sont de faible transmittance, ce qui indique une décomposition complète des réactifs lors de l'ignition. Dans le cas des poudres brunes obtenues à $\dot{T} = 1$ et 2 °C.min^{-1} , il y a une présence majoritaire des liaisons incluant carbone et azote, et une absence de liaison gadolinium-oxygène. Les bandes de vibration observées sont différentes de celles de la glycine utilisée pour la réaction, du fait de la décomposition thermique de la glycine sans réaction avec les nitrates. Enfin, les spectres IR des poudres blanches et brunes à $\dot{T} = 3 \text{ °C.min}^{-1}$ sont identiques à ceux obtenus respectivement à $\dot{T} > 5 \text{ °C.min}^{-1}$ et $\dot{T} < 3 \text{ °C.min}^{-1}$.

Donc, les résultats obtenus en spectroscopie IR et par mesure des T_C et T_N montrent qu'il y a eu formation de produits de décomposition de la glycine en l'absence d'ignition. Dans sa publication, *M. Huang et al* indique que l'acide acétique et les dipeptides se forment à 275 °C lors de la décomposition de la glycine [102]. Par ailleurs, il est envisageable que des oxynitrates de gadolinium puissent être obtenus dans ces conditions, expliquant la teneur élevée en azote du matériau.

Les tailles de cristallites et surfaces spécifiques (S_A) des poudres obtenues sont reportées dans le tableau suivant :

Rampe \dot{T} ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)	Ignition	Structure cristalline	Taille des cristallites calculée en DRX (nm)	Taille des cristallites mesurée en MET (nm)	S_A calculée ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	S_A mesurée en BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
1	Non	Amorphe	X	X	X	0,3
2			X	X	X	0,5
3			X	X	X	0,5
3	Oui	Monoclinique	26,4	40,8	19,8	2,0
5			26,5	42,2	19,1	8,8
10			26,5	44,4	18,2	9,8

Tableau 7 : Taille des cristallites et surface spécifique des poudres Gd/glycine à $\phi=1$ à 300 °C en fonction de la rampe

En influençant l'ignition et la composition du produit final, la rampe modifie également les propriétés morphologiques du matériau final. Dans le cas des produits synthétisés à $\dot{T} < 3 \text{ } ^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, l'inhibition de l'ignition entraîne la formation d'un composé amorphe rendant difficile l'observation de cristallites par MET et la faible S_A mesurée de ces composés est caractéristique de composés agrégés ayant mal réagi. Les valeurs mesurées montrent une faible influence de la rampe \dot{T} sur la taille des cristallites ($40 < d < 45 \text{ nm}$) et un effet beaucoup plus important de la rampe sur la surface spécifique ($0,3 < S_A < 10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). La taille des cristallites mesurée en MET sur les produits des mélanges ayant réagi ($\dot{T} > 3 \text{ } ^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) est légèrement supérieure à celle calculée à partir des diffractogrammes. Toutefois, dans les deux cas, cette taille évolue peu en fonction de \dot{T} , alors que la S_A mesurée augmente en fonction de ce paramètre, ce qui est cohérent avec la réaction vive durant l'ignition observée expérimentalement et avec la formation d'une poudre pulvérulente qui indique une très faible agglomération des cristallites. La S_A calculée donne une valeur proche de $20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ seulement deux fois supérieure à la valeur mesurée. Ce résultat est cohérent avec une faible agglomération des cristallites.

Les poudres obtenues ont été observées en MEB et en MET afin d'étudier leur morphologie.

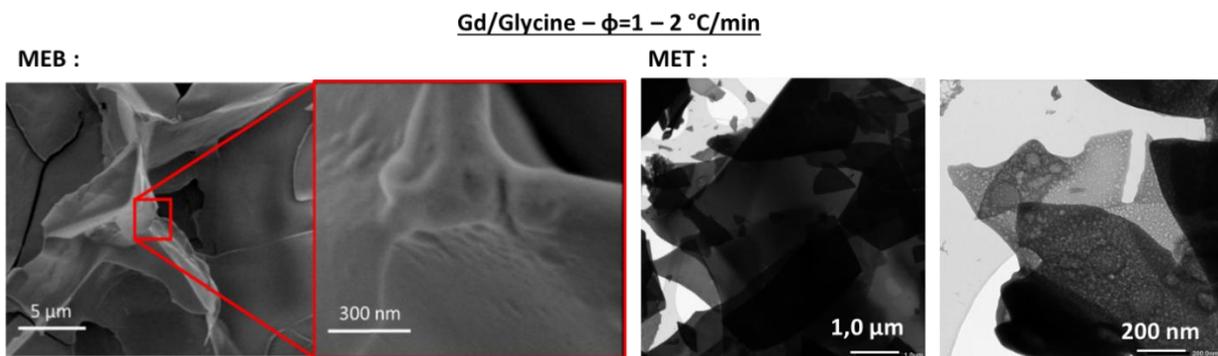


Image 3 : Images MEB et MET des poudres Gd/glycine à $\phi=1$ après traitement à 300 °C à 2 °C.min⁻¹

Comme dit précédemment, on note une absence de nanocristallites dans la poudre synthétisée à $\dot{T} = 1$ et $2 \text{ } ^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, qui présente une surface lisse et homogène coïncidant avec les valeurs de S_A

mesurées. De plus, il a été possible d'observer une dégradation de la poudre sous le faisceau d'électrons en MET durant l'enregistrement de ces images due à la décomposition des produits organiques encore présents.

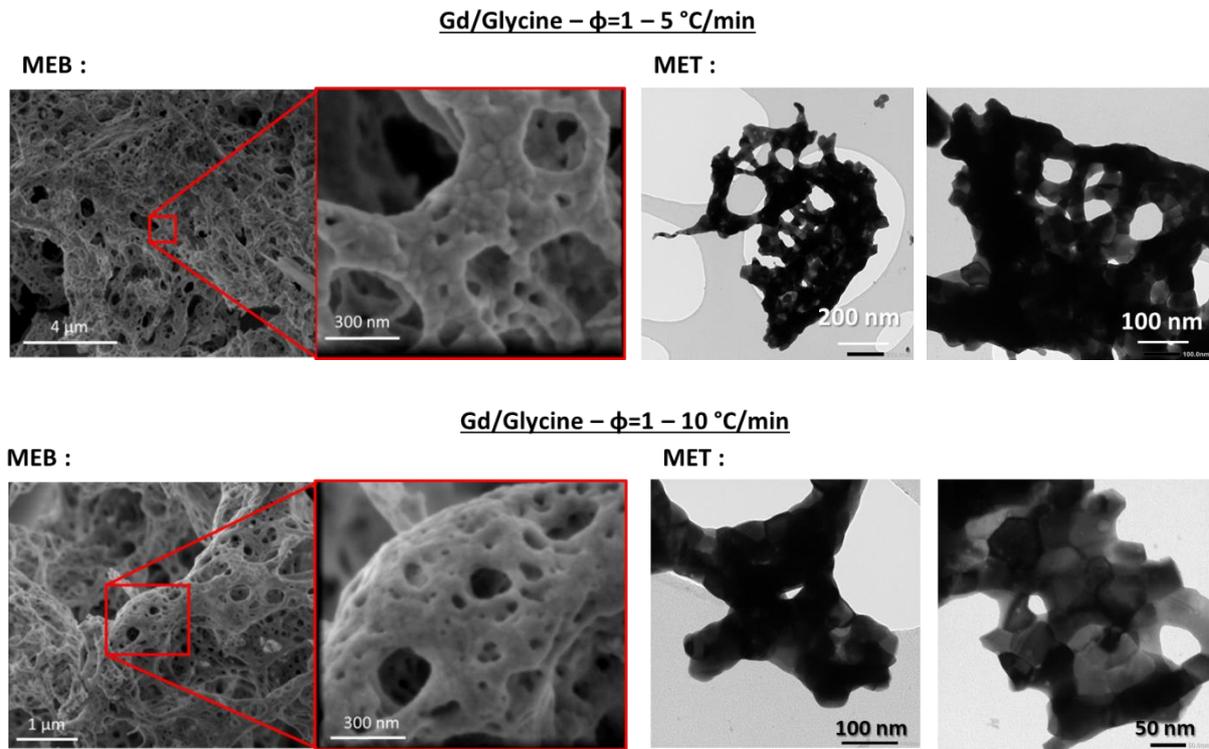
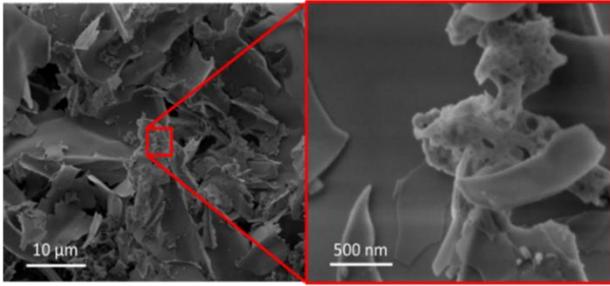


Image 4 : Images MEB et MET des poudres Gd/glycine à $\phi=1$ après traitement à 300 °C à 5 et 10 °C.min⁻¹

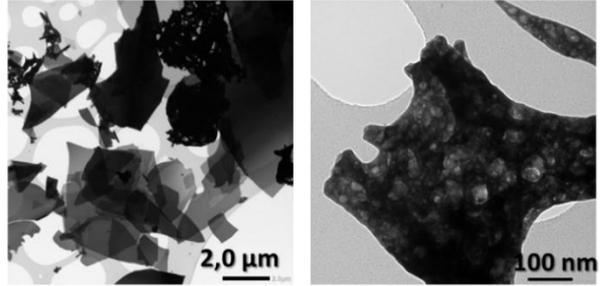
La formation de nanocrystallites accolées les unes aux autres a été observée dans les matériaux élaborés à $\dot{T} = 5$ et 10 °C.min⁻¹. Les images MEB montrent une faible agrégation des cristallites, ce qui est cohérent avec les S_A mesurées puisque la surface des nanocrystallites agrégées n'est pas accessible à la mesure BET. Les images MET montrent que les surfaces des nanocrystallites sont collées les unes aux autres, ce qui explique les écarts entre S_A calculées et S_A mesurées par une difficulté à accéder à ces surfaces lors des analyses BET.

Gd/Glycine – $\phi=1$ – 3°C/min – Amorphe

MEB :

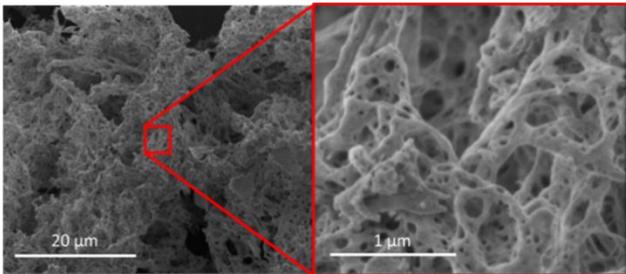


MET :



Gd/Glycine – $\phi=1$ – 3°C/min – Cristallin

MEB :



MET :

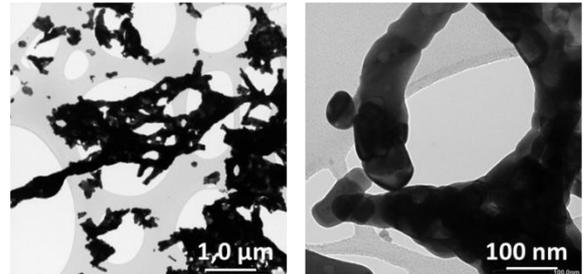


Image 5 : Images MEB et MET des poudres Gd/glycine à $\phi=1$ après traitement à 300 °C à 3 °C.min⁻¹

Les images issues des observations en MEB réalisées sur la poudre brune élaborée à $\dot{T}=3$ °C.min⁻¹ montrent une morphologie similaire à celle de la poudre obtenue à $\dot{T}=1$ °C.min⁻¹. Toutefois la présence de nanocristallites dans la poudre brune a été observée. Ceci a été attribué à des fragments de l'oxyde de gadolinium obtenu après ignition dans la partie du mélange ayant réagi. La poudre blanche présente une morphologie semblable à celle des poudres obtenues à $\dot{T} = 5$ et 10 °C.min⁻¹, ce qui confirme qu'il y a eu conversion des nitrates en oxyde et formation de nanocristallites lors de l'ignition.

L'ensemble des résultats obtenus montre que la réaction de combustion en solution est optimale pour des traitements thermiques avec des rampes de montée en température élevées, et on choisira donc d'utiliser la rampe $\dot{T}=10$ °C.min⁻¹ pour les futures synthèses. Des essais expérimentaux permettant d'expliquer quels mécanismes réactionnels sont à l'origine de ce phénomène seront expliqués ultérieurement (voir chapitre 4).

2.3.3. Effet de la richesse ϕ

L'influence de la richesse ($0,3 < \phi < 2,2$) des mélanges Gd/glycine a été étudiée. De nombreux travaux traitent de ce sujet, et leurs résultats constituent donc une base solide pour nos expériences (voir Chapitre 1 : 1.5) [37, 44, 91, 99, 103, 104].

Durant les synthèses, l'ignition a été observée et l'échantillon se présente sous la forme d'une poudre blanche pulvérulente pour les mélanges à $0,8 \leq \phi \leq 1,7$. Il n'y a pas eu d'ignition pour les mélanges à $\phi = 0,3$ et $0,5$ et formation d'une poudre blanche compacte dans ces cas. De même, il n'y a pas eu d'ignition pour les mélanges $\phi = 2$ et $2,2$, pour lesquels il y a eu formation d'une poudre noire.

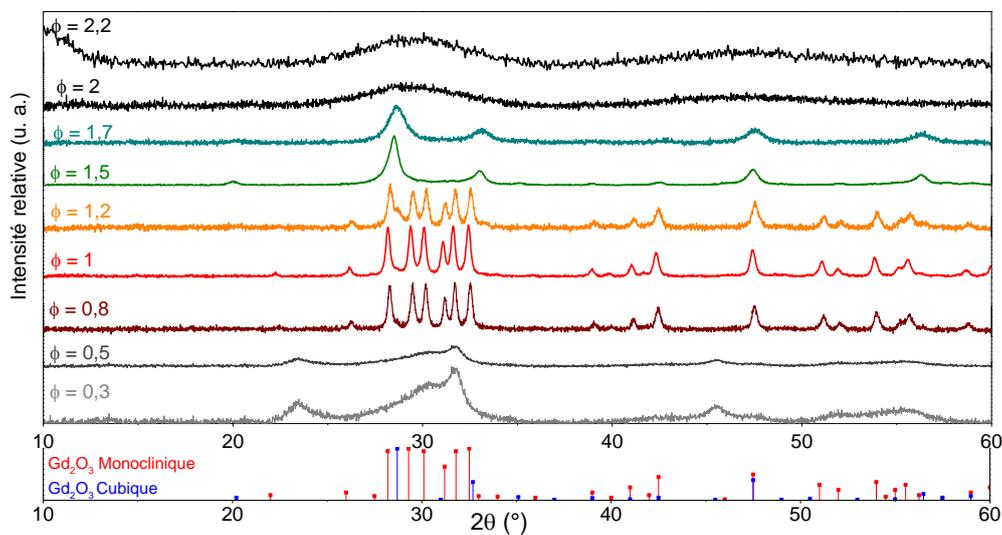


Figure 42 : Diffractogramme des poudres Gd/glycine à 300 °C en fonction de la richesse ϕ du mélange initial (Gd_2O_3 Monoclinique JCPDS n° 043-1015 (C) ; Gd_2O_3 Cubique JCPDS n° 043-1014 (C))

Richesse ϕ	Ratio molaire C/Gd	Ratio molaire N/Gd	T _C (%mass.)	T _N (%mass.)
0,3	0,26	0,26	2,6	3,0
0,5	0,19	0,18	1,8	2,0
0,8	0,06	0,06	0,7	0,8
1,0	0,01	0,02	0,1	0,2
1,2	0,13	0,06	1,1	0,6
1,5	0,19	0,06	1,8	0,6
1,7	0,33	0,16	2,7	1,5
2,0	1,60	0,59	11,3	4,9
2,2	1,53	0,67	12,1	6,2

Tableau 8 : Ratio molaire et teneur massique en carbone et azote des poudres obtenues par réaction SCS à 300 °C de mélanges Gd/glycine en fonction de la richesse

Les diffractogrammes des poudres et les mesures des T_C et T_N mettent en évidence plusieurs changements de structure cristalline des produits obtenus en fonction de ϕ (Figure 42 ; Tableau 8). Pour des richesses intermédiaires $0,8 \leq \phi \leq 1,2$, on constate la formation d'un oxyde de gadolinium de structure monoclinique et la formation d'un oxyde de gadolinium cubique pour des richesses plus élevées (explication proposée au Chapitre 4 : 3). Les T_C et T_N sont minimales à $\phi=1$, et augmentent lorsque les synthèses ont été effectuées avec des mélanges contenant l'un des réactifs en excès. Pour les richesses $0,8 \leq \phi \leq 1,7$, les ratios et teneurs en carbone et azote montrent qu'il y a eu réaction entre le nitrate et la glycine durant l'ignition, favorisant l'élimination des réactifs et la conversion du précurseur en oxyde de gadolinium.

Pour $\phi \leq 0,5$ l'ignition ne s'est pas produite de façon globale, rendant impossible la conversion de la totalité du précurseur, et un composé amorphe a été formé. Les T_C et T_N mesurées à $\phi \leq 0,5$ augmentent alors que l'on a diminué la quantité de glycine dans le mélange. Ces résultats s'expliquent également par l'absence d'ignition du mélange due à un large excès de nitrates. Les T_N mesurées suggèrent une élimination d'environ 85% des nitrates du précurseur et la formation d'un oxynitrate de formule $Gd_4O_5(NO_3)_2$. Il y a donc eu une réaction semblable à la dénitrification thermique car la quantité de combustible et l'absence d'ignition ne permettent pas une conversion complète du précurseur. Ici, l'absence d'ignition résulte du déficit de combustible dans les réactifs.

De façon identique, l'ignition n'a pas été observée pour $\phi \geq 2$. Dans ce cas, l'excès de combustible conduit à la formation d'une poudre noire ayant une teneur en carbone élevée (Tableau 8), ce qui suggère une décomposition incomplète de la glycine. Ce résultat peut être rapproché de ceux obtenus pour les poudres synthétisées à $\dot{T} < 3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ à $\phi=1$, pour lesquelles il n'y avait pas eu formation de l'oxyde après ignition et une décomposition standard des réactifs avec formation de produits de décomposition de la glycine. Pour $\phi \geq 2$, il y a une importante augmentation des T_C et T_N des poudres finales, qui explique la couleur noire de ces dernières. Ces résultats ont pour origine la quantité élevée de glycine introduite dans le mélange initial et l'absence d'ignition. Les augmentations des T_C et T_N des poudres lorsque l'on s'éloigne de la richesse $\phi=1$ sont donc dues à la décomposition de la glycine en excès malgré la réaction SCS des complexes Gd-glycine-nitrate.

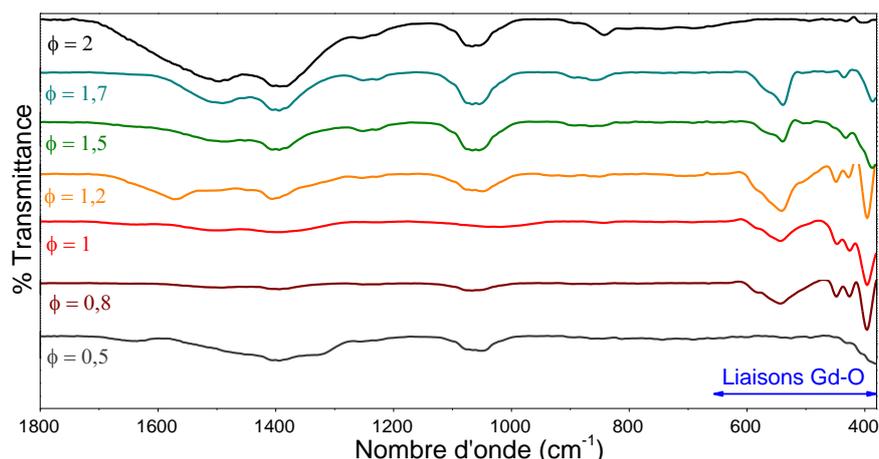


Figure 43 : Spectres IR des poudres Gd/glycine obtenues à 300 °C en fonction de la richesse du mélange initial

Des analyses ont été effectuées en spectroscopie IR pour identifier la nature des liaisons dans les différents produits de la réaction SCS (Figure 43). Le spectre IR de la poudre obtenue à $\phi=2$ montrent une présence majoritaire de liaisons organiques, et une absence de liaison gadolinium – oxygène. Ce spectre IR confirme qu'en l'absence d'ignition, il y a eu une simple décomposition de la glycine en excès avec formation d'un composé organique amorphe et qu'il n'y a pas eu conversion du nitrate de gadolinium en oxyde. De même, le spectre IR de la poudre à $\phi=0,5$ montre que des liaisons organiques sont encore présentes dans la poudre, et côtoient des liaisons gadolinium – oxygène différentes de celles des oxydes de gadolinium formés après ignition. En corrélant ces résultats avec ceux des analyses DRX (Figure 42) et carbone-azote (Tableau 8), on confirme que le nitrate de gadolinium n'a pas été converti par la réaction à $\phi \leq 0,5$ et $\phi \geq 2$.

Enfin, les spectres IR des poudres obtenues à $0,8 \leq \phi \leq 1,7$ sont cohérentes avec les résultats des analyses DRX et des mesures des teneurs carbone et azote. En effet, les spectres IR montrent la formation de liaisons gadolinium – oxygène majoritaires dans la poudre, avec un effet de la richesse sur les liaisons formées due à un changement de structure cristalline de l'oxyde final qui affecte les liaisons gadolinium – oxygène. On observe également une plus forte présence des liaisons organiques dans la poudre lorsque la richesse s'éloigne de la stœchiométrie $\phi \neq 1$, ce qui est dû à la décomposition du réactif en excès, qui favorise la formation de résidus organiques amorphes.

Richesse ϕ	Ignition	DRX	Taille des cristallites calculée en DRX (nm)	Taille des cristallites mesurée en MET (nm)	S_A calculée ($m^2.g^{-1}$)	S_A mesurée en BET ($m^2.g^{-1}$)
0,3	Non	Amorphe	X			27,2
0,5			X	X	X	25,3
0,8	Oui	Monoclinique + Cubique	25,7			10,3
1,0		Monoclinique	26,5	44,4	18,2	9,8
1,2		Monoclinique + Cubique	21,1			12,1
1,5		Cubique	11,2	20,4	39,7	14,6
1,7		7,2				15,0
2,0	Non	Amorphe	X	X	X	16,1
2,2			X			18,1

Tableau 9 : Taille des cristallites et surface spécifique des poudres Gd/glycine à 300 °C en fonction de la richesse

On constate que la taille des nanocristallites est maximale et la surface spécifique S_A est minimale lorsque le mélange est à $\phi=1$ (Tableau 9). La diminution de taille des cristallites lorsque ϕ augmente peut-être expliquée par un effet du combustible en excès, qui se décompose indépendamment des complexes gadolinium-glycine-nitrate réagissant durant l'ignition, étouffant la réaction de combustion. On a peut-être également un effet de modération thermique qui empêche la croissance cristalline. Cette diminution de la taille des cristallites en fonction de ϕ est à l'origine de l'augmentation de la S_A du matériau. Les écarts de valeurs entre les S_A calculées et mesurées peuvent être attribués à l'agglomération des cristallites.

Enfin, dans le cas des mélanges Gd/glycine à $\phi = 0,3, 0,5, 2,$ et $2,2$, l'absence d'ignition a empêché la formation de nanocristallites d'oxyde de gadolinium, mais on constate que les surfaces spécifiques sont les plus élevées pour ces richesses. Une explication a pu être trouvée grâce aux observations effectuées en MEB et en MET.

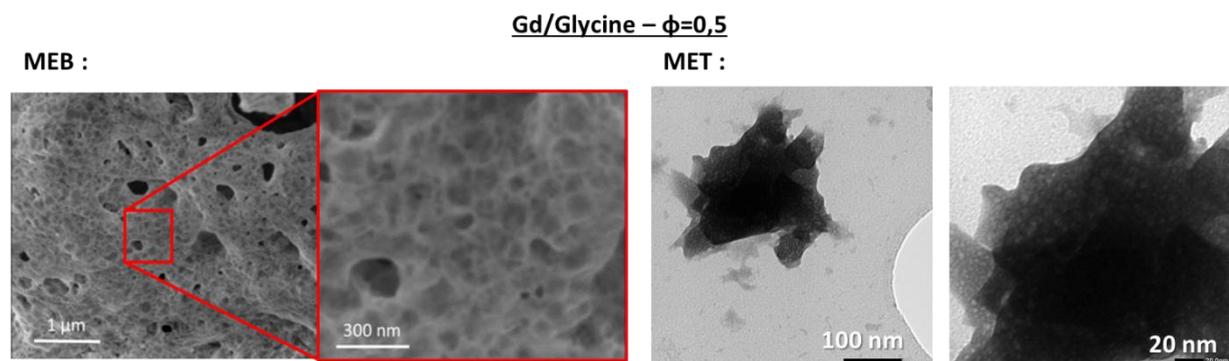
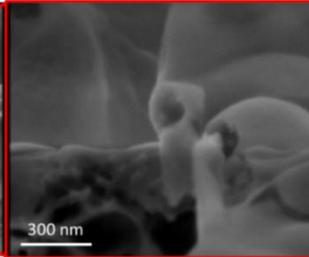
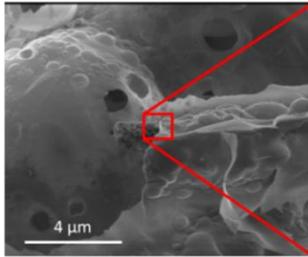


Image 6 : Images MEB et MET des poudres Gd/glycine à $\phi=0,5$ après traitement à 300 °C

Gd/Glycine – $\phi=2$

MEB :



MET :

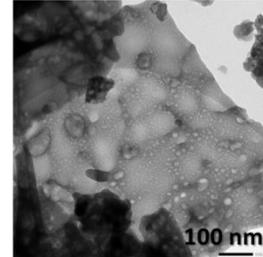


Image 7 : Images MEB et MET des poudres Gd/glycine à $\phi=2$ après traitement à 300 °C

Les images obtenues en MEB (Image 6) montrent que le matériau obtenu avec le mélange Gd/glycine $\phi=0,5$ est constitué de nanoparticules accolées les unes aux autres et dont la morphologie présente des similitudes à celle des poudres obtenues après ignition (Image 8). Néanmoins, les images issues des observations en MET montrent une absence de nanocristallites, et la formation d'un matériau dans lequel subsiste une part importante de composés organiques. La valeur de la S_A mesurée est donc due à la formation d'un matériau de surface rugueuse par décomposition des réactifs.

Les images MEB et MET (Image 7) montrent la formation d'un matériau ne contenant pas de nanocristallites d'oxyde de gadolinium. Le produit de la réaction SCS à $\phi=2$ est constitué d'un matériau où le gadolinium est dispersé dans une gangue de carbone et d'azote (Tableau 8). La présence de bulles dans le matériau final est attribuée à une émission d'espèces gazeuses durant la formation de la gangue par décomposition des réactifs, et explique la valeur de surface spécifique mesurée en BET.

Les images issues des observations en MEB et MET des poudres obtenues avec les mélanges Gd/glycine à $\phi = 1$ et 1,5 sont similaires entre elles (Image 8).

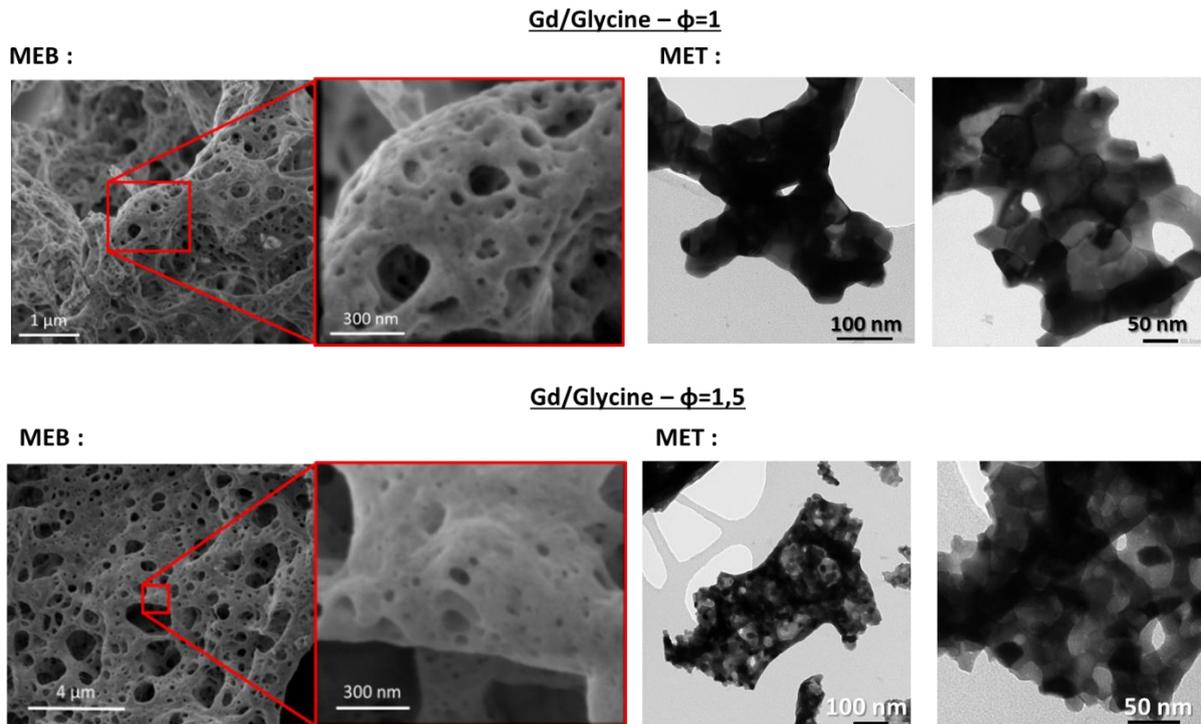


Image 8 : Images MEB et MET des poudres Gd/glycine à $\phi=1$ et $\phi=1,5$ après traitement à 300 °C

Les images MEB et MET des deux poudres montrent que les matériaux formés sont constitués de nanocristallites assemblées en une structure étendue à l'origine de l'aspect ~~pulvérulent~~ **spongieux** des poudres. Cette morphologie particulière a pour origine une émission instantanée d'une large quantité de gaz durant l'ignition. On observe une différence de taille entre les cristallites obtenues à $\phi=1$ et $\phi=1,5$ (respectivement 44,4 et 20,4 nm).

Ces différents résultats confirment que l'ignition du mélange est indispensable à la formation de l'oxyde et à la décomposition des réactifs, mais montrent aussi qu'il est possible de jouer sur la composition du mélange pour contrôler la composition et les propriétés de l'oxyde final. Toutefois, si l'on cherche à obtenir une poudre aisément frittée, alors on privilégiera une réaction à richesse stœchiométrique, pour laquelle les teneurs en carbone et azote sont plus faibles, ou légèrement sur-stœchiométrique, pour obtenir des cristallites de plus faible taille et présentent une S_A plus élevée.

2.4. Bilan Gd/glycine

En conclusion, les résultats des différentes réactions étudiées ont montré que :

- L'ignition du mélange Gd/glycine dépend de la rampe de montée en température et est faisable pour des rampes élevées, ce qui implique de conserver la rampe $\dot{T}=10 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ pour les futurs essais.

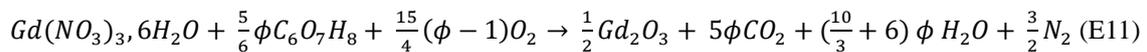
- La richesse ϕ du mélange Gd/glycine affecte la réaction SCS entre le nitrate de gadolinium et le combustible, ce qui est dû à la décomposition du réactif en excès qui s'effectue en parallèle de la réaction SCS et modifie les propriétés de la réaction et du produit final.

On constate que la richesse est le paramètre le plus intéressant à modifier, car il permet de contrôler la taille et la morphologie des nanocristallites, et donc la surface spécifique de l'oxyde final sans bloquer la réaction SCS.

3. Mélange Gd/acide citrique

3.1. Introduction

Dans ce paragraphe, on présentera les résultats relatifs à la conversion du nitrate de gadolinium par SCS avec l'acide citrique. Les deux réactifs ont été mélangés dans l'eau, et le traitement thermique du mélange permet la réaction SCS résumée par l'équation bilan :

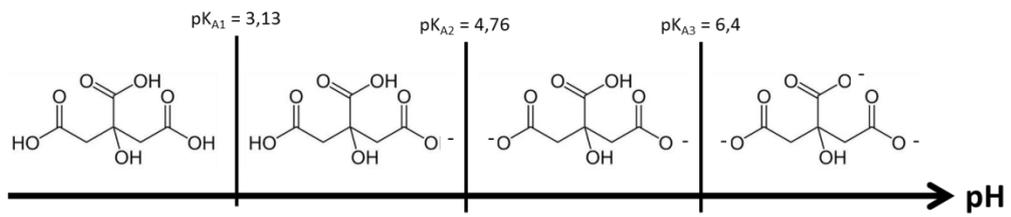


L'influence de la richesse ϕ sur la réactivité du système et sur les caractéristiques du produit final a été étudiée.

3.2. Interaction nitrate – acide citrique

Dans le cas du combustible acide citrique, les trois groupements fonctionnels acide carboxylique peuvent permettre la complexation du gadolinium lorsqu'ils sont sous la forme de carboxylate, ce qui dépend du pH de la solution initiale (Figure 44a). Le pH du mélange Gd/acide citrique utilisé lors de cette étude est compris entre 4,5 et 5. L'acide citrique devrait, dans ces conditions, présenter un ou deux groupements carboxylate complexant (Figure 44b).

(a)



(b)

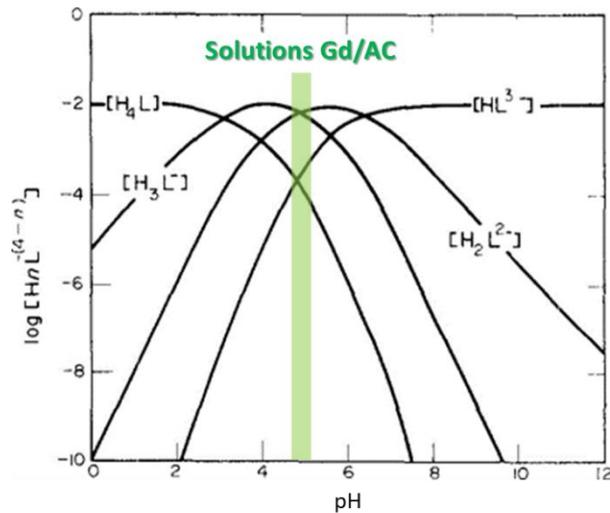


Figure 44 : Effet du pH de la solution sur l'acide citrique – évolution en fonction du pH (a) des formes mésomères et (b) de la concentration des ions citrates (solution initiale à 10^{-2} M en acide citrique) [105]

L'acide citrique étant connu comme agent complexant pour les ions métalliques en solution, des analyses ont été effectuées en spectroscopie UV (Figure 45) pour déterminer s'il y a formation d'un complexe gadolinium – citrate.

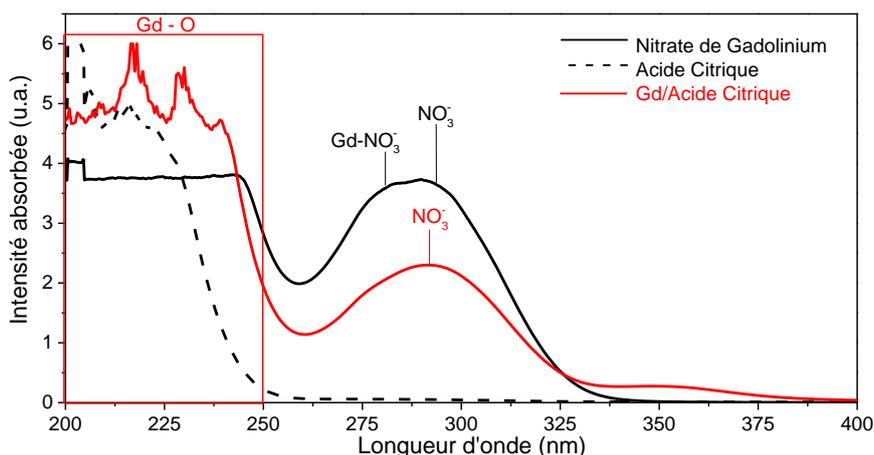


Figure 45 : Spectres UV des réactifs seuls et du mélange Gd/acide citrique à $\phi=1$

Le spectre UV du mélange Gd/acide citrique montre un effet de l'ajout de combustible sur le gadolinium en solution. Un spectre UV similaire avait été obtenu avec le mélange Gd/glycine (Figure 36) et montrait une interaction du gadolinium avec la glycine en solution (cf. 2.2) par le biais du groupement carboxylate du combustible. Ces groupements fonctionnels sont présents avec l'acide citrique, et sont donc à l'origine des interactions observées.

3.3. Transformation du mélange Gd/acide citrique

3.3.1. Système référent Gd/acide citrique $\phi=1$

Lors des essais préliminaires, les analyses effectuées en ATG-DSC avaient permis d'observer une réaction exothermique instantanée caractéristique de la réaction SCS pour les mélanges nitrate de lanthanide/acide citrique (Figure 32). Une analyse plus poussée du gel Gd/acide citrique a été effectuée en ATG-ATD-MS (Figure 46).

Nous avons également envisagé pour ce système la possibilité d'une réaction entre l'acide citrique et les nitrates (voir Annexe 6). Dans ce cas également aucune réaction n'a été observée. Par ailleurs, comme indiqué au paragraphe 3.2, le pH pourrait influencer la complexation du nitrate de gadolinium par le biais de l'activation des ions carboxylates. Des essais ont été réalisés dans ce but à différents pH par ajout d'ammoniac ou d'acide nitrique (voir Annexe 7). Aucune différence significative n'a été observée sur les produits finaux obtenus après réaction SCS.

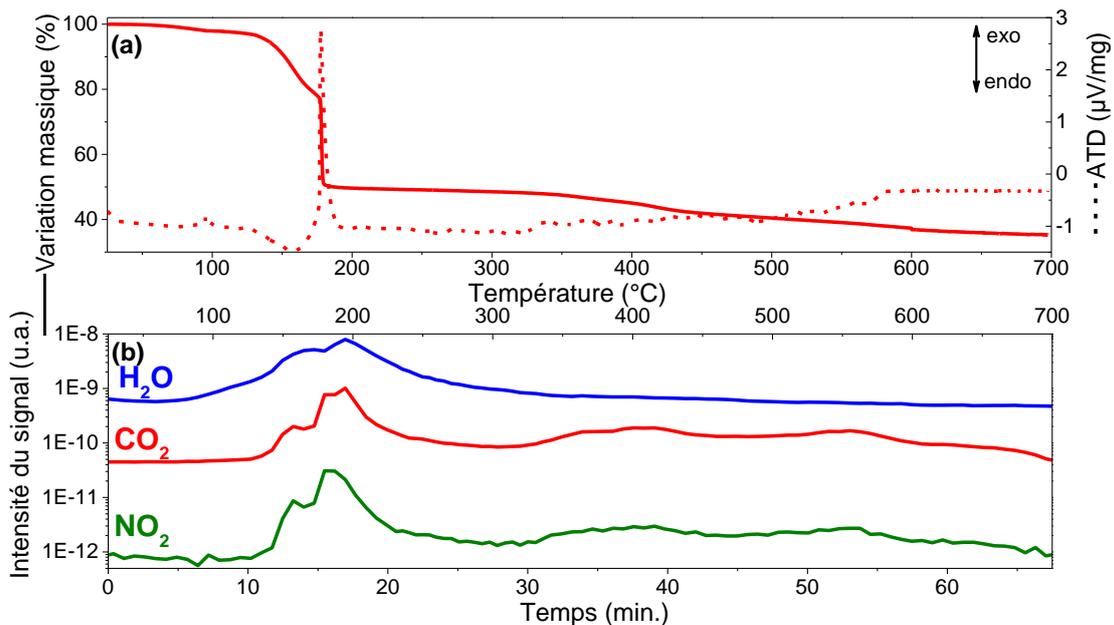


Figure 46 : (a) Courbe ATG-ATD et (b) spectre de masse des gaz H_2O , CO_2 , et NO_2 produits– Analyses effectuées sur le gel Gd/acide citrique à $\phi=1$ de 25 à 700 $^{\circ}\text{C}$ à $\dot{T}=10$ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Sur les courbes ATG-ATD (Figure 46) du mélange Gd/acide citrique, on observe une perte de masse d'environ 3% entre 25 et 140 $^{\circ}\text{C}$ associés à la déshydratation du mélange, une perte de masse de 20% de 140 à 185 $^{\circ}\text{C}$, et une perte de masse de 27% instantanée à 185 $^{\circ}\text{C}$ causée par l'ignition du gel, soit une perte de masse totale de 65% à 700 $^{\circ}\text{C}$ (perte de masse théorique de 64%). On peut constater que ces résultats sont similaires à ceux obtenus par *K. H. Wu et al* [20] avec un gel nitrates de nickel, zinc, et fer + acide citrique à $\text{pH}=5$.

Grâce aux analyses effectuées en ATD et en MS, on observe que la perte de masse entre 140 et 180 $^{\circ}\text{C}$ est faiblement endothermique et est accompagnée d'une émission importante de gaz NO_2 , et d'une faible émission de H_2O et CO_2 . Ce départ de NO_2 indique qu'une partie des nitrates s'évapore avant la réaction SCS, ce qui entraîne une augmentation de la richesse du mélange avant l'ignition par modification du rapport acide citrique/nitrates et que l'on a $\phi>1$ lors de l'ignition.

3.3.2. Effet de la richesse

Des synthèses ont été effectuées en diminuant la richesse du mélange Gd/acide citrique de $\phi=1$ à $\phi=0,5$, avec pour objectif d'optimiser la réaction car l'oxyde de gadolinium de phase cubique avait été obtenue à $\phi=1$, indiquant la réalisation de la réaction SCS en conditions sur-stœchiométriques par analogie avec les résultats obtenus avec la glycine. Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres auteurs. [25, 28, 95, 106].

Durant les synthèses, on a pu observer l'ignition des mélanges Gd/acide citrique pour chacune des richesses étudiées avec formation d'une poudre noire et émission de gaz durant l'ignition pour $\phi=1$ et $\phi=0,75$. Pour les richesses $0,5 \leq \phi \leq 0,6$, il y a formation d'une poudre grise-blanche agglomérée après ignition. Enfin, une absence d'ignition a été observée avec le mélange à $\phi=0,3$. Les poudres obtenues à 300 °C avec les mélanges Gd/acide citrique de richesse 0,5, 0,6, 0,75, et 1 ont été analysées en DRX (Figure 47 ; Figure 48).

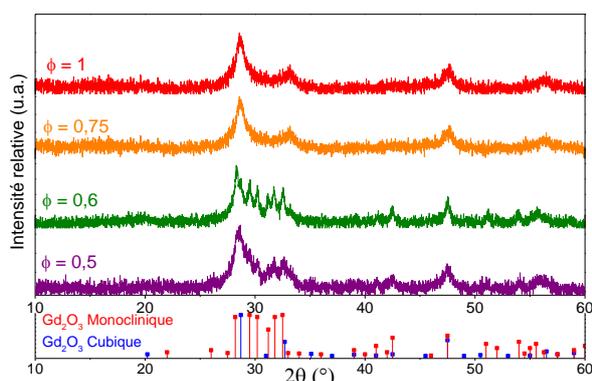


Figure 47 : Diffractogramme des poudres Gd/acide citrique à 300 °C en fonction de la richesse (Gd₂O₃ Monoclinique JCPDS n° 043-1015 (C) ; Gd₂O₃ Cubique JCPDS n° 043-1014 (C))

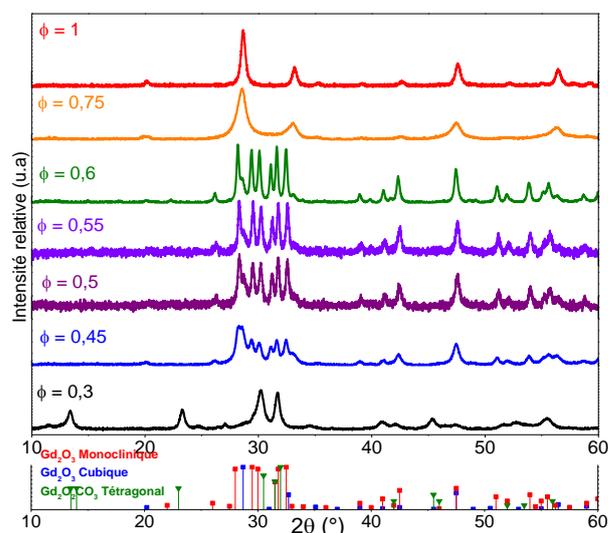


Figure 48 : Diffractogramme des poudres Gd/acide citrique à 550 °C en fonction de la richesse (Gd₂O₃ Monoclinique JCPDS n° 043-1015 (C) ; Gd₂O₃ Cubique JCPDS n° 043-1014 (C) ; Gd₂O₂(CO₃) Tétragonal JCPDS n° 00-047-0579)

Température	Richesse ϕ	Ratio molaire C/Gd	Ratio molaire N/Gd	T _C %mass	T _N %mass
300 °C	0,5	0,24	0,29	1,0	1,4
	0,6	0,36	0,37	1,5	1,8
	0,75	0,81	0,41	3,2	1,9
	1,0	1,35	0,36	5,2	1,6
550 °C	0,3	0,19	0,11	1,9	1,2
	0,45	0,07	0,05	0,5	0,4
	0,5	0,07	0,03	0,5	0,3
	0,55	0,06	0,03	0,5	0,2
	0,6	0,07	0,02	0,6	0,1
	0,75	0,40	0,03	3,1	0,3
	1,0	0,66	0,07	5,5	0,5

Tableau 10 : Ratio molaire et teneur massique en carbone et azote des poudres Gd/glycine à 300 °C et à 550 °C en fonction de la richesse

Ces diffractogrammes présentent des pics larges dus à la présence de carbone et d'azote dans les poudres (exemple : $T_C=5,2$ %mass et $T_N=1,6$ %mass à $\phi=1$) qui masquent une partie du signal des cristallites, diminuant l'intensité du signal, ce qui rend difficile l'identification de la structure cristalline des oxydes de gadolinium obtenus après ignition. Néanmoins, il semble qu'il y ait formation d'oxydes de structure cubique avec les mélanges $\phi = 0,75$ et 1, et la formation d'oxydes de structure monoclinique et cubique avec les richesses intermédiaires 0,5 et 0,6. Des diffractogrammes similaires ont été obtenus par *J. Chandradass et al*, ce qui montre que les difficultés pour obtenir un produit de bonne cristallinité sont liées à l'utilisation de l'acide citrique [25]. Un post-traitement à 550 °C a été effectué afin d'augmenter leur caractère cristallin. Ces diffractogrammes montrent une amélioration de la cristallinité des oxydes obtenus à 550 °C sans modification de la structure cristalline de l'oxyde de gadolinium (Figure 48). On observe la formation d'un oxyde de gadolinium mixte (monoclinique/cubique) à $\phi=0,5$ et d'un oxyde cubique à $\phi=1$. La température de flamme est fonction de la richesse du mélange et permet d'expliquer la transition de phase cubique vers monoclinique qui se produit pour une température de 1200 °C (ce point sera précisé dans le chapitre Discussion). La transition vers une structure cubique unique lorsque l'on se rapproche de la richesse $\phi=1$ indique la présence d'un excès de réactif dans le mélange ayant entraîné une diminution de la température atteinte lors de l'ignition. Dans le cas de la richesse $\phi=0,3$, la différence de structure cristalline est due à la formation d'un oxyde de gadolinium ayant incorporé des carbonates dans sa structure (supposés issus de la décomposition des groupements carboxylates dans le complexe). On doit vraisemblablement passer par un oxycarbonate avant d'arriver à l'oxyde finale comme dans le cas de la décomposition thermique des oxalates. La réaction SCS est donc optimale avec un mélange Gd/acide citrique de $\phi=0,5-0,6$.

Les résultats des analyses carbone (Tableau 10) indiquent la présence de carbone résiduel dans les produits obtenus à 300 °C notamment pour des richesses proches de $\phi=1$. La présence de carbone malgré l'ignition du gel est attribuée à la décomposition d'un excès de combustible et confirme que la richesse stœchiométrique $\phi=1$ n'est pas la richesse optimale pour la réaction SCS d'un mélange Gd/acide citrique. Bien que l'analyse ATG-ATD-MS (Figure 46) montre qu'une partie des nitrates se décompose à partir de 150 °C, la T_N après ignition et traitement à 300 °C est élevée quelle que soit la richesse considérée. Ces différents résultats montrent que la réaction SCS entre le nitrate de gadolinium et l'acide citrique demande à être précisée et que l'équation proposée n'est pas totalement représentative (ce point sera discuté au chapitre Discussion). Toutefois, l'hypothèse d'un départ des nitrates à $140 < T < 185$ °C qui induit une diminution de la richesse optimale vers $0,5 < \phi < 0,6$ semble plausible.

Des analyses ont été effectuées en spectroscopie IR sur les poudres obtenues à 300 °C (Figure 49), puis après post-traitement à 550 °C (Figure 50) dans le but de déterminer si des composés organiques sont présents et identifiables dans les poudres.

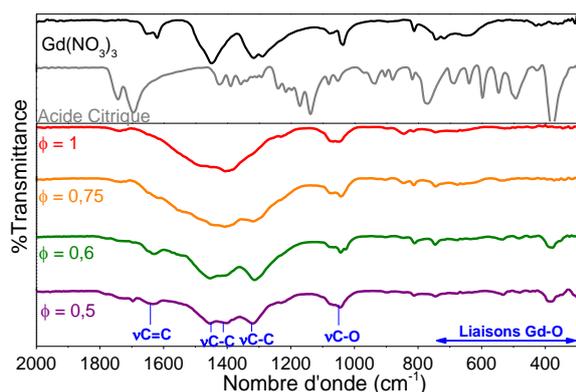


Figure 49 : Spectre IR des poudres Gd/acide citrique à 300 °C en fonction de la richesse

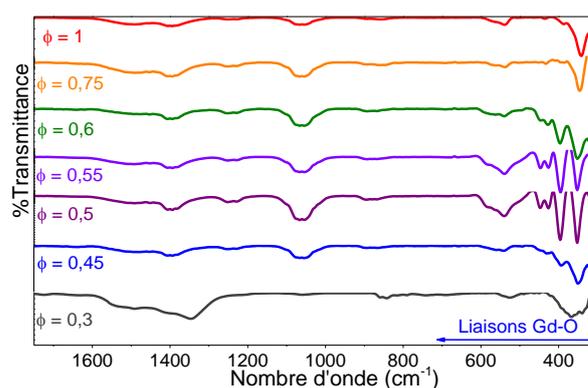


Figure 50 : Spectre IR des poudres Gd/acide citrique à 550 °C en fonction de la richesse

En observant les spectres IR des poudres obtenues à 300 °C, on constate la présence importante des liaisons organiques dues à des résidus organiques entre 1800 et 900 cm^{-1} , avec une très faible présence de liaisons gadolinium – oxygène entre 750 et 300 cm^{-1} , ce qui est cohérent avec les résultats des analyses carbone et azote. Lorsque l'on compare les spectres IR des poudres avec ceux des réactifs seuls avant traitement, on constate que les pics ne correspondent pas, ce qui indique que les nitrates et l'acide citrique ont réagi durant l'ignition.

Les spectres IR des poudres après post-traitement montrent une présence majoritaire des liaisons gadolinium – oxygène et une diminution des bandes associées aux liaisons organiques, ce qui confirme l'élimination du carbone et de l'azote après post-traitement à 550 °C. A $\phi=0,3$, on observe la présence de liaisons gadolinium – oxygène et de liaisons organiques, ce qui étaye les résultats obtenus en DRX et la présence de groupements carbonates incorporés à la structure cristalline de l'oxyde.

Température	Richesse ϕ	Ignition	DRX	Taille des cristallites calculée en DRX (nm)	Taille des cristallites mesurée en MET (nm)	S_A calculée ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	S_A mesurée en BET ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
300 °C	0,5	Oui	Monoclinique + Cubique	X	31,1	26,0	5,6
	0,6			X			4,9
	0,75		Cubique	X	18,4	44,0	3,2
	1,0			X			3,0
550 °C	0,3	Non	Oxycarbonate	8,4			8,3
	0,45	Oui	Monoclinique + Cubique	10,8	41,9	21,3	18,5
	0,5			28,9			19,6
	0,55			27,4			18,7
	0,6			28,4			7,8
	0,75		Cubique	7,5	20,3	38,0	9,6
	1,0			7,5			8,6

Tableau 11 : Taille des cristallites et surface spécifique des poudres Gd/acide citrique à 300 °C et à 550 °C en fonction de la richesse

La faible cristallinité des poudres obtenues à 300 °C ne permet pas de calculer la taille des cristallites et la S_A en utilisant la formule de Scherrer. De plus, les poudres obtenues à 300 °C présentent

une faible surface spécifique malgré la présence de nanocristallites, ce qui a été associé à une forte présence de carbone et d'azote autour des cristallites. Les poudres obtenues après post-traitement montrent une valeur maximale de la taille des cristallites pour les mélanges de richesses proches de 0,5. Cependant, les S_A mesurées en BET montrent une valeur maximale à $\phi=0,5$. Des observations en MEB et en MET sont nécessaires pour expliquer ces différences.

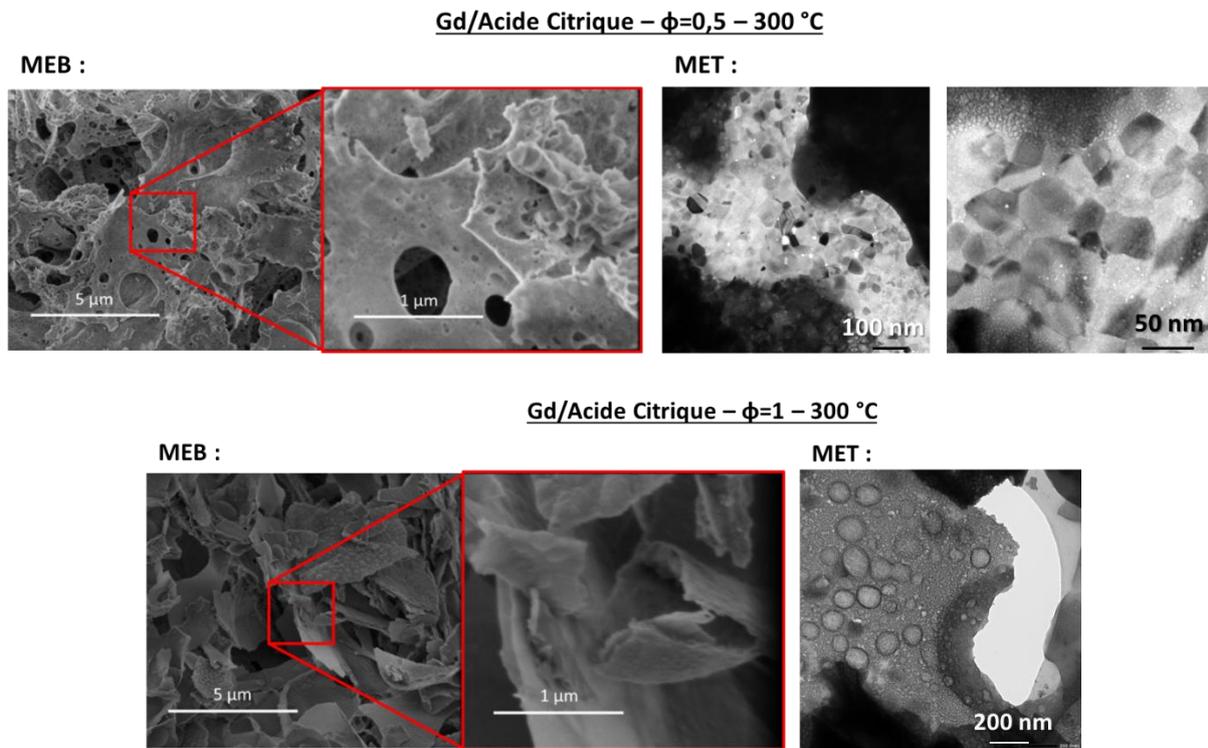


Image 9 : Images MEB et MET des poudres Gd/acide citrique à $\phi=0,5$ et $\phi=1$ à 300 °C

Les images MEB et MET à $\phi=0,5$ montrent la formation d'un matériau constitué de nanocristallites. A $\phi=1$, un composé de morphologie différente a été formé et est constitué de nanocristallites assemblées en plaquettes poreuses dans un matériau contenant une grande quantité de carbone et d'azote. Dans les deux cas, il y a eu formation de nanocristallites et de carbone recouvrant la surface des cristallites, ce qui va entraîner une obturation de la surface et explique la valeur de la S_A mesurée en BET.

Gd/Acide Citrique – $\phi=0,3$ – 550 °C – MEB :

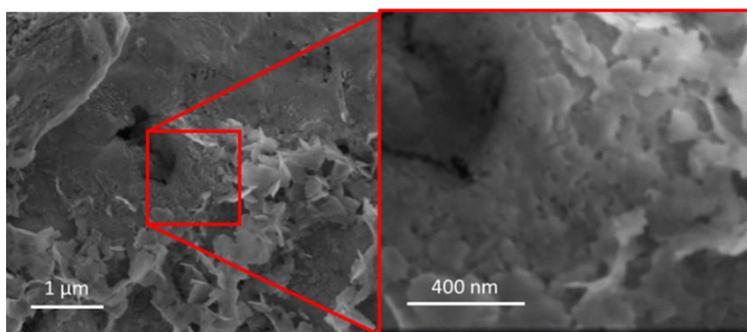
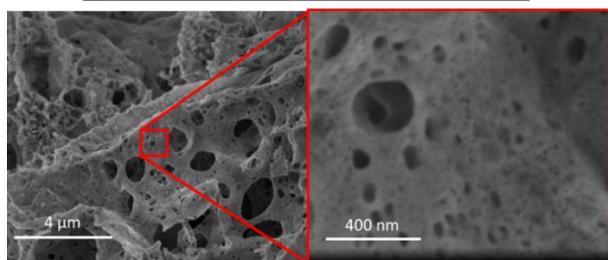


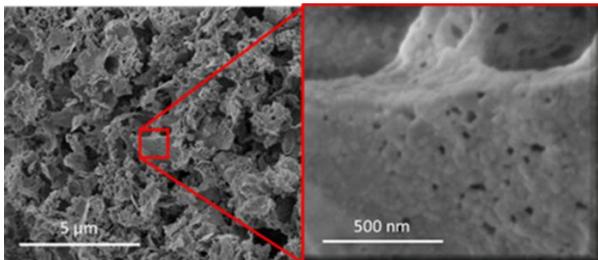
Image 10 : Images MEB des poudres Gd/acide citrique à $\phi=0,3$ à 550 °C

Les images MEB obtenues avec le mélange de richesse $\phi=0,3$ après post-traitement (Image 10) montrent la présence de lamelles de taille nanométrique due à la formation d'un oxyde de gadolinium probablement associé avec des groupements carbonates détectés en DRX (Figure 48). L'absence de porosité permet d'expliquer l'aspect compact de la poudre et confirme également l'absence de libération de gaz lors de la combustion.

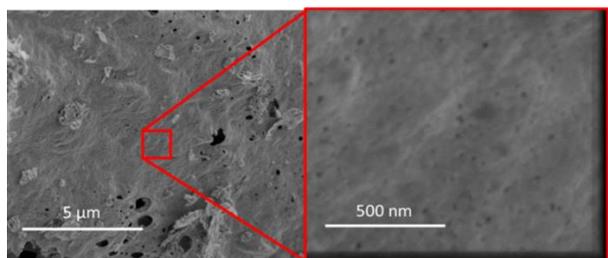
Gd/Acide Citrique – $\phi=0,45$ – 550 °C – MEB :



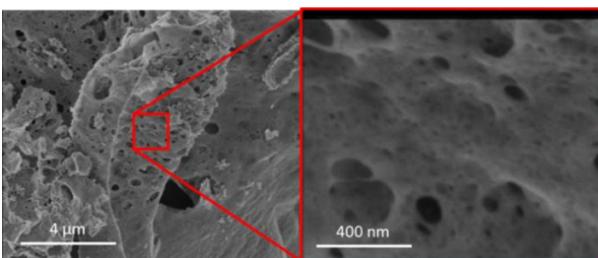
Gd/Acide Citrique – $\phi=0,5$ – 550 °C – MEB :



Gd/Acide Citrique – $\phi=0,55$ – 550 °C – MEB :



Gd/Acide Citrique – $\phi=0,6$ – 550 °C – MEB :



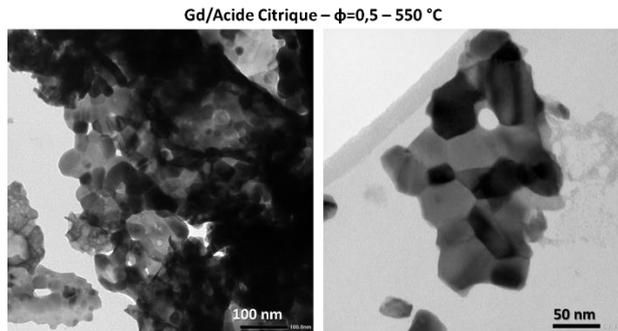


Image 11 : Images MEB des poudres Gd/acide citrique à 550 °C de richesse 0,45 ; 0,5 ; 0,55 ; et 0,6, et image MET de la poudre à richesse $\phi=0,5$

Les poudres blanches obtenues avec les mélanges à $\phi = 0,45, 0,5, 0,55,$ et $0,6$ ont des structures cristallines et des morphologies similaires. Les images obtenues lors des observations MEB et MET de ces poudres montrent la formation de nanocrystallites dans un matériau de structure étendue et présentant des pores formés par l'émission de gaz durant l'ignition, confirmant également une élimination du carbone et de l'azote après post-traitement. On en conclut que les richesses $0,5 \leq \phi \leq 0,6$ sont optimales pour la réaction SCS Gd/acide citrique.

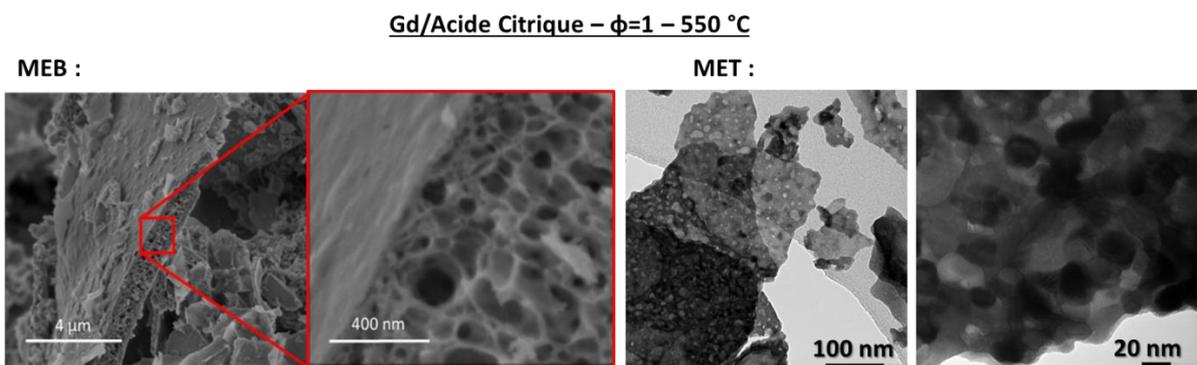
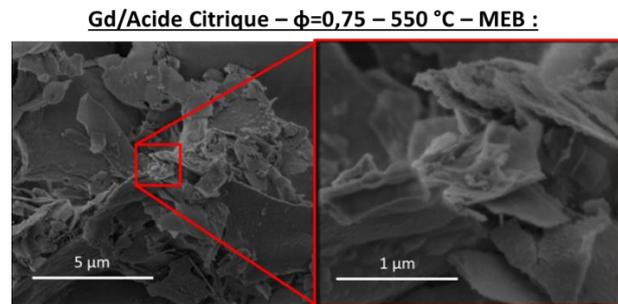


Image 12 : Images MEB des poudres Gd/acide citrique à 550 °C à $\phi=0,75$ et $\phi=1$ et image MET de la poudre à $\phi=1$

Enfin, dans le cas des poudres à $\phi = 0,75$ et 1, on observe la formation d'un matériau constitué de lamelles poreuses de taille micrométrique où les nanocristallites sont dispersées et accolées les unes aux autres. Ceci a été confirmé lors des observations effectuées en MET, où on a pu observer la présence d'agglomérats de nanocristallites d'oxyde de gadolinium. La formation de ces agglomérats serait à l'origine de la diminution de valeur de la S_A mesurée lorsque l'on augmente la richesse. Ce phénomène d'agrégation aurait pour origine la présence de carbone et d'azote dans le matériau malgré le post-traitement à 550 °C.

3.4. Bilan des essais Gd/acide citrique

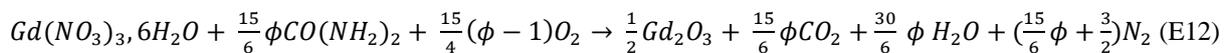
Les résultats des différentes réactions étudiées ont montré que :

- L'ignition du mélange Gd/acide citrique est effective à une température voisine de 185 °C, toutefois un post-traitement à 550 °C favorise la cristallinité des poudres obtenues. Ce résultat provient du fait que l'exothermicité de l'ignition est faible (2,8 $\mu\text{V}/\text{mg} - \phi=1$) et qu'il subsiste une part importante de carbone résiduel provenant de la décomposition de l'acide citrique.
- La réaction SCS est optimale à $\phi=0,5$ avec le mélange Gd/acide citrique. Ce résultat est imputé à la réactivité particulière du mélange Gd/acide citrique, qui permet l'élimination d'une partie des nitrates avant l'ignition et modifie donc la valeur de la richesse du mélange. Cependant, ce processus reste à préciser (voir chapitre Discussion). [20, 100, 107]

4. Transformation du mélange Gd/urée

4.1. Introduction

Durant les essais préliminaires, les synthèses avec des mélanges contenant l'urée entraînaient une absence d'ignition et la formation d'un oxynitrate à 300 °C. Dans ce paragraphe, on présentera les résultats relatifs à la conversion du nitrate de gadolinium par SCS avec l'urée, qui est résumé par l'équation bilan suivante :



On essayera de trouver une explication à ce phénomène, notamment en faisant varier le paramètre richesse ϕ dans des proportions importantes $0,5 < \phi < 4$.

4.2. Transformation du mélange Gd/urée

4.2.1. Système référent Gd/urée $\phi=1$ à $\dot{T}=10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Des analyses ont donc été effectuées en ATG-ATD-MS sur le gel obtenu avec le mélange Gd/urée à $\phi=1$ (Figure 53) et ont été comparées avec les résultats obtenus avec le nitrate de gadolinium (Figure 51) et l'urée seuls (Figure 52).

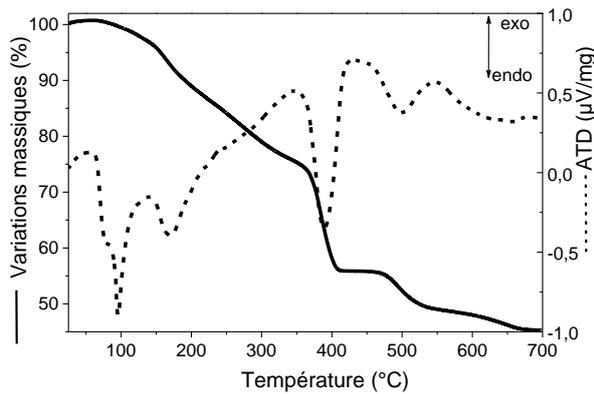


Figure 51 : Courbe ATG-ATD et analyse effectuée sur le nitrate de gadolinium de 25 à 700 °C à 10 °C.min⁻¹ sous air

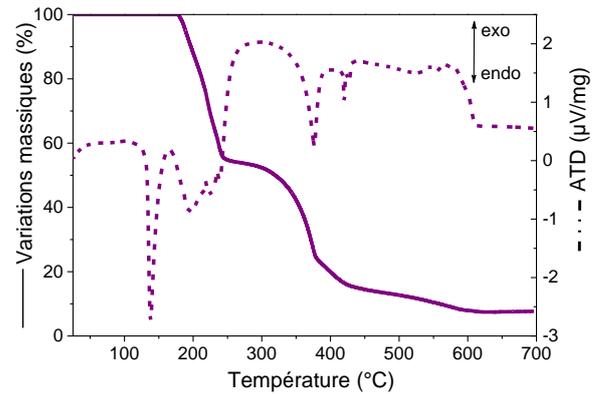


Figure 52 : Courbe ATG-ATD et analyse effectuée sur l'urée de 25 à 700 °C à 10 °C.min⁻¹ sous air

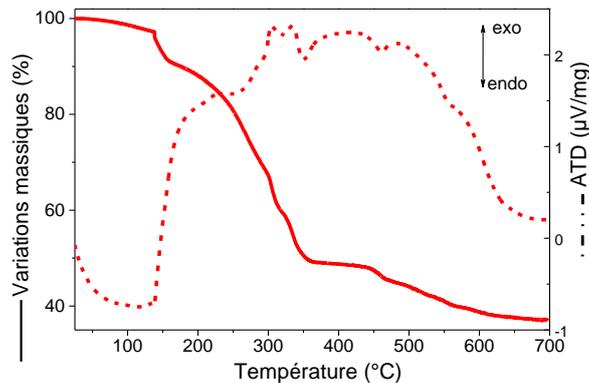


Figure 53 : Courbe ATG-ATD et analyse effectuée sur le gel Gd/urée à $\phi=1$ de 25 à 700 °C à 10 °C.min⁻¹ sous air

La courbe ATG du gel Gd/urée $\phi=1$ (Figure 53) met en évidence plusieurs pertes de masse sur une plage de température très large ($200\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 700\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ces pertes de masse peuvent être associées

à celles observées lors de la décomposition thermique du nitrate de gadolinium (Figure 51) et de l'urée (Figure 52). Le même type d'observation peut être fait pour ce qui concerne les analyses ATD.

En conclusion, on peut considérer que dans le mélange Gd/urée =1, la décomposition thermique du nitrate de gadolinium et de l'urée est indépendante et qu'il n'y a donc pas de complexe Gd-urée (voir Annexe 4 et 5.3). Dans la suite de ce paragraphe, on a étudié l'effet de la richesse du mélange Gd/urée dans le but d'étudier l'influence de ce paramètre sur une éventuelle ignition du mélange.

4.2.2. Effet de la richesse ϕ

Les synthèses ont été effectuées en four tubulaire de 25 à 300 °C à $\dot{T}=10$ °C.min⁻¹, avec des mélanges Gd/urée de richesses $0,5 < \phi < 4$. Durant la montée en température, on a pu constater une absence d'ignition pour tous les mélanges avec formation d'une poudre blanche compacte pour les mélanges $0,5 < \phi < 2,5$ et formation d'une poudre grise compacte pour $\phi = 3$ et 4.

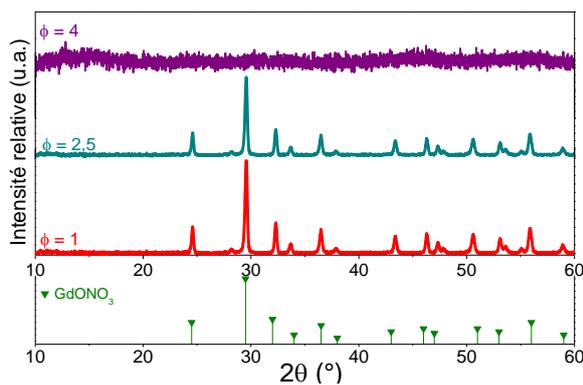


Figure 54 : Diffractogramme des poudres Gd/urée à 300 °C en fonction de la richesse (GdONO₃ JCPDS n° 00-027-1147)

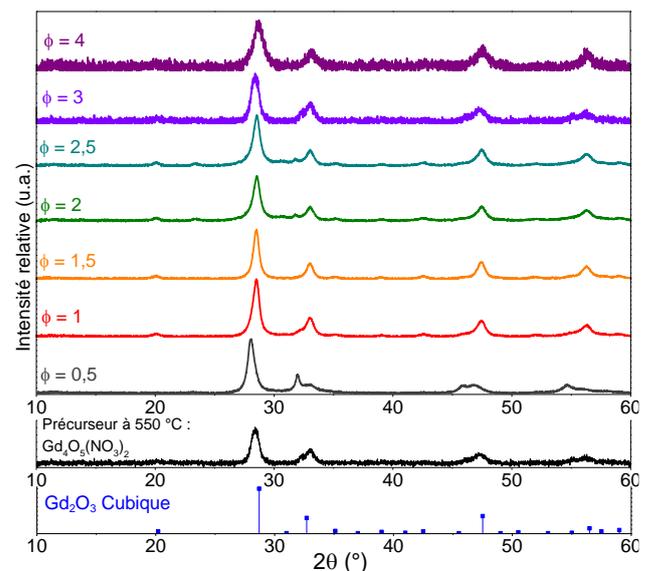


Figure 55 : Diffractogramme des poudres Gd/urée à 550 °C en fonction de la richesse (Gd₂O₃ Cubique JCPDS n° 043-1014 (C))

Les diffractogrammes des poudres obtenues à l'issue du traitement à 300 °C (Figure 54) montrent la formation d'un oxynitrate pour $1 < \phi < 2,5$ et la formation d'un composé amorphe pour $\phi = 4$. Quelles que soient les valeurs étudiées, aucune ignition n'a été observée.

Les poudres ont subi un post-traitement à 550 °C sous air. Dans ces conditions, l'oxynitrate ($1 < \phi < 2,5$) et le composé amorphe ($\phi=4$) sont transformés en oxyde de gadolinium de structure cubique. La richesse n'influence pas la structure cristalline de l'oxyde final, qui est similaire au produit de la dénitruration thermique du nitrate de gadolinium à 550 °C.

Température	Richesse ϕ	Ratio molaire C/Gd	Ratio molaire N/Gd	T _C (%mass.)	T _N (%mass.)
300 °C	1,0	0,55	1,22	2,5	6,5
	2,5	2,38	2,01	7,9	7,8
	4,0	4,82	4,79	7,6	8,8
550 °C	0,5	0,02	0,08	0,2	0,9
	1,0	0,06	0,03	0,6	0,3
	1,5	0,10	0,01	1,0	0,1
	2,0	0,14	0,01	1,5	0,1
	2,5	0,19	0,02	2,0	0,2
	3,0	0,23	0,02	2,4	0,3
	4,0	0,27	0,02	2,8	0,3

Tableau 12 : Teneur en carbone et azote des poudres Gd/urée à 300 °C et à 550 °C en fonction de la richesse du mélange

Les résultats des analyses C et N (Tableau 12) montrent clairement que l'urée ne s'est pas entièrement décomposée à 300 °C ce qui est cohérent avec les résultats des analyses ATG-ATD (Figure 53). Les poudres obtenues contiennent également une T_N élevée due à la décomposition incomplète de l'urée et des nitrates. Un traitement thermique à 550 °C permet d'éliminer ces différents composés encore présents dans la poudre et permet la formation de l'oxyde de gadolinium.

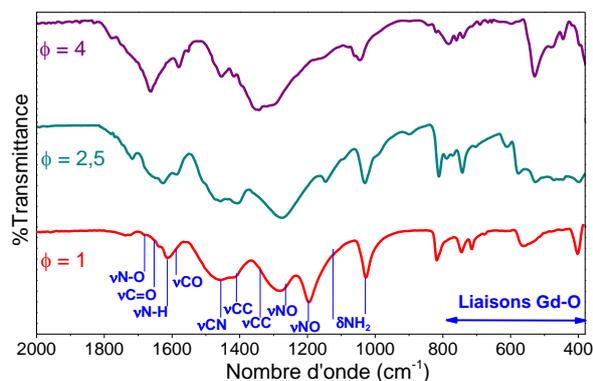


Figure 56 : Spectres IR des poudres Gd/urée à 300 °C en fonction de la richesse

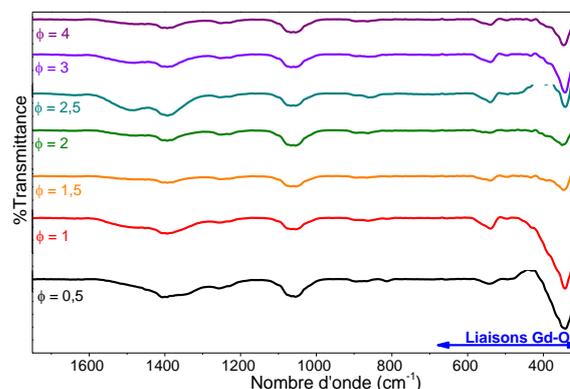


Figure 57 : Spectres IR des poudres Gd/urée à 550 °C de richesses différentes

Les spectres IR des poudres obtenues à 300 °C (Figure 56) montrent encore la présence de nombreuses liaisons organiques dont les bandes de vibration sont similaires à celles observées avec les

réactifs seuls avant traitement thermique. Ces spectres s'expliquent par une décomposition incomplète des nitrates et de l'urée durant le traitement thermique, ce qui est cohérent les résultats des analyses DRX.

A l'issue du post-traitement à 550 °C, les spectres IR (Figure 57) montrent la présence de liaisons organiques entre 1800 et 800 cm^{-1} , en faible quantité, et une présence majoritaire de liaisons gadolinium – oxygène entre 700 et 300 cm^{-1} . Ce résultat est compatible avec la formation de l'oxyde de gadolinium observé par DRX.

Température	Richesse ϕ	Ignition	DRX	Taille des cristallites calculée en DRX (nm)	S_A mesurée en BET ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
300 °C	1,0	Non	Oxynitrate	X	0,4
	2,5			X	0,5
	4,0		Amorphe	X	2,8
550 °C	0,5	Non	Cubique	10,9	0,8
	1,0			12,6	0,9
	1,5			13,5	15,6
	2,0			10,3	20,7
	2,5			9,7	24,3
	3,0			8,5	27,0
4,0	7,4	29,0			

Tableau 13 : Tailles des cristallites et S_A des poudres Gd/urée à 300 °C et 550 °C en fonction de la richesse

Les composés obtenus à 300 °C présentent une S_A peu élevée, ce qui correspond à la formation d'un oxynitrate compact contenant encore une teneur élevée en carbone et azote issus de la décomposition des réactifs. Après traitement thermique à 550 °C, l'élimination des produits de décomposition des réactifs conduit à des poudres présentant des surfaces spécifiques différenciées. Pour les richesses $\phi \leq 1$, les poudres contiennent peu de carbone et leur surface spécifique est peu affectée par le post-traitement. Pour les richesses plus élevées $1,5 < \phi < 4$, l'élimination du carbone à l'issue du traitement thermique augmente considérablement la surface spécifique des poudres. La taille des cristallites est peu affectée.

Des observations ont été effectuées en MEB pour obtenir des informations sur la morphologie réelle des poudres.

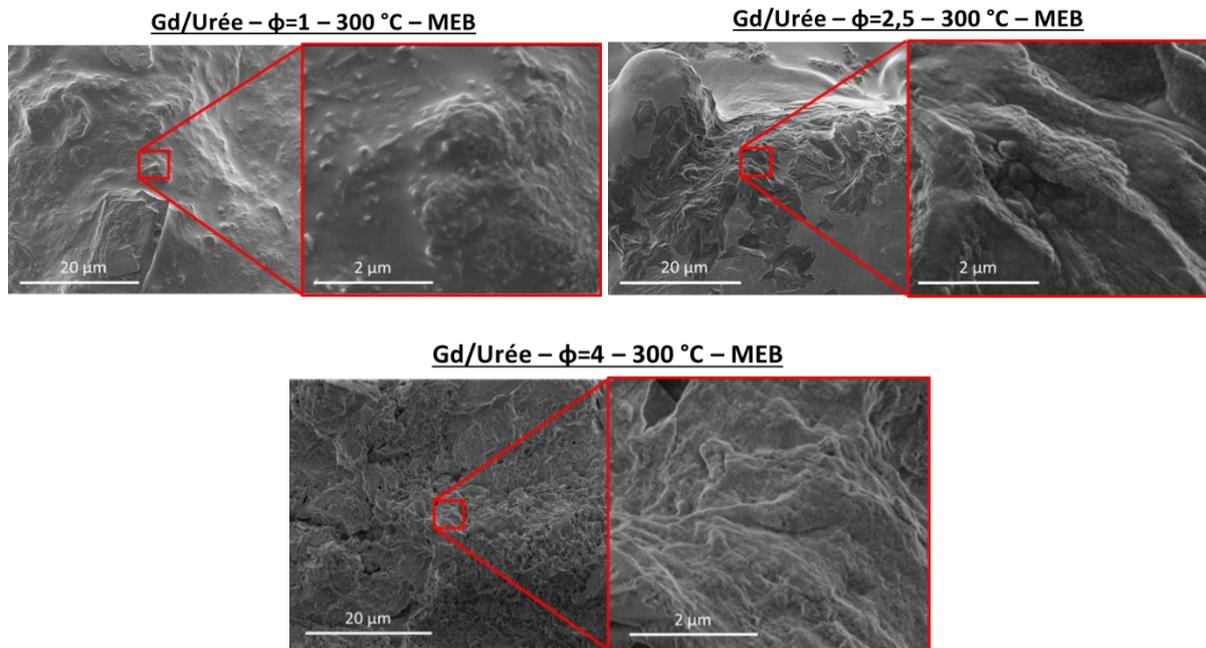


Image 13 : Images MEB des poudres Gd/urée à 300 °C de richesses $\phi=1$; 2,5 ; 4

Les images obtenues par observation en MEB des poudres synthétisées à 300 °C (Image 13) confirment la formation d'un oxynitrate de surface lisse qui gagne en rugosité lorsque la richesse augmente à cause de la formation des produits de décomposition de l'urée, qui sont présents en grande quantité à $\phi=4$.

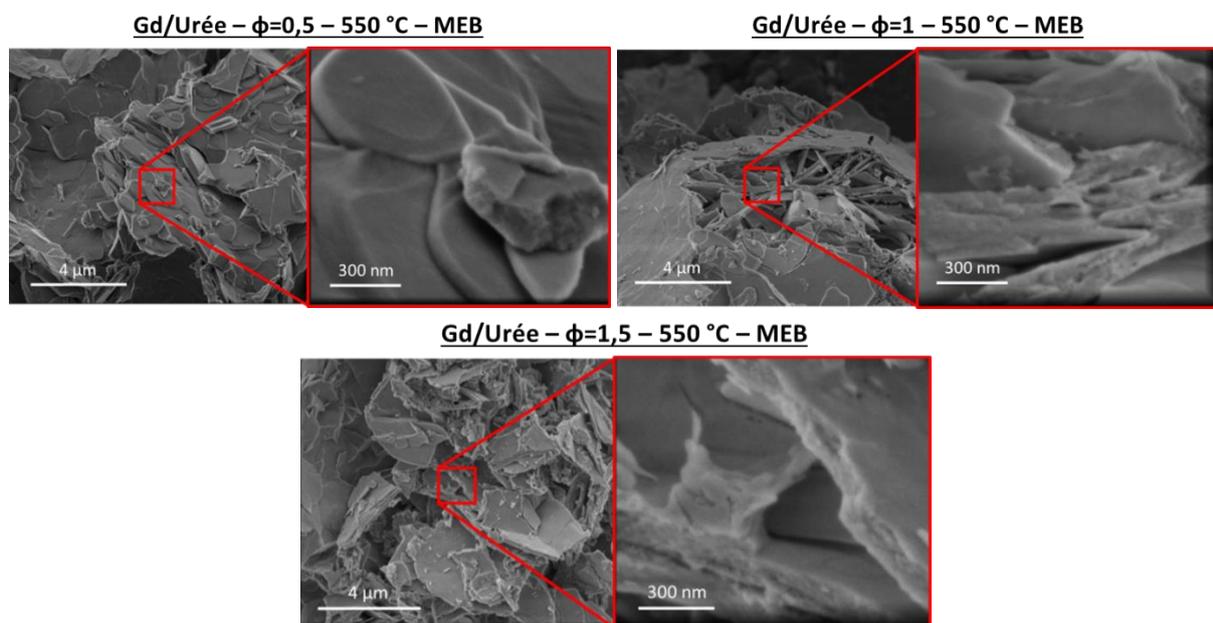


Image 14 : Images MEB des poudres Gd/urée à 550 °C de richesses $\phi = 0,5$; 1 ; 1,5

Les images obtenues par observation en MEB (Image 14) des poudres synthétisées après post-traitement à 550 °C des mélanges Gd/urée à $\phi = 0,5, 1, \text{ et } 1,5$ montrent la formation de nanocristallites assemblées en lamelles de surface lisse, ce qui explique les faibles valeurs de surface spécifique mesurées en BET $\phi = 0,5 \text{ et } 1$. A $\phi=1,5$, une fracture des lamelles par décomposition des résidus organiques a pu être observée, et a provoqué une augmentation de la S_A mesurée.

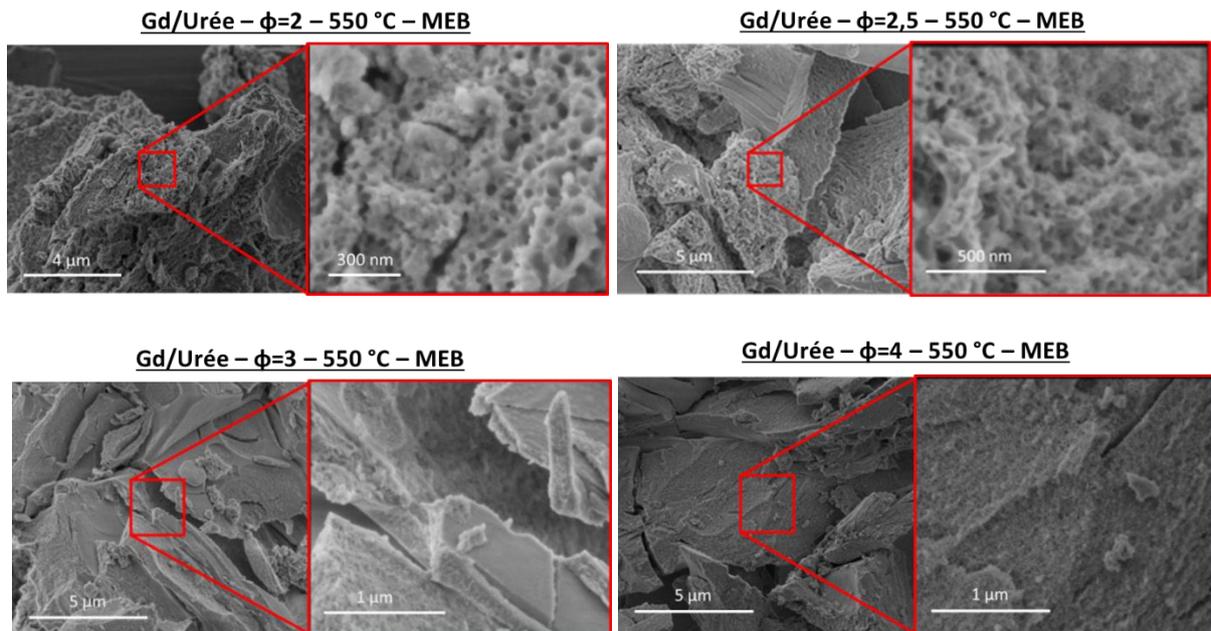


Image 15 : Images MEB des poudres Gd/urée à 550 °C de richesses $\phi=2 ; 2,5 ; 3 ; 4$

Les images issues des observations MEB (Image 15) des poudres obtenues après post-traitement à 550 °C des mélanges Gd/urée à $\phi = 2, 2,5, 3, \text{ et } 4$ montrent un changement de morphologie du matériau lorsque ϕ augmente et la formation d'un matériau de surface rugueuse constitué d'agrégats de nanocristallites. L'aspect de ce matériau peut être expliqué par la décomposition d'une large quantité de combustible autour du nitrate de gadolinium. Les nanocristallites sont obtenues lors de la décomposition des agrégats de nitrate de gadolinium, ce qui explique pourquoi la taille des cristallites n'est pas affectée la richesse. La décomposition d'une large quantité d'urée va favoriser la formation de carbone et d'azote provoquant conférant un aspect rugueux au matériau par émission de gaz.

Ces résultats montrent que, même en l'absence de réaction SCS, la présence de l'urée va affecter les propriétés morphologiques du produit du traitement thermique du mélange Gd/urée, qui est alors assimilé à une dénitrification thermique en présence d'un composé organique.

4.3. Bilan sur les essais Gd/urée

En conclusion, il a été établi que la réaction SCS n'est pas opérante pour les mélanges Gd/urée. Même si un effet de la décomposition de l'urée sur la morphologie de l'oxyde final a pu être observé, il a été décidé d'écarter ce combustible pour l'étude de la conversion des nitrates d'actinide par SCS.

5. Conclusions

Les résultats obtenus ont fourni différentes informations sur les mécanismes et propriétés de la réaction SCS appliquée à la conversion du nitrate de gadolinium en oxyde.

Compte-tenu de la composition et des propriétés du gel, le nombre de techniques d'analyse permettant l'étude des interactions entre réactifs dans le mélange est restreinte. Toutefois, il a été démontré que la formation du complexe gadolinium – combustible – nitrates dépendait de la présence de groupements carboxylates sur le combustible, et que ce complexe est indispensable pour l'ignition du mélange.

Dans le cas des systèmes Gd/glycine, il a été possible d'observer un effet de la rampe de montée en température sur les propriétés de l'oxyde final. Les résultats présentés montrent une absence de réaction pour une rampe inférieure à $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, malgré la présence des complexes gadolinium-glycine-nitrates permettant l'ignition du mélange. L'étude du mécanisme à l'origine de ce phénomène sera discutée ultérieurement (cf. Chapitre 4), mais les résultats présentés ici confirment qu'il est préférable d'effectuer la synthèse avec une montée en température rapide, typiquement $\dot{T}=10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

On a pu constater que quel que soit le combustible étudié, la richesse du mélange est prépondérante sur la réaction SCS et sur les propriétés du produit final. Toutefois le paramètre richesse est prépondérant lorsqu'il existe une interaction entre réactifs donnant lieu au phénomène d'ignition. Le cas du mélange Gd/glycine montre que la réaction est stœchiométrique à $\phi=1$, et qu'un excès de réactif peut atténuer, voir bloquer la réaction de combustion. Cela est également le cas pour les mélanges Gd/acide citrique, mais pour des richesses plus faibles, ce qui peut s'expliquer par la réactivité particulière de l'acide citrique, qui possède plusieurs groupements carboxylates complexant. L'exothermicité de la réaction est un paramètre qui affecte la cristallinité de la poudre finale et qui dépend du combustible choisi, comme on a pu le constater en comparant les produits obtenus avec les mélanges Gd/glycine ($5,5\text{ }\mu\text{V}/\text{mg} - \phi=1$) et Gd/acide citrique ($2,8\text{ }\mu\text{V}/\text{mg} - \phi=1$), ce dernier nécessitant un post-traitement à $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour améliorer la cristallinité. Dans les deux cas, les propriétés des poudres finales peuvent être contrôlées en modifiant les propriétés de l'ignition par le biais de la richesse. Avec les mélanges Gd/urée, l'absence de complexe ne permet pas d'observer de réaction SCS, mais la décomposition de l'urée en tant que dispersant va impacter la morphologie du matériau obtenu par dénitruration thermique.

Ces résultats constituent une base solide pour l'étude de la conversion de nitrates d'actinides par combustion en solution. Cette étude sera effectuée avec la glycine et l'acide citrique comme combustible, via des synthèses en four tubulaire de 25 à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. On se concentrera sur les

effets de la richesse sur les propriétés de l'oxyde d'uranium final, ceci dans le but d'obtenir un procédé de conversion du nitrate d'uranyle en oxyde d'uranium.

Chapitre 3 : Conversion du nitrate d'uranyle en oxyde par SCS

1. Oxyde d'uranium et conversion thermique du nitrate d'uranyle

1.1. Introduction

Avant d'aborder la synthèse de l'oxyde d'uranium par SCS à partir du nitrate d'uranyle, nous nous sommes intéressés à la conversion thermique du nitrate d'uranyle seul. Les procédés industriels de conversion par dénitrification thermique sont présentés en Annexe 2. La stabilité thermique en fonction de la stœchiométrie en oxygène des oxydes d'uranium constitue une contrainte pour ces procédés. En effet, l'uranium présente la particularité d'avoir une chimie redox complexe liée à l'existence de plusieurs états d'oxydation (IV, VI) en fonction du pH et des conditions redox du milieu. Dans ce paragraphe, nous allons présenter différents éléments relatifs à la chimie de l'uranium et plus particulièrement à celle de ces oxydes.

1.2. Diagramme de phase U-O

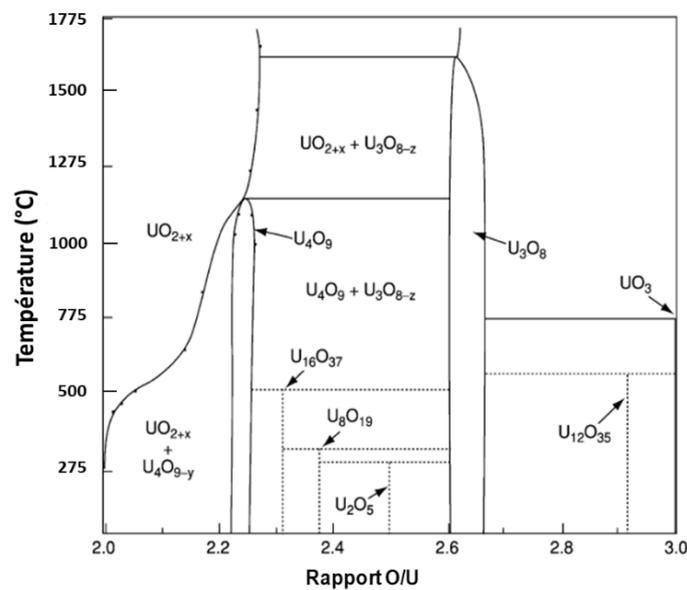


Figure 58 : Diagramme de phase de l'oxyde d'uranium en fonction de la température et du rapport molaire O/U [108]

Le diagramme de phase U-O illustre la diversité des phases oxydes d'uranium synthétisables. Cette diversité est due à la capacité de l'oxyde d'uranium à stabiliser l'U(IV) et l'U(VI) simultanément dans le même composé. Cette stabilisation des D. O. de l'uranium est fonction de la température et des conditions redox (Figure 58).

L'oxyde d'uranium stœchiométrique UO_2 possède une structure de type fluorine. Cet oxyde peut être sur-stœchiométrique UO_{2+x} , induisant une contraction du paramètre de maille d'autant plus importante que la valeur de x augmente. Pour une valeur de x suffisamment élevée, il est possible d'observer une transition de la phase de UO_{2+x} vers U_4O_9 ($2,0 < O/U < 2,21$) ou U_3O_8 ($2,25 < O/U < 2,6$), avec stabilisation des deux phases dans le même matériau selon les conditions expérimentales (température, rapport O/U). De plus, le diagramme de phase montre que cette transition peut s'opérer aisément sous air à partir de 275 °C.

La phase U_4O_9 a un domaine de stabilité restreint, situé entre un rapport minimal O/U compris entre 2,228 et 2,25, et inclut trois polymorphes : une phase basse température α - U_4O_9 de structure rhomboédrique stable jusqu'à 67-77 °C, où la transition vers la phase β - U_4O_9 de structure cubique est observée, et la phase γ est formée aux environs de 580 °C [109].

Dans le domaine $2,25 \leq O/U \leq 2,6$, plusieurs composés ont été référencés : trois polymorphes de U_3O_7 (α , β et γ), U_8O_{19} et trois formes de U_2O_5 (α , β et γ) pour des températures inférieures à 500 °C. Ces composés ont une structure de type fluorite (à l'exception de α - U_2O_5). L' U_8O_{19} et les trois formes de U_2O_5 n'ont pu être formées qu'à haute pression (15-60 kbar) et sont donc considérées comme instables à pression atmosphérique. Un mélange de phases U_4O_9 et U_3O_{8-z} est obtenu entre 500 et 1250 °C, et un mélange de phases UO_{2+x} et U_3O_{8-z} se forme à des températures supérieures à 1250 °C. Les proportions de ces différentes phases varient selon le rapport O/U, ce qui montre les difficultés rencontrées pour stabiliser une phase unique.

L'oxyde U_3O_8 , formé dans un domaine $2,6 \leq O/U \leq 2,66$ a une structure orthorhombique (C2mm) et se transforme, au-dessus de 210 °C, en une forme également orthorhombique (Cmcm).

La forme la plus oxydée des oxydes d'uranium est l' UO_3 . Une phase amorphe et six phases cristallines (α , β , γ , δ , ϵ et ζ) ont été recensées dans la littérature. L' U_3O_8 peut être oxydé à 500 °C par l'oxygène en UO_3 [110]. Lorsqu'elles sont chauffées sous air, les formes α , γ , δ et ϵ sont transformées en U_3O_8 à une température comprise entre 450 et 700 °C par réduction d'une partie de l'U(VI) en U(IV) et émission d' O_2 due à des anomalies de dilatation de la structure cristalline [111].

Comme illustré par le diagramme de phase, il est indispensable de contrôler parfaitement la température et la pression partielle d'oxygène du milieu pour parvenir à synthétiser l'oxyde d'uranium voulu. Dans notre cas, nous souhaitons convertir l'uranyle en oxyde d'uranium UO_{2+x} par réduction complète de l'U(VI) en U(IV) lors de la réaction SCS. On cherchera donc à obtenir les température et rapport O/U appropriés en modifiant la composition du mélange réactionnel, qui permettront une conversion optimale du nitrate d'uranyle.

1.3. Dénitration thermique du nitrate d'uranyle sous atmosphère ambiante

On a étudié la dénitration du nitrate d'uranyle durant un traitement thermique en ATG-ATD-MS (Figure 59) et par DRX-HT (Figure 60) sous air ambiant en nous appuyant sur le mécanisme réactionnel présenté par *R. D. Kozlova et al* [112], qui proposent un mécanisme de décomposition faisant intervenir 6 étapes (Tableau 14).

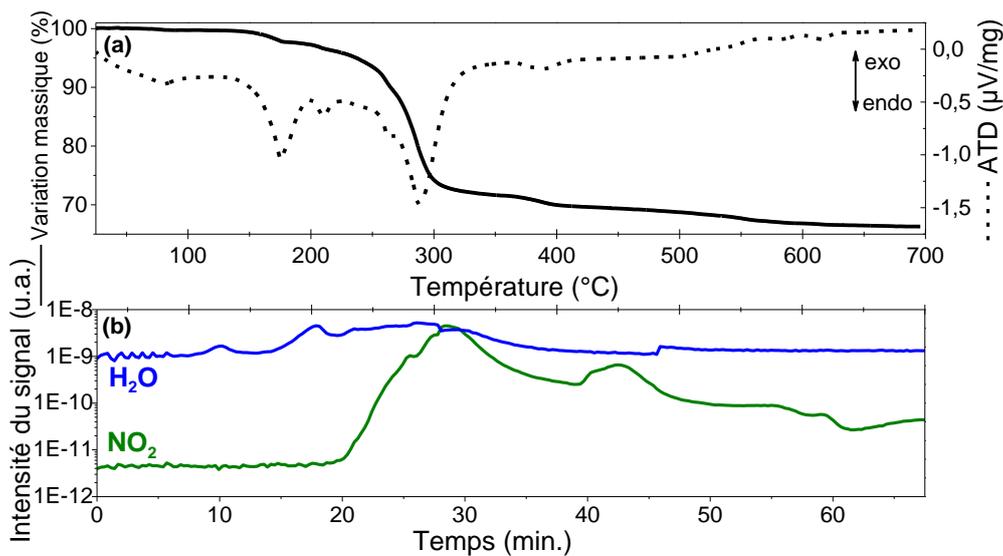


Figure 59 : Courbe (a) ATG-ATD et (b) spectre de masse des gaz H₂O (m/z=18) et NO₂ (m/z=46) formés lors du traitement thermique du nitrate d'uranyle de 25 à 700 °C à 10 °C.min⁻¹ sous air

Nom	Réaction	m _t /m _i (%)		Température (°C)
		Théorique	Mesuré	
E13	$UO_2(NO_3)_2, 6H_2O \rightarrow UO_2(NO_3)_2, 5H_2O + H_2O$	96,4	100	40 – 80
E14	$UO_2(NO_3)_2, 5H_2O \rightarrow UO_2(NO_3)_2, 4H_2O + H_2O$	92,8	99,6	80 – 100
E15	$UO_2(NO_3)_2, 4H_2O \rightarrow UO_2(NO_3)_2, 3H_2O + H_2O$	89,2	97,6	100 – 150
E16	$UO_2(NO_3)_2, 3H_2O \rightarrow (UO_2(NO_3)_2, 2H_2O) + H_2O$	85,7	96,6	150 – 200
E17	$2UO_2(NO_3)_2, 2H_2O \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + UO_2(OH)(NO_3) + NO_2 + 3H_2O$	75,9	90,9	200 – 250
E18	$UO_2(NO_3)_2 + UO_2(OH)(NO_3) \rightarrow 2UO_3$	53,8	71,6	250 – 350
E19	$3UO_3 \rightarrow U_3O_8 + \frac{1}{2}O_2$	53	66	500 – 600

Tableau 14 : Pertes de masses théoriques et mesurées lors du traitement thermique du nitrate d'uranyle sous air (mécanisme proposé extrait de *R. D. Kozlova et al* [112])

Il y a quelques différences notables entre nos résultats (Figure 59) et le mécanisme présenté par *R. D. Kozlova et al* (Tableau 14). Les 4 premières étapes de la dénitruration sont associées à une déshydratation du nitrate, et sont présentes sur la courbe ATG-ATD mais avec une faible perte de masse (~5%). Le nitrate d'uranyle analysé ayant été préalablement traité à 190 °C (voir Annexe 3.1.4), ceci explique les faibles pertes de masse mesurées jusqu'à cette température. La perte de masse la plus élevée (~20%) est observée entre 250 et 350 °C et est associée à un pic endothermique et à un relâchement de NO₂. *R. D. Kozlova et al* proposent deux réactions (E17, E18) pour expliquer cette perte de masse qui conduit à la formation d'un composé UO₃ à 350 °C. Enfin, une perte de masse de 3% est observée entre 350 et 500 °C et une autre de 2,8% entre 550 et 700 °C en ATG. Globalement, les pertes de masses observées sont compatibles avec les mécanismes proposés par *R. D. Kozlova et al*. Nous avons essayé de déterminer les produits de décomposition du nitrate d'uranyle par DRX-HT (Figure 60).

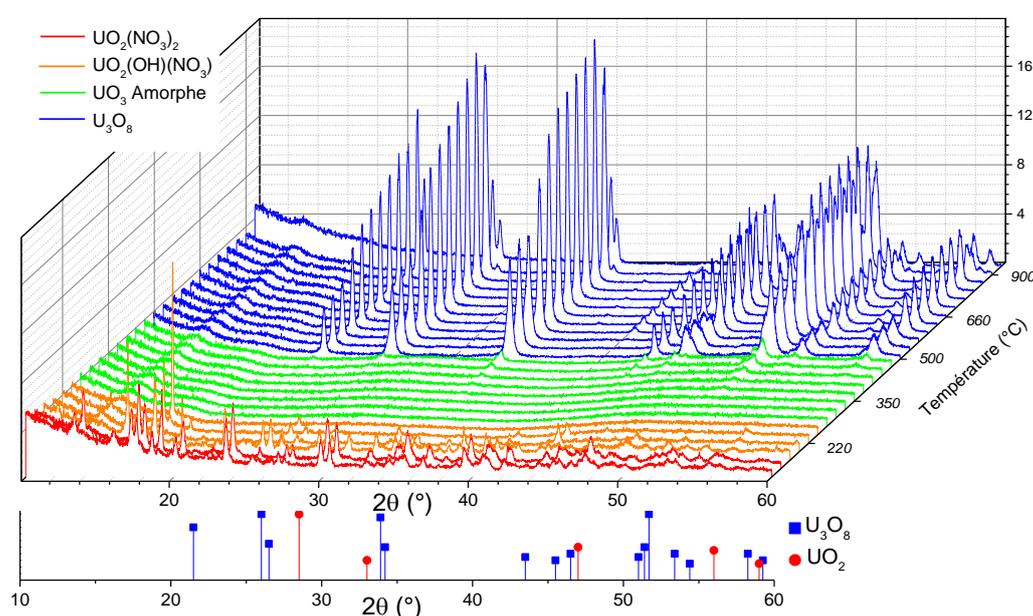


Figure 60 : Thermodiffractogramme du précurseur nitrate d'uranyle. Analyse effectuée sous air entre 25 et 900 °C puis retour à température ambiante ; rampe de montée de 10 °C.min⁻¹ ; 1 scan tous les 20 °C de 25 à 750 °C et 1 scan à 900 °C (U₃O₈ - JCPDS n° 00-047-1493 ; UO₂ - JCPDS n° 00-036-0089 ; UO₂(OH)(NO₃) – JCPDS n° 00-029-1599 ; UO₂(NO₃)₂ – JCPDS n° 01-072-2333)

L'analyse par DRX-HT montre la présence d'un composé amorphe associé à de l'UO₃ de 250 à 500 °C et la formation de U₃O₈ à partir de 500 °C avec une amélioration de la cristallinité lorsque la température augmente.

En conclusion, la dénitruration thermique du nitrate d'uranyle est un processus en trois étapes majeures :

- La première est une étape de déshydratation du précurseur hydraté ;

- La seconde est une étape de décomposition des nitrates qui s'achève vers 250 – 300 °C avec formation d'un oxyde amorphe ;
- Et, la troisième est une étape de réduction de l'oxyde amorphe UO_3 vers U_3O_8 à partir de 500 °C.

1.4. Oxydation de UO_2 sous air

L'objectif de ce travail de thèse est d'obtenir par réaction SCS la conversion du nitrate d'uranyle en oxyde d'uranium UO_{2+x} , qui est susceptible de s'oxyder durant la transformation. Des analyses ont donc été effectuées par DRX-HT pour étudier la stabilité de l' UO_2 durant un traitement thermique et choisir la température opérationnelle optimale pour la mise en œuvre de la réaction SCS.

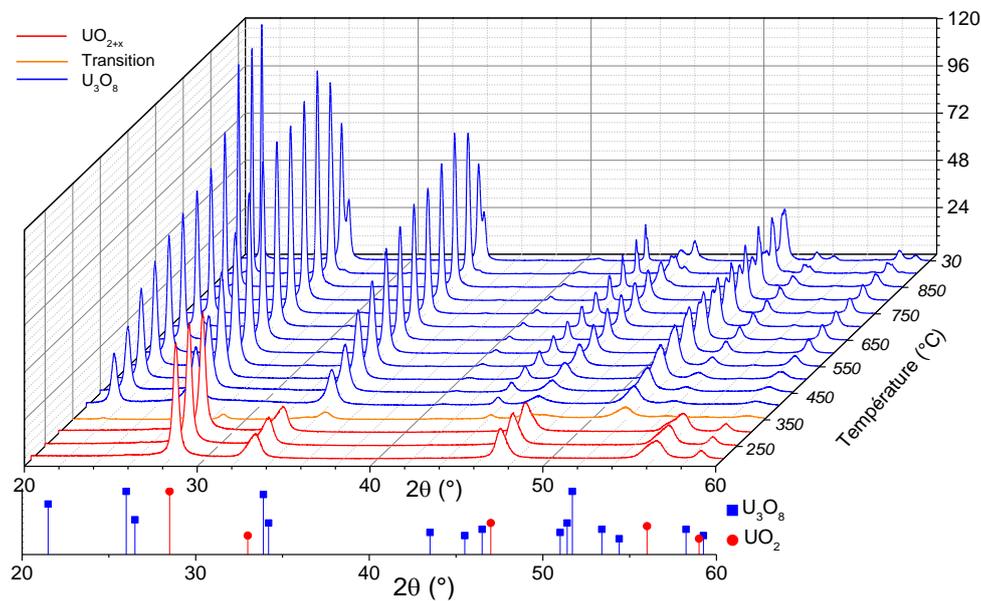


Figure 61 : Thermodiffractogramme d'un oxyde d'uranium UO_2 . Analyse effectuée sous air entre 200 et 900 °C puis retour à température ambiante ; $\dot{T}=10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$; 1 scan a été enregistré tous les 50 °C (U_3O_8 - JCPDS n° 00-047-1493 et UO_2 - JCPDS n° 00-036-0089)

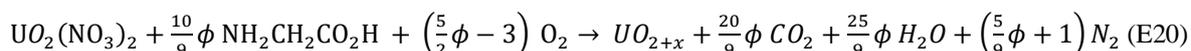
Les diffractogrammes obtenus montrent une transition d' UO_2 de structure fluorine vers U_3O_8 de structure orthorhombique à 350 °C durant le traitement thermique, ce qui est conforme aux résultats de *S. Aronson et al* [113, 114]. Cette température constitue donc le seuil limite pour le traitement thermique du matériau, température insuffisante pour l'élimination des résidus organiques. Dans cette optique, un post-traitement de la poudre n'est envisageable que sous atmosphère réductrice. L'effet de l'atmosphère de calcination sur la chimie redox de l'oxyde d'uranium a été abordé dans certaines des publications déjà mentionnées.

1.5. Conclusion

La dénitrification thermique du nitrate d'uranyle conduit à la formation du composé U_3O_8 pour une température supérieure à 500 °C, à la suite de la formation de différents oxynitrates et oxydes, notamment UO_3 amorphe. Compte tenu de la méconnaissance des conditions opératoires durant la réaction SCS (température de flamme, pO_2 , espèces en phase gaz), il est difficile de prédire les composés intermédiaires qui se formeront lors de cette réaction. En conséquence, nous avons choisis la température de 300 °C pour mettre en œuvre la conversion du nitrate d'uranyle avec les combustibles glycine et acide citrique.

2. Transformation du mélange U/Glycine

L'étude sur le nitrate de gadolinium a permis de mettre en avant certains paramètres influençant la réaction SCS, qui permet d'obtenir un oxyde à faible température ($T < 300$ °C). Dans le cas de l'uranium, les conditions stœchiométriques ($\phi=1$) dépendent de l'équation bilan suivante :



2.1. Système référence : U/glycine à $\phi=1$

Les interactions entre le nitrate d'uranyle et la glycine ont été étudiées pour le mélange U/glycine de richesse stœchiométrique $\phi=1$, et le gel déshydraté a été analysé en spectroscopie IR pour être comparé aux réactifs seuls. En spectroscopie IR (Figure 62), on retrouve sur le mélange U/glycine $\phi=1$ les principaux pics des précurseurs (voir Annexe 5.1). A la température du gel ($T=125$ °C), la glycine n'a pas commencé à se décomposer, et la déshydratation du nitrate d'uranyle débute. On observe un décalage des pics associés au groupement carboxylate de la glycine sur le spectre du mélange, ce qui est similaire au phénomène observé précédemment avec le mélange Gd/glycine. On constate que les spécificités de l'ion uranyle (charge, sphère de coordination, ...) n'empêchent pas la formation du complexe uranyle–glycine–nitrate nécessaire à l'initiation de la réaction SCS.

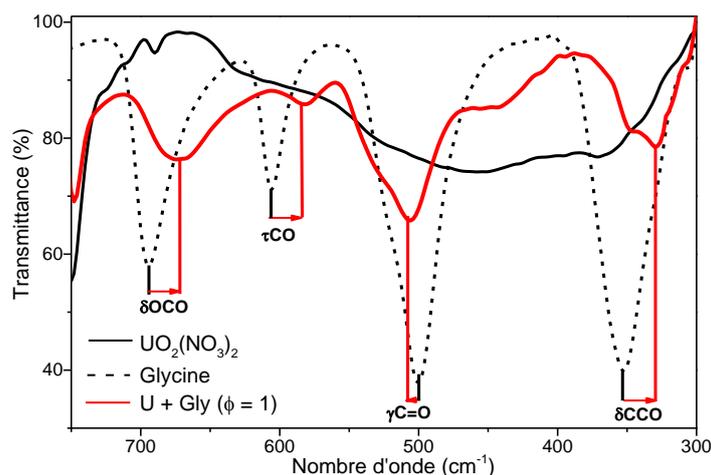


Figure 62 : Analyses par spectroscopie IR des réactifs nitrate d'uranyle et glycine seuls, et du gel obtenu avec le mélange U/glycine à $\phi=1$ – Zoom sur la zone d'intérêt entre 750 et 300 cm^{-1}

Les résultats des analyses ATG-ATD-MS du mélange U/glycine $\phi=1$ (Figure 63 ; Figure 64) montrent qu'il y a une réaction SCS durant le traitement thermique. Une perte de masse de 40,4% instantanée est observée à 235 °C du fait de l'ignition du mélange et de la formation de l'oxyde d'uranium. Un pic d'émission de gaz H_2O , CO_2 , et NO_2 est associé à cette perte de masse. On constate qu'il y a également une perte de masse d'environ 3% entre 250 et 350 °C avec formation de NO_2 et CO_2 . Enfin, on constate que la perte de masse totale mesurée à 700 °C est de 59,6%, ce qui est proche de la perte de masse théorique de 58,8% en cohérence avec la réaction proposée (E20).

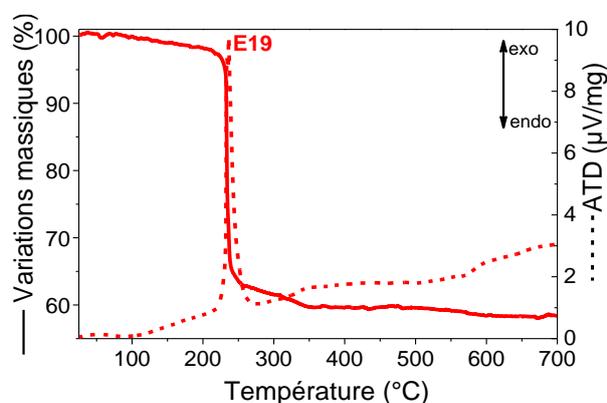


Figure 63 : Courbe ATG-ATD du gel U/glycine à $\phi=1$ – Traitement thermique de 25 à 700 °C à $\dot{T}=10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

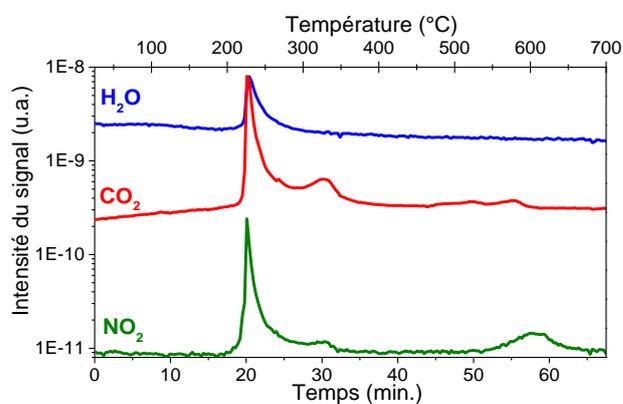


Figure 64 : Suivi par spectrométrie de masse des gaz formés NO_2 ($m/z=46$), CO_2 ($m/z=44$), et H_2O ($m/z=18$) lors des analyses par ATG-ATD du mélange U/glycine en fonction du temps et de la température

Le diffractogramme obtenu sur le produit synthétisé en four tubulaire (Figure 65) montre la formation d'un mélange de phases UO_{2+x} et U_3O_8 . Il y a eu une réduction partielle de l'uranium (VI) en uranium (IV), ce qui indique que l'uranyle a participé à la réaction SCS en réagissant avec la glycine ou les gaz formés. Sur la base de ces différents résultats, on formule l'hypothèse d'une réaction en deux étapes : la première étant la conversion du nitrate en oxyde par combustion, et la seconde étant la réduction partielle de l'U(VI) en U(IV). On constate, grâce au diagramme de phase de l'oxyde d'uranium (Figure 58) que cette phase mixte se forme pour un rapport molaire $2,3 < \text{O}/\text{U} < 2,6$ et une température $T > 1100$ °C. Ces conditions ont été réunies lors de l'ignition du mélange, grâce à une réaction entre la glycine et l'oxyde d'uranium et à un dégagement de chaleur par combustion.

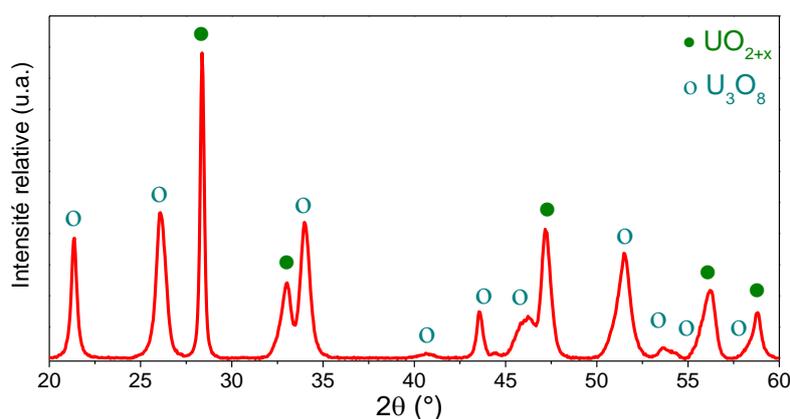


Figure 65 : Diffractogramme du produit de la réaction SCS du mélange U/glycine à $\phi=1$ en four tubulaire à 300 °C (U_3O_8 - JCPDS n° 00-047-1493 & UO_2 - JCPDS n° 00-036-0089)

On note également que l'oxyde d'uranium obtenu après réaction SCS en four tubulaire est différent de celui obtenu lors de la synthèse en plaque chauffante effectuée par *G. Peter Soldani*, qui avait obtenu un mélange d'oxydes UO_{2+x} et U_3O_8 à partir de richesses $\phi \geq 1,1$. Il y a donc un effet du procédé et du mode de combustion sur l'oxyde d'uranium obtenu par SCS. L'étude de l'effet de la réaction SCS sur la chimie oxydoréductrice de l'uranium sera approfondie lors de l'étude de l'effet de la richesse.

2.2. Effet de la richesse

Des travaux antérieurs ont montré l'intérêt de la maîtrise des effets de la richesse sur les propriétés finales de l'oxyde d'uranium [77, 115].

Dans cette étude, les synthèses ont été effectuées avec des mélanges U/glycine de richesses différentes s'étendant de 0,5 à 2,5 en four tubulaire traités thermiquement de 25 à 300 °C à $\dot{T}=10$ °C.min⁻¹. On a pu observer une ignition de chaque mélange réactionnel, à l'exception de la synthèse à $\phi=2,5$. Un résultat similaire avait été obtenu pour le système Gd/glycine. Les poudres obtenues ainsi synthétisées ont été analysées en DRX sur poudre (Figure 66).

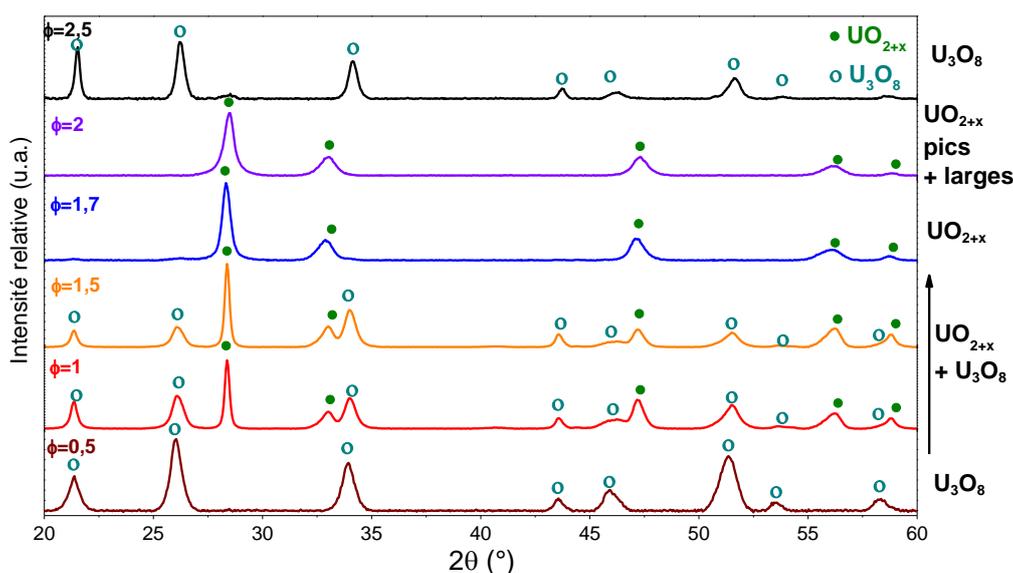


Figure 66 : Diffractogramme des poudres obtenues par réaction SCS de mélanges U/glycine en fonction de la richesse (U_3O_8 - JCPDS n° 00-047-1493 et UO_2 - JCPDS n° 00-036-0089).

La première observation que l'on peut faire au regard de ces diffractogrammes est que la réaction SCS des mélanges U/glycine conduit à la formation de l'oxyde U_3O_8 pour des richesses inférieures à la stoechiométrie ($\phi=0,5$). Ce résultat est comparable à celui qui est observé lors de la conversion par dénitrification thermique à 500 °C du nitrate d'uranyle. On observe une réduction progressive de l'uranium lorsque la richesse augmente, avec formation de l' UO_{2+x} seul à $\phi=1,7$. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par *G. Peter Soldani* [17], qui avait également observé la formation de l'oxyde U_3O_8 pour des richesses très élevées ($\phi=2,5$), ce que l'on associe à une inhibition de l'ignition (phénomène observé avec les mélanges Gd/glycine). On note une absence d'autres phases telles que U_4O_9 et U_3O_7 , contrairement à ce que suggère le diagramme de phase U-O (Figure 58). Cette observation vient étayer l'hypothèse d'une réduction de l' U_3O_8 formé après combustion.

Afin de déterminer plus précisément l'influence de la richesse sur la conversion par réaction SCS, des analyses ATG-ATD-MS ont été effectuées sur les gels U/glycine $\phi=1$ et $\phi=1,7$ (Figure 67 ; Figure 68).

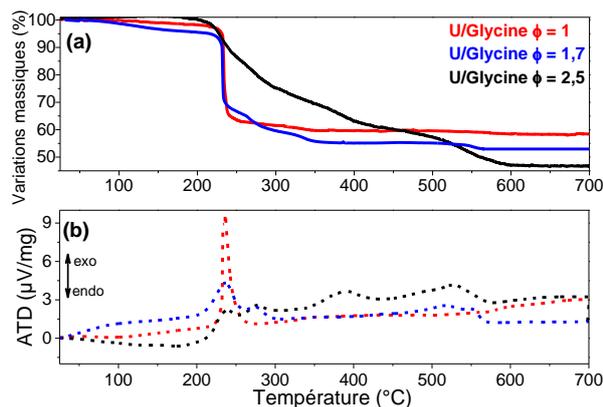


Figure 67 : Courbes (a) ATG et (b) ATD obtenues par traitement thermique de 25 à 700 °C à $\dot{T}=10$ °C.min⁻¹ des gels issus de mélanges U/glycine de richesses 1 ; 1,7 ; 2,5

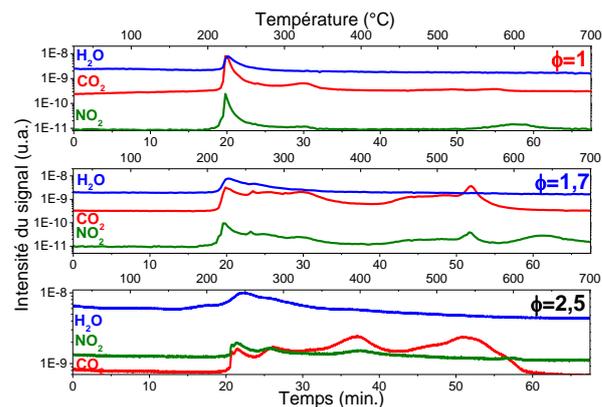


Figure 68 : Suivi par spectrométrie de masse des gaz NO₂ (m/z=46), CO₂ (m/z=44) et H₂O (m/z=18) formés en fonction du temps et de la température lors du traitement thermique de 25 à 700 °C à $\dot{T}=10$ °C.min⁻¹ des gels U/glycine de richesses 1 ; 1,7 ; 2,5

Ces analyses sont assez comparables avec cependant un phénomène moins exothermique dans le second cas, pour lequel on observe également une seconde perte de masse exothermique entre 250 et 300 °C (Figure 67) avec formation de NO₂ et CO₂ (Figure 68). Cette gamme de températures correspond à la première étape de la décomposition de la glycine, ce qui permet d'envisager une décomposition de l'excès de glycine après ignition. Ces différentes observations amènent à supposer que la réduction $\text{U}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{UO}_{2+x}$ observée à $\phi=1,5$ et $\phi=1,7$ serait due à un gaz NH₃, qui est un gaz réducteur. Cette hypothèse se base sur un phénomène similaire observé par *K. V. Manukyan et al* sur le système Ni/glycine, induisant une réduction du nickel au degré d'oxydation I voire 0 [23]. A $\phi=2,5$, les conditions opératoires ne sont pas suffisamment réductrices pour obtenir UO₂, malgré la présence d'un large excès de glycine se décomposant après ignition (Figure 67). Il est vraisemblable que la réduction ne soit possible que lorsque la température est suffisamment élevée puisque la phase UO_{2+x} est observée à forte température sur le diagramme de phase U-O (Figure 58). La formation du gaz NH₃ à $\phi=1,7$ et l'effet de la température seront discutés plus amplement dans le chapitre 4 (paragraphe 1.2).

Les poudres obtenues après synthèse à 300 °C avec les mélanges U/glycine $\phi = 1, 1,7, \text{ et } 2,5$ ont été analysées par spectroscopie IR pour essayer de déterminer quels composés ont été formés après décomposition de la glycine.

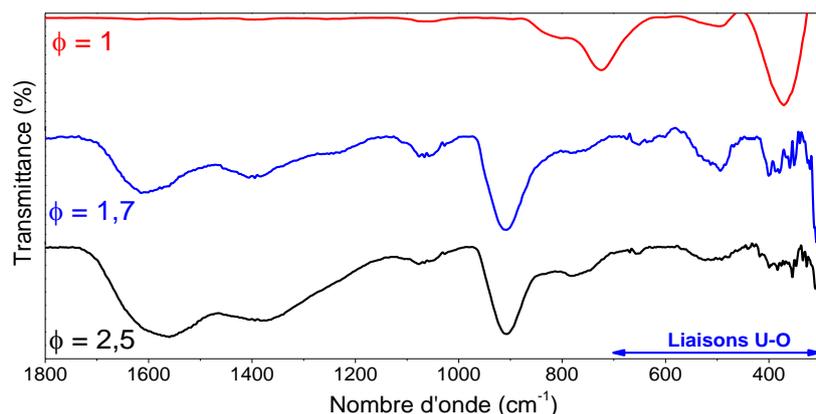


Figure 69 : Spectre IR des poudres obtenues par réaction SCS à 300 °C des mélanges U/glycine en fonction de la richesse

Les spectres IR (Figure 69) de ces matériaux montrent que l'augmentation de ϕ induit une augmentation des composés détectés entre 1800 et 800 cm^{-1} . Ces liaisons ne sont pas clairement identifiées, ce qui laisse penser qu'il s'agit de résidus organiques amorphes. On observe, pour chaque échantillon, la présence de liaisons uranium-oxygène entre 700 et 300 cm^{-1} , ce qui est cohérent avec les résultats des analyses DRX et confirme la présence de l'oxyde d'uranium dans le matériau final.

Les compositions en carbone et en azote des oxydes d'uranium obtenus par réaction SCS en four tubulaire ont été mesurées (Tableau 15).

Richesse ϕ	Ratio molaire C/U	Ratio molaire N/U	T _C %mass	T _N %mass
0,5	0,19	0,11	0,9	0,6
1,0	0,07	0,05	0,4	0,4
1,5	0,17	0,12	1,0	0,8
1,7	0,24	0,14	1,4	1,0
2,0	0,50	0,27	2,4	1,5
2,5	0,74	0,41	3,4	2,2

Tableau 15 : Teneurs en carbone et en azote des poudres obtenues par réaction SCS à 300 °C de mélanges U/glycine en fonction de la richesse.

Les résultats montrent une décomposition optimale des réactifs durant la réaction à richesse stœchiométrique, et une augmentation des T_C et T_N lorsque la richesse s'éloigne de la stœchiométrie. La réaction SCS est donc optimale à $\phi=1$ (T_C et T_N minimales, exothermicité élevée, dégagement gazeux plus important durant l'ignition). Cependant, ces conditions ne sont pas optimales pour la conversion nitrate-oxyde puisqu'elles aboutissent à la formation d'un oxyde $\text{UO}_{2+x}/\text{U}_3\text{O}_8$ alors que la formation de l'oxyde UO_{2+x} a été observée pour $\phi=1,7$. Donc, si la stœchiométrie parfaite permet une consommation quasi-totale du combustible pour la réaction de combustion, on comprend que l'état d'oxydation final

de l'uranium dépend en réalité des gaz relâchés ou issus de réaction gaz-gaz au sein ou en surface de la poudre durant la combustion.

2.3. Conclusions sur les réactions SCS U/glycine

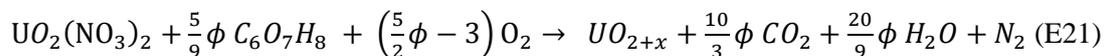
La formation de l'oxyde d'uranium (IV) par traitement à 300 °C du mélange à $\phi=1,7$ est particulièrement intéressante, car la réaction SCS a permis la conversion du nitrate d'uranyle en UO_{2+x} par traitement thermique sous air à 300 °C, sans étape de séparation/filtration (en référence aux procédés par précipitation) et sans besoin d'effectuer un post-traitement sous atmosphère réductrice. La présence de carbone et d'azote dans le produit final devra être néanmoins considérée avec attention lors de l'étape de frittage.

3. Transformation du mélange U/acide citrique

Lors de l'étude de la réaction SCS des mélanges Gd/acide citrique, des différences notables avec les mélanges Gd/glycine avaient pu être observés et que nous rappelons ci-dessous :

- La formation de composés de teneurs en carbone et azote très élevées (à $\phi=1$, la poudre obtenue à 300 °C contient $T_C=5,2$ %mass et $T_N=1,6$ %mass) et nécessitant un post-traitement à 550 °C. Observons que dans le cas de l'oxyde d'uranium, ce post-traitement sous atmosphère oxydant afin d'évacuer au mieux les résidus organiques n'est pas envisageable, car l'oxyde d'uranium (IV) s'oxyde lors d'un traitement thermique sous air (Figure 61) ;
- La richesse optimale pour l'ignition et la formation d'un oxyde mixte monoclinique/cubique se situe à $\phi=0,5$, alors qu'il y a formation d'un oxyde de structure cubique à la richesse stœchiométrique. Dans le cas des mélanges U/glycine, une richesse sur-stœchiométrique a été nécessaire à la formation de l'oxyde d'uranium UO_{2+x} , il est difficile de déterminer a priori pour quelle richesse on obtiendra l'oxyde UO_{2+x} dans le cas où l'acide citrique est utilisé comme combustible.

Compte tenu de ces deux résultats, l'étude de la réaction SCS des mélanges U/acide citrique et de l'effet de la richesse sur la réaction a été menée en nous appuyant sur l'équation bilan de la réaction suivante :



Comme présenté dans le Chapitre 1, quelques études portant sur la réaction SCS avec l'acide citrique et l'uranium ont été effectuées *D. Sanjay Kumar et al* [78, 115]. Les réactions présentées dans ces travaux ont été réalisées par chauffage en plaque chauffante, ce qui diffère de notre étude. Par ailleurs, peu d'explications sont apportées sur les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de ces synthèses et nous tenterons d'apporter des éclaircissements sur ce point.

3.1. Système référence : U/acide citrique à $\phi=1$

Le gel U/acide citrique a été analysé en ATG-ATD-MS (Figure 70 ; Figure 71) afin de déterminer si le mélange donnait lieu à une décomposition des réactifs par réaction SCS.

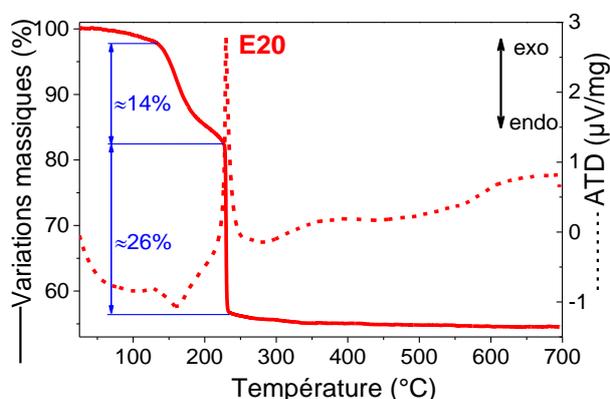


Figure 70 : Courbe ATG-ATD de 25 à 700 °C à $\dot{T}=10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous air avec le gel U/acide citrique $\phi=1$

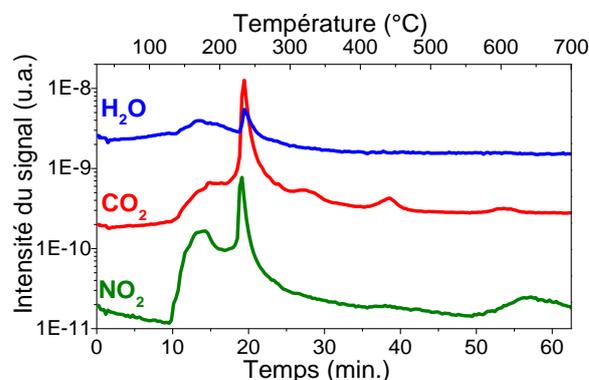


Figure 71 : Spectres de masses des gaz H_2O ($m/z=18$), CO_2 ($m/z=44$), et NO_2 ($m/z=46$) enregistrés lors des analyses en ATG-ATD du gel U/acide citrique $\phi=1$

Durant le traitement thermique du gel, on observe une réaction endothermique avec une perte de masse de 14% entre 150 et 225 °C et une émission de gaz NO_2 , CO_2 , et H_2O qui indiquent une première réaction entre l'acide citrique et les nitrates. Bien que ce phénomène endothermique ait été observé par d'autres auteurs et notamment par *D. Sanjay Kumar et al* (Figure 72), aucune explication définitive n'a été apportée. Toutefois, nous avons également observé ce phénomène avec le gel Gd/acide citrique et l'avions associé à une élimination d'une partie des nitrates par évaporation (qui se produit à 175 °C).

L'intensité du pic d'émission des gaz NO_2 montre qu'une quantité importante de nitrate a réagi durant cette réaction, ce qui implique la présence d'un excès de combustible dans le mélange lors de l'ignition. On observe une ignition à 225 °C avec une perte de masse instantanée de 26% due à la réaction de combustion du composé formé précédemment, l'émission des gaz NO_2 , CO_2 , et H_2O et associée à un phénomène exothermique. L'absence de perte de masse significative après l'ignition montre que les nitrates et l'acide citrique ont complètement réagi et qu'il ne reste qu'une faible quantité de carbone et d'azote après ignition comme l'indiquent les mesures faites sur l'échantillon élaboré en four tubulaire ($T_C=1,1\text{ \% mass}$; $T_N=0,5\text{ \% mass}$). Enfin, on mesure une perte de masse totale de 54,5% en ATG proche de la valeur théorique de 53,9%. Il y a une différence notable avec les résultats obtenus avec le mélange Gd/acide citrique, pour lequel des résidus organiques sont présents en grande quantité dans le produit final à 300 °C.

Les analyses effectuées en ATG sur un mélange U/acide citrique de ratio molaire combustible/nitrate de 0,25 (soit $\phi\sim 0,45$) présentent une similitude avec nos résultats (Figure 72). [78]

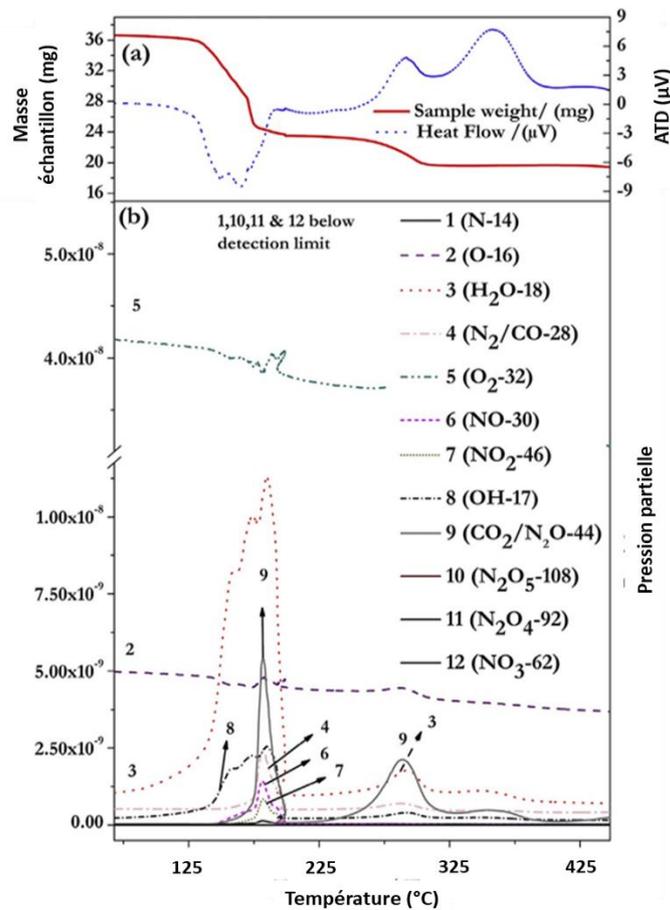


Figure 72 : (a) Courbe ATG-ATD et (b) spectres de masse des gaz formés lors du traitement thermique d'un gel U/acide citrique de ratio $R=0,25$ [78]

Les courbes ATG présentées ci-dessus (Figure 70) montrent une plus forte perte de masse durant la réaction de combustion à 230 °C, ce qui est dû à une réaction SCS optimale à richesse $\phi=1$. Ceci est également confirmé par l'analyse des gaz effectuée par spectrométrie de masse, qui montre que la décomposition des réactifs est complète durant la réaction de combustion (Figure 71), alors que les résultats obtenus par *D. Sanjay Kumar et al* montrent que des nitrates sont encore présents dans le mélange à des températures supérieures à 300 °C (Figure 72). La sous-stœchiométrie du mélange réactionnel n'a sans doute pas permis une décomposition de tous les réactifs durant la combustion.

Des essais ont été réalisés sur des quantités plus importantes de gel U/acide citrique $\phi=1$ en four tubulaire de 25 à 300 °C afin de réaliser des examens structuraux.

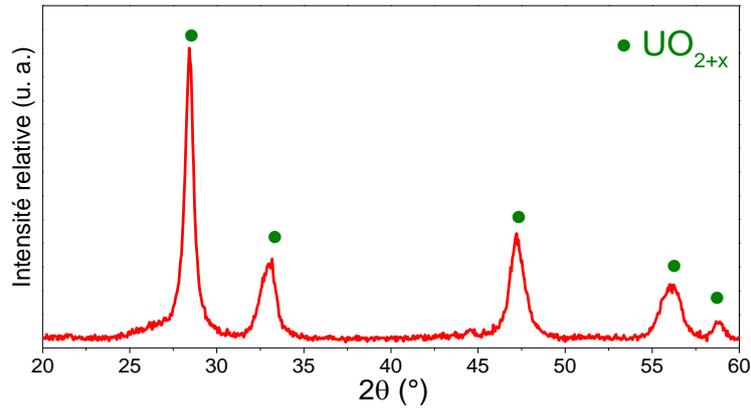


Figure 73 : Diffractogramme du produit de la réaction SCS du mélange U/acide citrique $\phi=1$ à 300 °C (UO₂ – JCPDS n° 00-036-0089)

Le diffractogramme obtenu montre que, à la différence de la dénitruration du nitrate d'uranyle qui conduit à la formation d'UO₃ à 350 °C (voir partie 1.3), la réaction SCS du mélange U/acide citrique à $\phi=1$ produit un matériau constitué uniquement d'UO_{2+x} seul après l'ignition. Comme pour le cas du mélange U/glycine à $\phi=1,7$, il y a eu une réduction complète de l'uranium lors du traitement thermique, mais le mélange U/acide citrique permet une réduction complète avec un mélange à richesse $\phi=1$. En observant les résultats des analyses ATG-ATD-MS (Figure 70 ; Figure 71), on peut expliquer cet effet par l'élimination des nitrates lors de la réaction précédant l'ignition du mélange U/acide citrique conduisant à un mélange plus riche en combustible. La décomposition du combustible pendant l'ignition induit l'émission de gaz CO et CO₂ rendant les conditions plus réductrices et permettant d'obtenir l'UO_{2+x}.

3.2. Effet de la richesse

L'effet de la richesse a été étudié pour les mélanges U/acide citrique $0,5 < \phi < 1,2$ et les poudres obtenues par réaction SCS en four tubulaire de 25 à 300 °C à $\dot{T}=10$ °C.min⁻¹ sous air ont été analysées en DRX (Figure 74).

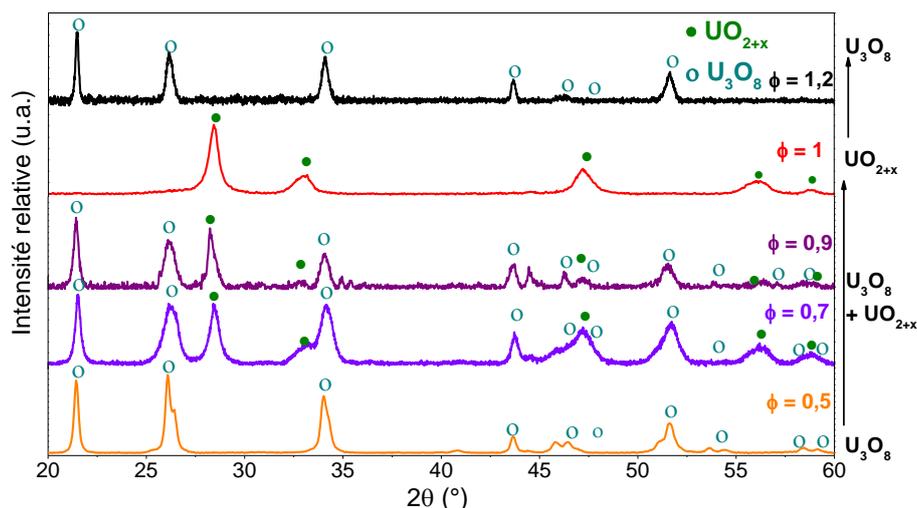


Figure 74 : Diffractogrammes des poudres obtenues par réaction SCS des mélanges U/acide citrique en fonction de la richesse (U_3O_8 - JCPDS n° 00-047-1493 et UO_2 - JCPDS n° 00-036-0089)

Comme pour les mélanges U/glycine, on observe un effet de la richesse du mélange sur la réduction de l'uranium, et on constate que seul le mélange à $\phi=1$ permet la formation de l' UO_{2+x} . Les diffractogrammes obtenus montrent la formation de l'oxyde U_3O_8 à richesse $\phi=0,5$, ce qui s'explique par une quantité de combustible insuffisante pour la réduction totale de l'uranium (VI). On constate également la formation du mélange d'oxyde U_3O_8/UO_{2+x} à $\phi = 0,7$ et $0,9$ et une réduction partielle de l'uranium.

La structure U_3O_8 a été obtenue pour $\phi=1,2$, ce qui indique que les conditions n'étaient pas suffisamment réductrices pour obtenir UO_{2+x} . Les analyses ATG-ATD-MS (Figure 75 ; Figure 76) montrent qu'effectivement la conversion du mélange U/acide citrique $\phi=1,2$ s'effectue sur une plage de température plus large que celle observée à $\phi=1$. La température de flamme atteinte est plus faible (pic faiblement exothermique), ce qui est défavorable à la décomposition de l'excès d'acide citrique et à la production de gaz réducteurs pouvant entraîner la réduction de U(VI) en U(IV).

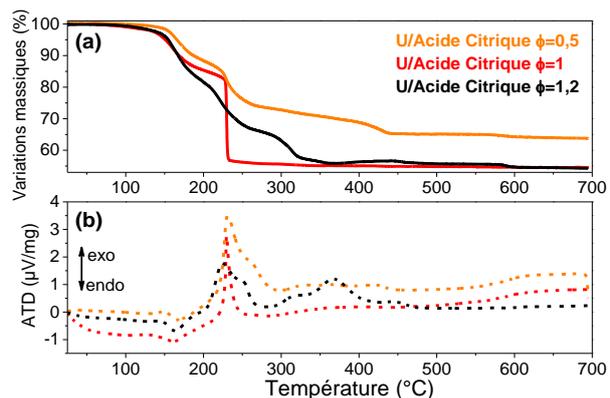


Figure 75 : Courbes (a) ATG et (b) ATD de 25 à 700 °C à 10 °C.min⁻¹ de gels U/acide citrique obtenus par déshydratation des mélanges de richesses $\phi=0,5$; $\phi=1$; $\phi=1,2$

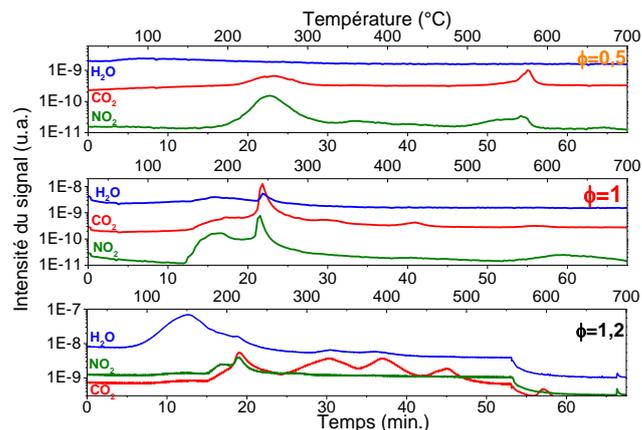


Figure 76 : Spectres de masses des gaz H₂O (m/z=18), CO₂ (m/z=44), et NO₂ (m/z=46) enregistrés lors des analyses en ATG-ATD des gels U/acide citrique

Les analyses carbone et azote (Tableau 16) montrent une augmentation de la quantité de carbone dans le matériau lorsque la richesse augmente. Cet effet de la richesse a été confirmé par les spectres IR des produits de la réaction SCS (Figure 77), qui montrent une forte présence de carbone et d'azote entre 1800 et 700 cm⁻¹ pour les richesses les plus élevées et des liaisons uranium-oxygène détectées entre 600 et 300 cm⁻¹.

Richesse ϕ	Ratio molaire C/U	Ratio molaire N/U	T _C %mass	T _N %mass
0,5	0,05	0,16	0,3	1,2
0,7	0,07	0,09	0,5	0,7
0,9	0,10	0,10	0,6	0,7
1,0	0,18	0,08	1,1	0,5
1,2	0,45	0,16	2,1	0,9

Tableau 16 : Valeurs mesurées des T_C et T_N et ratios molaires en carbone et azote des poudres U/acide citrique obtenues en fonction de la richesse ϕ

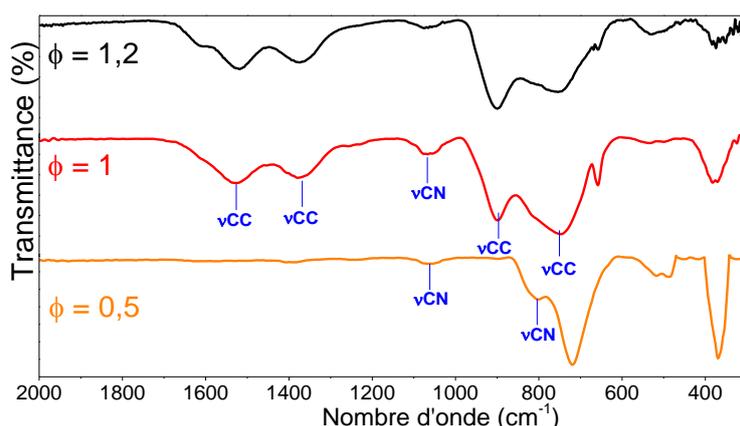


Figure 77 : Spectre IR des poudres synthétisées par réaction SCS de mélange U/acide citrique en fonction de la richesse.

3.3. Bilan des essais U/acide citrique

Les résultats obtenus en utilisant l'acide citrique comme combustible montrent que la réaction est optimale à $\phi=1$ car elle permet la formation de l' UO_{2+x} par réduction de U(VI) en U(IV). Les T_C et T_N de ces composés sont respectivement de 1,1 %mass et 0,5%mass et inférieures à celles des poudres U/glycine $\phi=1,7$.

4. Conclusion sur les essais en U

Etant donné que la réaction SCS repose sur une réaction redox entre nitrates et combustibles, nous avons pu constater que les réactions de combustion des mélanges U/glycine et U/acide citrique présentent des analogies avec celles observées pour le gadolinium. Toutefois, les conditions oxydoréductrices post-ignition imposées par la combustion du combustible et la température influencent la réduction U(VI)→U(IV). Ce phénomène est particulièrement sensible au paramètre richesse. Il a été possible d'observer la formation de l' UO_{2+x} lors des synthèses menées avec les mélanges U/glycine à $\phi=1,7$ et U/acide citrique à $\phi=1$. Bien que les résultats des analyses C et N laissent penser que la poudre U/acide citrique est la plus apte pour le frittage, les deux combustibles ont été conservés pour des études ultérieures, afin de déterminer lequel est le plus approprié pour la synthèse de solution solides (U-Ce), pour l'application à un procédé industriel, et pour la préparation de pastilles denses par frittage. Observons également que les analyses relatives à l'observation de la morphologie des poudres obtenues ont été reportées au début de chapitre 6 car elles conditionnent le choix des matériaux retenus pour le frittage.

Chapitre 4 : Discussion

Ce chapitre vise à préciser des éléments transverses rencontrés dans les différents systèmes étudiés. Trois principaux points seront abordés :

- La comparaison de la réaction SCS avec la dénitrification thermique ;
- Le lien entre le gonflement du mélange et la réaction SCS observé dans les systèmes mettant en œuvre la glycine ;
- Le calcul de la température de flamme adiabatique qui conditionne les transitions de phase observées dans les systèmes mettant en œuvre le gadolinium.

1. Comparaison SCS/Dénitrification

La dénitrification thermique d'un nitrate métallique permet d'obtenir un oxyde métallique avec certaines caractéristiques (Annexe 2.2). Cette méthode nécessite néanmoins un apport calorifique élevé. Les méthodes de dénitrification thermique et de combustion en solution ont été comparées pour le système avec le gadolinium et le système avec l'uranium.

1.1. Nitrate de gadolinium

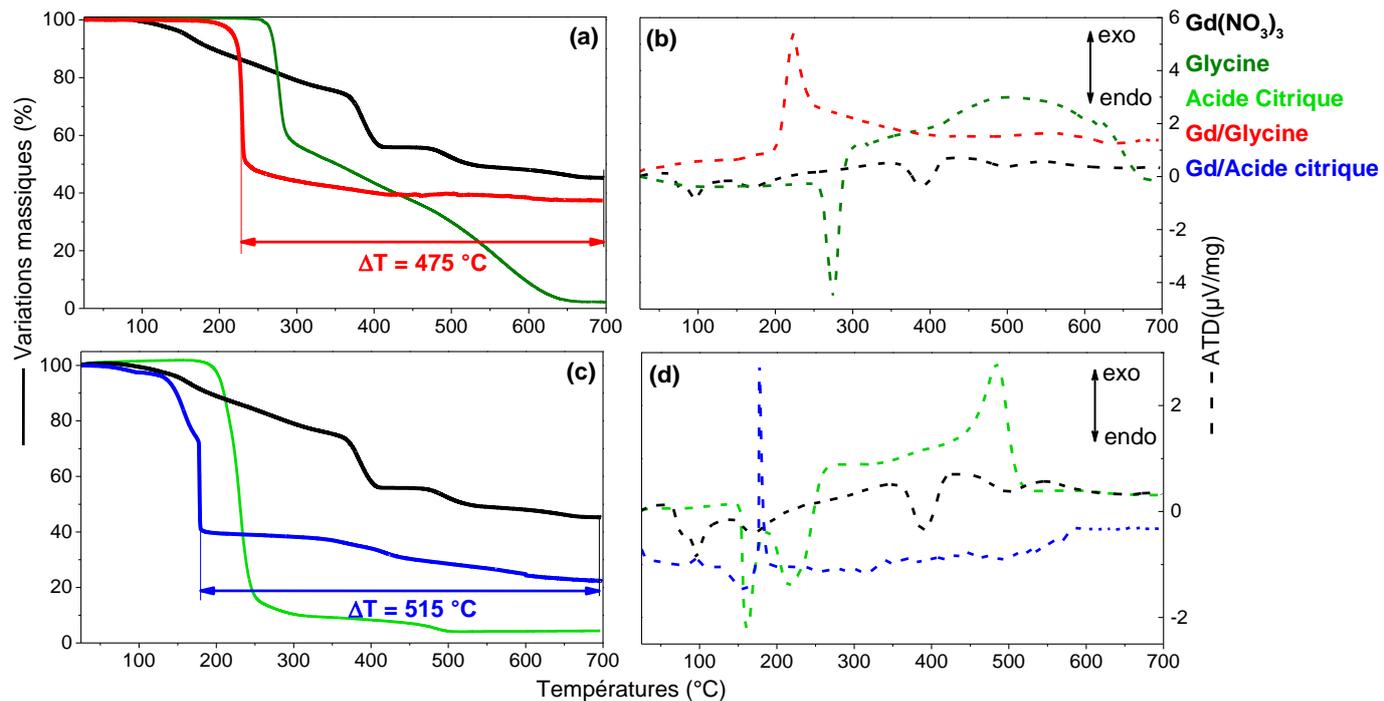


Figure 78 : Courbes (a, c) ATG et (b, d) ATD superposées du nitrate de gadolinium, des combustibles (a, b) glycine et (c, d) acide citrique, et des gels (a, b) Gd/glycine $\phi=1$ et (c, d) Gd/acide citrique $\phi=1$ – analyses effectuées sous air de 25 à 700 °C à $\dot{T}=10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

On observe que la réaction SCS se produit de façon très différente de la dénitrification thermique. Dans le cas du système Gd/glycine $\phi=1$, la réaction SCS conduit à une diminution d'environ 475 °C (Figure 78) de la température de conversion. Cette diminution de température est basée sur la perte de masse mesurée. La réaction SCS s'effectue rapidement avec le phénomène d'ignition associé, alors que la dénitrification thermique se produit en plusieurs étapes correspondant au départ des nitrates comme cela a été décrit par Ayodele [116] et Melnikov [117] pour le nitrate de gadolinium (Tableau 17). L'analyse ATD indique que la réaction SCS est associée à un phénomène exothermique alors que la simple décomposition thermique du nitrate et de la glycine est endothermique. Ces résultats attestent que la réaction SCS ne résulte pas de la superposition des décompositions thermiques des deux réactifs et que le complexe formé entre le nitrate métallique et le combustible permet l'ignition du mélange.

Des conclusions similaires peuvent être formulées à l'examen des résultats obtenus avec l'acide citrique, dans ce cas l'écart de température est de 515 °C. L'acide citrique a un comportement différent de la glycine car il fond à 153 °C et se décompose en acides aconitique, citraconitique et itaconitique à partir de 175 °C [118]. De plus, le gel présente une perte de masse associée à un phénomène endothermique avant ignition qui a été attribué à un départ de nitrates ce qui entraîne une diminution de la richesse optimale du mélange (voir Annexe 7).

Enfin, la comparaison des pertes de masse théoriques et mesurées montre un assez bon accord entre la réaction supposée et la réaction observée. Les données acquises lors de cette étude ont été répertoriées dans le Tableau 17.

Nom	Mélange et procédé	Réaction	m/m _i (%)	m/m _i (%)	Température associée (°C)
			Théorique	Mesuré	
E22		$4(\text{Gd}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{Gd}_4(\text{NO}_3)_{12}, 4\text{H}_2\text{O} + 20\text{H}_2\text{O}$	80	83,6	75
E23		$\text{Gd}_4(\text{NO}_3)_{12}, 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Gd}_4\text{O}(\text{NO}_3)_{10}, 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2$ $+ \frac{1}{2}\text{O}_2$	92,5	87,5	340
E24	Gd(NO ₃) ₃ , 6H ₂ O Dénitration thermique	$\text{Gd}_4\text{O}(\text{NO}_3)_{10}, 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Gd}_4\text{O}_4(\text{NO}_3)_4, \text{H}_2\text{O} + 6\text{NO}_2$ $+ \frac{3}{2}\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	71,7	73,4	400
E25		$\text{Gd}_4\text{O}_4(\text{NO}_3)_4, \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Gd}_4\text{O}_5(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ $+ \text{H}_2\text{O}$	86,8	85,4	485
E25		$\text{Gd}_4\text{O}_5(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{Gd}_2\text{O}_3 + 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	87	94	700
E10	Gel Gd/glycine Réaction SCS	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O} + \frac{5}{3}\phi \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ $+ \left(\frac{15}{4}\phi - 1\right) \text{O}_2$	37,5	38	225
		$\rightarrow \frac{1}{2} \text{Gd}_2\text{O}_3 + \frac{10}{3}\phi \text{CO}_2 + \left(\frac{25}{6}\phi + 6\right) \text{H}_2\text{O}$ $+ \left(\frac{5}{6}\phi + \frac{3}{2}\right) \text{N}_2$	(à φ = 1)	(à φ = 1)	
E11	Gel Gd/acide citrique Réaction SCS	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O} + \frac{5}{6}\phi \text{C}_6\text{O}_7\text{H}_8 + \left(\frac{15}{4}\phi - 1\right) \text{O}_2$	35,9	35,2	185
		$\rightarrow \frac{1}{2} \text{Gd}_2\text{O}_3 + 5\phi \text{CO}_2 + \left(\frac{10}{3}\phi + 6\right) \text{H}_2\text{O} + \frac{3}{2}\text{N}_2$	(for φ = 1)	(for φ = 1)	

Tableau 17 : Récapitulatif des pertes de masses théoriques et mesurées en ATG-ATD des réactions de dénitrification thermique et SCS du nitrate de gadolinium

1.2. Nitrate d'uranyle

Les analogies suivantes peuvent être faites entre les conversions du nitrate d'uranyle et du nitrate de gadolinium par dénitrification thermique et les différentes réactions SCS étudiées :

- Conversion thermique en plusieurs étapes
- Exothermicité des réactions SCS entraînant un écart de température pour la conversion
- Réaction SCS influencée par le combustible et la richesse

Toutefois, comme nous l'avons déjà dit la différence majeure entre les deux systèmes concerne le fait que l'uranium possède plusieurs degrés d'oxydation. Le même protocole que pour le nitrate de gadolinium et les systèmes Gd/glycine et Gd/acide citrique ont été appliqués au nitrate d'uranyle et aux systèmes U/glycine φ=1,7 et U/acide citrique φ=1 (Figure 79 ; Tableau 18).

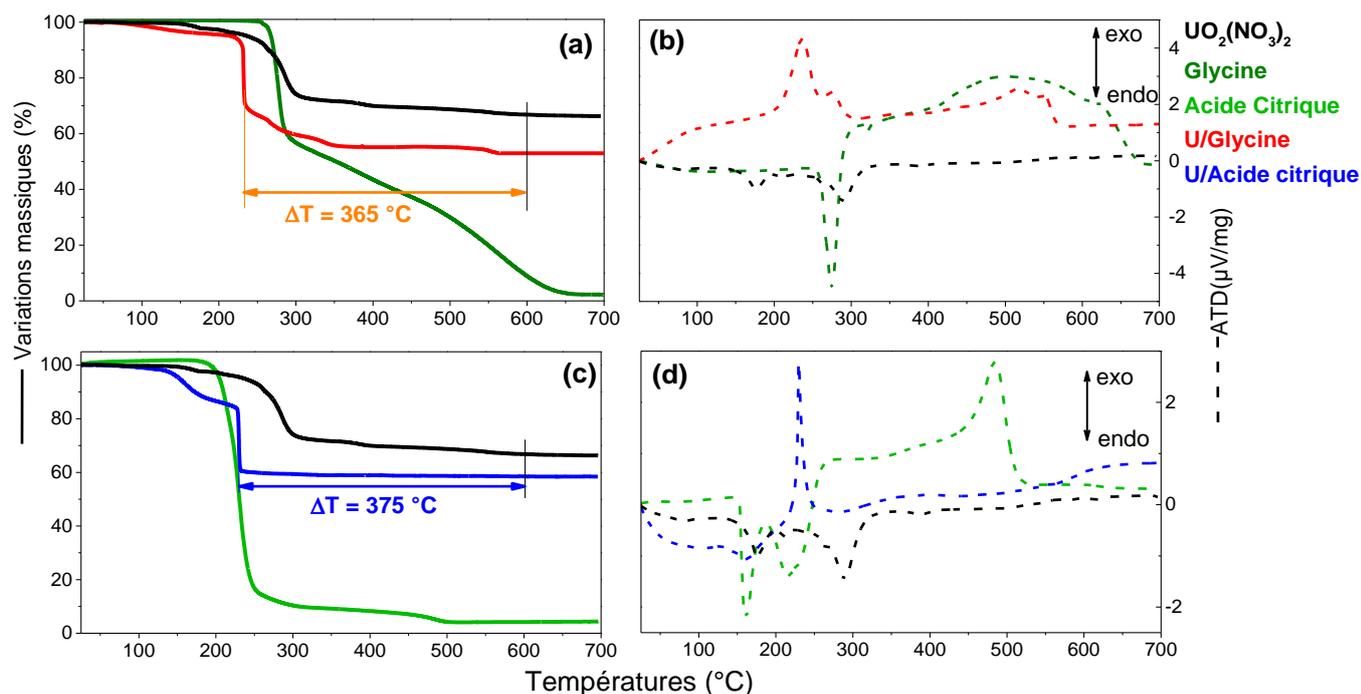


Figure 79 : Courbes (a, c) ATG et (b, d) ATD superposées du nitrate d'uranyle, des combustibles (a, b) glycine et (c, d) acide citrique, et des gels (a, b) U/glycine $\phi=1,7$ et (c, d) U/acide citrique $\phi=1$ (pour lesquels il y a eu formation de l' UO_{2+x}) – analyses effectuées sous air de 25 à 700 °C à $\dot{T}=10$ °C.min⁻¹

Nom	Mélange et procédé	Réaction	m _f /m _i (%)		Température associée (°C)
			Théorique	Mesuré	
E17	$UO_2(NO_3)_2$	$2UO_2(NO_3)_2, 2H_2O \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + UO_2(OH)(NO_3) + H_2O$	75,9	90,9	200 – 250
E18	Dénitration thermique	$UO_2(NO_3)_2 + UO_2(OH)(NO_3) \rightarrow 2UO_3$	53,8	71,6	250 – 350
E19	(après déshydratation)	$3UO_3 \rightarrow U_3O_8 + \frac{1}{2}O_2$	53	66	500
E20	Gel U/glycine	$UO_2(NO_3)_2 + \frac{10}{9}\phi NH_2CH_2CO_2H + \left(\frac{5}{2}\phi - 3\right) O_2$	50,4	52,7	235
	Réaction SCS	$\rightarrow UO_{2+x} + \frac{20}{9}\phi CO_2 + \frac{25}{9}\phi H_2O + \left(\frac{5}{9}\phi + 1\right) N_2$	(à $\phi = 1,7$)	(à $\phi = 1,7$)	
E21	Gel U/acide citrique	$UO_2(NO_3)_2 + \frac{5}{9}\phi C_6O_7H_8 + \left(\frac{5}{2}\phi - 3\right) O_2$	53,9	54,5	225
	Réaction SCS	$\rightarrow UO_{2+x} + \frac{10}{3}\phi CO_2 + \frac{20}{9}\phi H_2O + N_2$	(à $\phi = 1$)	(à $\phi = 1$)	

Tableau 18 : Récapitulatif des pertes de masses théoriques et mesurées en ATG-ATD des réactions de dénitration thermique et SCS du nitrate d'uranyle

Comme pour les systèmes avec le gadolinium, la réaction SCS permet d'amener la température de conversion du nitrate d'uranyle à une température inférieure à celle de la dénitration thermique. Cependant, la dénitration thermique a permis d'obtenir l'oxyde U_3O_8 à 600 °C, alors que la réaction

SCS permet d'obtenir l'oxyde UO_{2+x} . La chimie redox de l'uranium est influencée par différents paramètres (composés réducteur formé, température) propres à la réaction SCS, que nous avons tenté d'expliquer. Dans le cas du mélange U/glycine $\phi=1,7$, on suppose que la réduction est due à une réaction entre l'oxyde d'uranium et l'ammoniac et cette hypothèse a fait l'objet d'une analyse en ATG-ATD-MS avec suivi du gaz NH_3 (Figure 80).

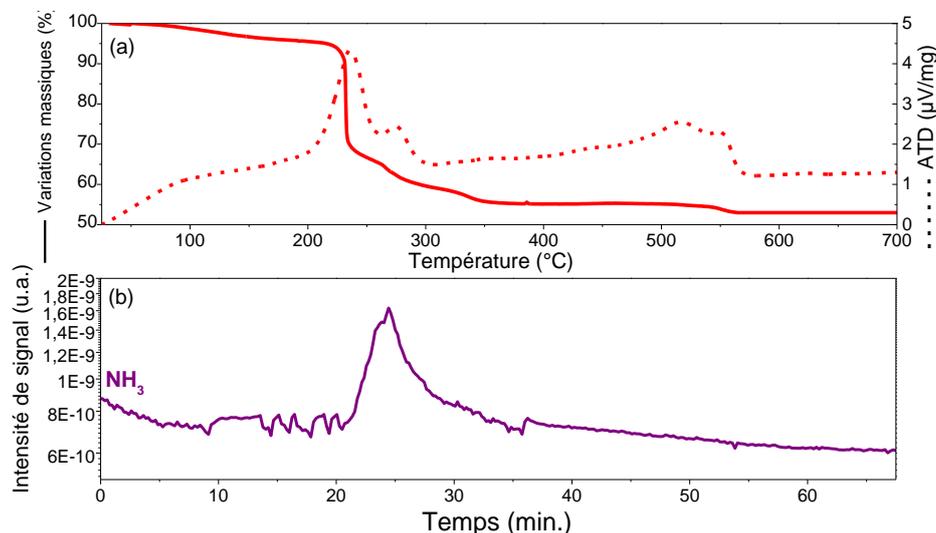


Figure 80 : (a) Courbe ATG-ATD et (b) suivi par MS du gaz NH_3 ($m/z=16$) – Traitement thermique du gel U/glycine $\phi=1,7$ sous air de 25 à 700 °C à $\dot{T}=10$ °C.min⁻¹

La formation d'ammoniac a été observée juste après l'ignition de la réaction SCS, durant la seconde et la troisième perte de masse du mélange U/glycine $\phi=1,7$ entre 250 et 300 °C. Cette gamme de température correspond à la première étape de décomposition thermique de la glycine aboutissant à la formation de NH_3 , ce qui confirme que les deux pertes de masse observées après l'ignition sont dues à la décomposition d'un excès de combustible. En sachant que ce gaz est un agent réducteur, on en conclut que la formation de l' UO_{2+x} durant la réaction SCS a pour origine une réaction entre le gaz NH_3 et l'oxyde d'uranium formé après ignition permettant la réduction de l'uranium (VI).

Dans le cas de l'acide citrique, la décomposition du combustible ne permet pas la formation du gaz NH_3 . Ici, la présence d'une unique réaction exothermique du mélange U/acide citrique suggère une réduction par CO et CO_2 durant l'ignition. En effet, l'acide citrique est un combustible apportant une importante quantité de carbone au mélange qui, en se décomposant en gaz CO et CO_2 durant l'ignition, renforcent les conditions réductrices du milieu en accord avec les principes de l'équation de *O. L. Boudouard et al* [119].

Enfin, d'après le diagramme de phase U-O présenté dans le chapitre 3 (Figure 58), la température a également une influence sur la chimie redox de l'uranium. En effet, le diagramme de phase établit qu'une température élevée contribue à la formation de l'oxyde UO_{2+x} (pour un rapport O/U fixe). Dans le cas des réactions SCS, l'ignition génère une flamme et constitue une source de chaleur qui, associée aux conditions réductrices évoquées, permettent la formation de l'oxyde UO_{2+x} . Dans le

cas du mélange U/acide citrique, la réduction de l'uranium s'effectue pendant l'ignition, ce qui signifie que la température de flamme a un impact conséquent sur l'oxyde final.

En conclusion, d'un point de vue énergétique, la réaction SCS est avantageuse par rapport à la dénitration thermique puisque dans tous les cas elle induit une diminution de la température de conversion nitrate oxyde de plusieurs centaines de degrés. De plus, dans le cas du nitrate d'uranyle, la réaction SCS permet de réunir des conditions de milieu et de température favorables à une réduction de l'uranyle en UO_{2+x} .

2. Gonflement

2.1. Etude du système de référence Gd/glycine ($\phi=1$ et $\dot{T}=10$ °C.min⁻¹)

Le gonflement du gel dans les systèmes avec la glycine a été observé dans différents travaux antérieurs (Image 16). En revanche, très peu d'auteurs ont étudié ou tenté de décrire ce phénomène alors qu'il semble qu'il soit un facteur clé pour l'ignition du mélange. De plus, il a été constaté que ce phénomène de gonflement est spécifique au combustible glycine et est absent avec l'acide citrique et l'urée.

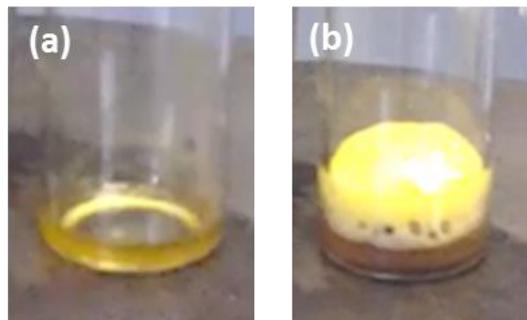


Image 16 : Images d'un mélange U/glycine (a) à l'état de gel après déshydratation et (b) durant le gonflement du gel précédent l'ignition

Une première approche a été de quantifier ce gonflement (Figure 81) en travaillant dans les conditions de richesse $\phi=1$ pour le système Gd/glycine à $\dot{T}=10$ °C.min⁻¹ (voir Annexe 3.2.1).

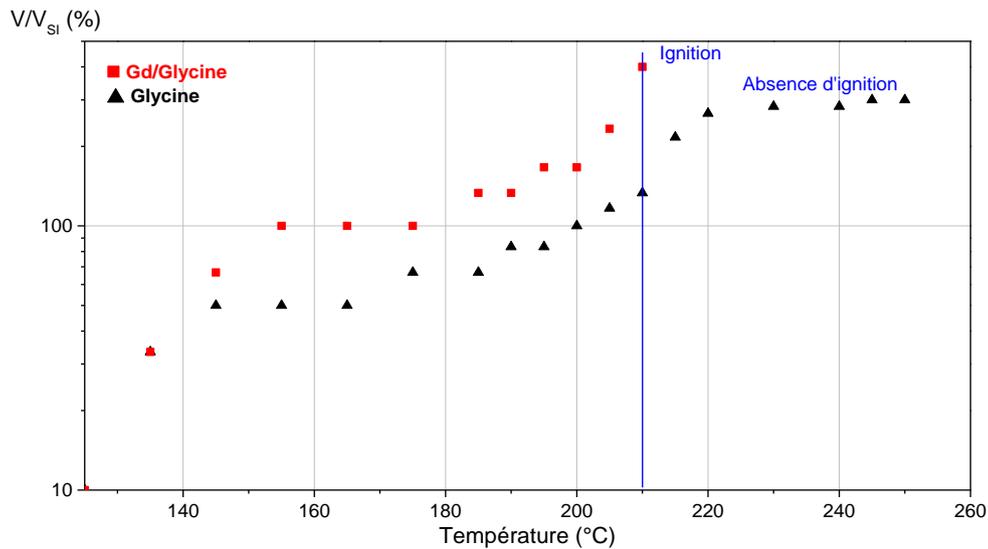


Figure 81 : Evolution du volume de la glycine et du gel Gd/glycine $\phi=1$ durant un traitement thermique à $\dot{T}=10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

En comparant le mélange Gd/glycine et la glycine seule, on observe que la glycine seule possède un gonflement similaire à celle du mélange Gd/glycine (augmentation de 300%). Cependant, un palier est atteint autour de 220 °C, température proche de l'ignition des systèmes étudiés. Le mélange Gd/glycine présente un gonflement légèrement supérieur atteignant près de 400% d'augmentation au moment de l'ignition, ceci pouvant être expliqué par la présence d'ions gadolinium et de nitrates interagissant avec la glycine et qui tendent à renforcer l'augmentation de volume du mélange durant le traitement thermique. Dans les deux cas, le gonflement a pour origine supposée la viscosité du gel qui ralentit l'évacuation des gaz issus de la déshydratation et la décomposition des réactifs. Les premières hypothèses qui apparaissent montrent qu'un phénomène lié à une diminution de la densité de matière du mélange par augmentation du volume pourrait affecter la conductivité thermique du mélange et donc la propagation de la réaction de combustion.

2.2. Effet de la richesse sur le gonflement

Les interactions entre les ions avec la formation d'un complexe sont les premières étapes conduisant à la réaction de combustion. En s'intéressant à cette complexation, nous avons étudié le gonflement du gel à des richesses présentant des différences de matériaux finaux telles que : les transitions de phases cristallines ou l'absence d'ignition sans formation d'oxyde (Figure 82).

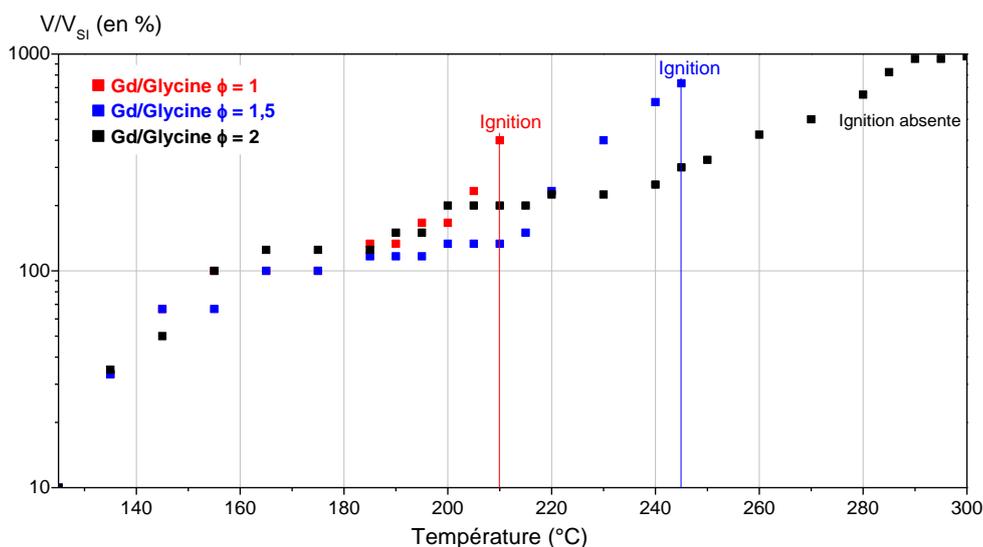


Figure 82 : Evolution du volume de mélanges Gd/glycine en fonction de la richesse

Pour rappel, en augmentant la richesse, l'oxyde de gadolinium était obtenu pour des richesses jusqu'à 1,7 avec un faible niveau de cristallinité. A richesse $\phi=2$, le matériau obtenu n'était pas cristallin et présentait une quantité de carbone élevée ($T_C=11,3\%$ massique).

En suivant l'évolution du gonflement du gel, on remarque que les profils sont similaires et que le gonflement suit le gonflement de la glycine seule. Cependant, la température d'ignition est fortement influencée. En effet, à richesse $\phi=1,5$, l'ignition démarre à 245 °C contrairement à richesse $\phi=1$ (210 °C) jusqu'à la température de 245 °C, le gonflement se poursuit pour atteindre 700%. A $\phi=2$, il y a formation d'une poudre noire après une importante augmentation du volume (~1000%) et une absence d'ignition du mélange. Le composé noir obtenu possède une morphologie semblable à celle de la glycine seule après traitement thermique à 250 °C, ce qui confirme que le large excès de glycine s'est décomposé durant le gonflement sans réagir avec les nitrates et que la poudre obtenue à 300 °C est constituée des produits de décomposition de la glycine. En augmentant la quantité de glycine dans le mélange, celui-ci requiert une température plus élevée pour réagir alors que le gonflement se poursuit et peut empêcher l'ignition de se produire.

2.3. Effet de la rampe sur le gonflement

En suivant le même principe, on a suivi l'évolution du gonflement du gel sur la rampe de température de la synthèse par combustion (Figure 83).

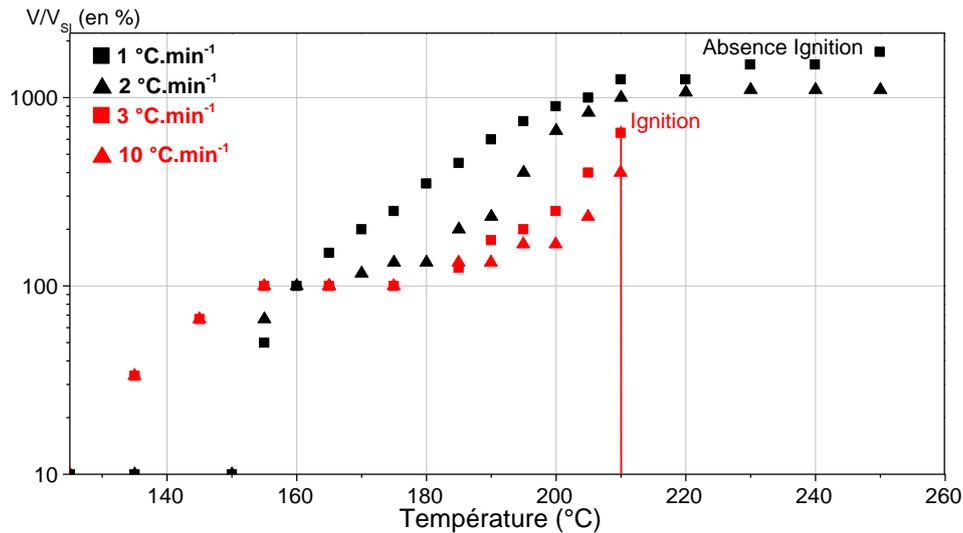


Figure 83 : Evolution du volume de mélanges Gd/glycine $\phi=1$ en fonction de la température pour les différentes rampes de montée en température \dot{T} considérées (résultats représentés en pourcentage du volume de la solution initiale)

Pour des rampes inférieures à $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, une absence d'ignition avait été observée et un matériau amorphe était obtenu. A partir de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, le matériau possédait les deux caractéristiques soit une partie cristalline et une partie amorphe. Le gonflement du gel de cette rampe \dot{T} suit le même profil que celui observé à la rampe de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. L'ignition est observée même si tout le matériau n'est pas converti en oxyde. A une rampe inférieure à $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, le gonflement du gel est supérieur au gonflement mesuré de $\dot{T} = 3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et atteint un palier autour de la température d'ignition relevée pour les systèmes $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Pour $\dot{T} > 3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ le gel gonfle et l'ignition se produit à une température de $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ alors que, pour $\dot{T} < 3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ le gel gonfle durant tout le traitement thermique et forme un composé brun après une importante augmentation de volume (de 1000 à 2000 % du volume de la solution initiale). L'absence d'ignition pour ces rampes peut être une conséquence d'une diminution de la densité de matière du mélange induite par une forte augmentation du volume qui ne permet pas à la réaction de combustion d'être auto-propagante. A la rampe de transition $\dot{T} = 3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, une hétérogénéité de la réaction de combustion a été observée et associée à une différence de gonflement entre le haut et le bas du mélange due à un relâchement de gaz partant du bas du mélange.

2.4. Cas des mélanges U/glycine

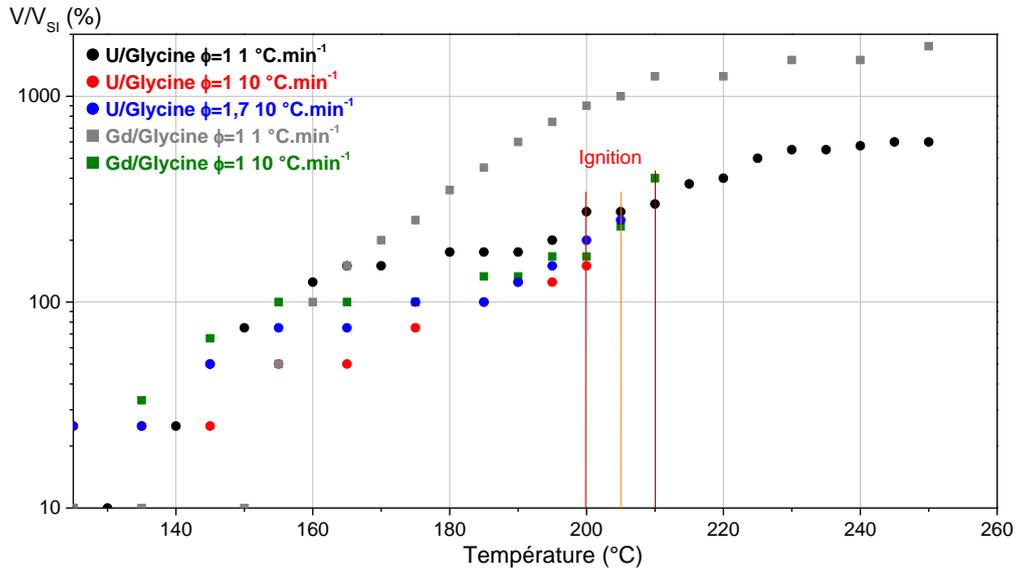
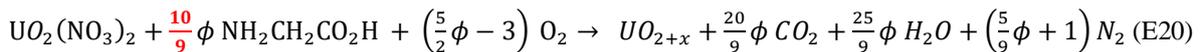
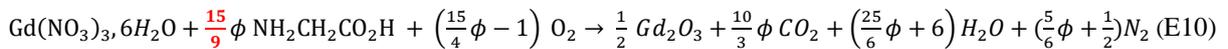


Figure 84 : Comparaison des gonflements des gels Gd/glycine et U/glycine

En comparant les courbes de gonflement des gels Gd/glycine et U/glycine, on constate que l'augmentation de volume du mélange durant le gonflement est moins importante avec le mélange U/glycine qu'avec le mélange Gd/glycine. Cette différence est associée à la masse de glycine dans le gel, qui change selon le mélange réactionnel :



Pour une même richesse ($\phi=1$), la masse de glycine du gel U/glycine (42 mg de glycine pour 1 mL de solution initiale) est inférieure à celle du gel Gd/glycine (74 mg de glycine pour 1 mL de solution initiale). Enfin, comme pour le mélange Gd/glycine, il y a un effet de la rampe et de la richesse sur le gonflement du mélange U/glycine. Donc, si on souhaite déterminer quel sera l'effet du gonflement sur la réaction SCS, il est nécessaire de tenir compte de la quantité de combustible utilisée pour la réaction.

2.5. Bilan de l'étude du gonflement

En conclusion, on constate que, dans le cas des mélanges Gd/glycine et U/glycine, les changements de densité de matière provoqués par le gonflement du gel influencent l'ignition et le produit final (voir Chapitre 2 : 2.3.2), et il a été montré que ce phénomène est propre à la glycine (Figure 81 ; Figure 82). On peut formuler l'hypothèse que le gonflement est dû à des interactions entre molécules

rendues possibles par les groupements fonctionnels du combustible (interactions amine – carboxylate). Ces interactions permettraient la formation de chaînes moléculaires se rigidifiant durant le traitement thermique. Les interactions entre molécules sont renforcées par la formation de complexes gadolinium – glycine – nitrates dans le gel, ce qui expliquerait pourquoi le gonflement du gel Gd/glycine est plus fort que celui de la glycine seule. C’est en diminuant la densité de matière du mélange que le gonflement va empêcher la propagation de la réaction SCS dans le volume du mélange (Figure 83) Cette augmentation du volume progressive lorsque le traitement thermique est lent aboutit à l’absence de réaction de combustion.

3. Température de flamme

Les poudres obtenues après réaction SCS appliquée à des mélanges Gd/glycine de richesses différentes montraient un phénomène de transition de la structure cristalline de l’oxyde de gadolinium lorsque la richesse du mélange augmentait. Cet effet de la richesse peut être expliqué par la température atteinte durant l’ignition. Cette température peut être mesurée ou calculée en employant les tables de données thermodynamiques. Plusieurs études ont constaté que la température atteinte lors de la combustion (notée T_C), aussi appelée température de flamme, augmente avec la richesse pour des valeurs de richesse $\phi < 1 - 1,5$, puis diminue lorsque l’on passe à des richesses sur-stœchiométriques (voir Chapitre 1 ; paragraphe 1.5.1). En utilisant une approche thermodynamique simple, la température de flamme adiabatique (T_{ad}) peut être calculée, et cette température augmente proportionnellement à la quantité de combustible ajoutée, ce qui est contraire à la température de combustion. De nombreux facteurs ont été invoqués pour expliquer cette différence : des conditions expérimentales non-adiabatiques, une dissipation de la chaleur par les gaz, l’absence de réaction entre l’oxydant (nitrates ou oxygène) et le combustible en excès. Une autre éventualité serait liée à l’emploi d’une équation bilan incorrecte pour représenter la réaction SCS, ce qui change les équilibres énergétiques considérés et la température T_{ad} calculée. Seule la publication d’A. S. Mukasyan *et al* [27] reproduit une diminution de la température de flamme adiabatique pour $\phi > 1$ avec les mélanges nitrate de fer + glycine, probablement en utilisant un ensemble de données thermodynamiques représentatives de la réaction SCS. Les différentes études traitant de la température de flamme amènent à constater qu’il est difficile de déterminer la température atteinte lors de l’ignition, surtout pour les mélanges de richesse non-stœchiométrique ($\phi \neq 1$).

Lors de cette étude, une faible valeur des T_C et T_N a été mesurée pour le produit de la réaction SCS du mélange Gd/glycine à $\phi=1$, indiquant que l’équation bilan proposée est représentative de la réalité. Pour ce cas particulier, on peut appliquer l’équation de la température de flamme adiabatique (E26-28) avec les données thermodynamiques regroupées dans le Tableau 19 :

$$T_{ad} = T_{ig} - Q/\bar{c}_p \quad (E26)$$

$$Q = \sum_j n_j \Delta_j H_f^0 - \sum_i n_i \Delta_i H_f^0 \quad (E27)$$

$$\bar{c}_p = \sum_j n_j c_j \quad (E28)$$

Où Q est la chaleur relâchée durant la réaction SCS, \bar{c}_p la chaleur spécifique moyenne des produits à température ambiante, T_{ig} la température ambiante à partir de laquelle l'ignition du mélange débute, i et j désignent les réactifs et les produits, n_i et n_j les quantités molaires de chaque composé.

Composés	ΔH_f^0 (kJ.mol ⁻¹)	c_p (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
Gd(NO ₃) ₃ , 6H ₂ O	-3072,3	
Glycine, solid	-528,5	
Gd ₂ O ₃ , solid	-1825	106,7
H ₂ O (g)	-241,8	30
CO ₂ (g)	-393,1	43
N ₂ (g)	0	27
O ₂ (g)	0	25

Tableau 19 : Données thermodynamiques utilisées pour le calcul de la T_{ad}

La température T_{ad} calculée pour le mélange Gd/glycine à $\phi=1$ est proche des 1505 °C, ce qui est supérieur à la température nécessaire à la transition d'une structure cubique vers une structure monoclinique (1200 °C) et la structure observée en DRX est cohérente avec ce résultat. Comme discuté précédemment, une diminution de la température de flamme lorsque la richesse est éloignée de la stœchiométrie a été suggérée pour expliquer le phénomène de transition observé en fonction de la richesse.

Cependant, le calcul de la température de flamme adiabatique est théorique, et donc limité car il ne permet pas d'expliquer l'absence d'ignition aux richesses 0,3, 0,5, 2, et 2,2, et il ne peut être corrélé à l'inhibition de l'ignition lorsque le gonflement du mélange est trop élevé. De plus, l'équation de la T_{ad} ne peut être appliquée aux mélanges Gd/acide citrique, pour lesquels l'oxyde monoclinique est obtenu à $\phi=0,5$ et l'oxyde cubique est formé à $\phi=1$, ni aux mélanges Gd/urée pour lesquels il n'y a pas d'ignition. Également, ce calcul est difficilement applicable au nitrate d'uranyle et aux mélanges uranium-cérium, car la chimie oxydoréductrice de ces éléments intervient dans la réaction de combustion. La réaction de réduction de l'uranium dépend du combustible employé (voir Chapitre 3) et contribue à un gain de chaleur pour la flamme car il s'agit d'une réaction redox faiblement exothermique.

Chapitre 5 : Vers un système réel

1. Introduction

L'un des objectifs de ce travail est d'obtenir la conversion des nitrates d'actinides (U, Pu) en une solution solide d'oxydes la plus homogène possible pour la fabrication d'un combustible MOX. La solution issue du procédé PUREX est concentrée en acide nitrique (1 à 3M), c'est pourquoi nous avons étudié l'influence de la concentration en nitrate sur la conversion du nitrate d'uranyle par SCS (paramètre jamais étudié pour la conversion par SCS du nitrate d'uranyle). Par ailleurs, nous avons également étudié la possibilité de convertir un mélange nitrate d'uranyle et nitrate de cérium en une solution solide, le cérium étant dans ce cas un simulant du plutonium (oxydes stables au D. O. +IV). Ces différents éléments sont présentés dans ce chapitre.

2. Effet du milieu dispersant

2.1. Effet sur le mélange U/glycine $\phi=1,7$

Des synthèses ont été effectuées en four tubulaire de 25 à 300 °C à 10 °C.min⁻¹ avec des mélanges U/glycine à $\phi=1,7$ avec différentes concentrations en acide nitrique (de 1,5M à 15M). On a pu observer, dans le cas des réactions de mélange à concentration en acide nitrique égale à 5M, 7,5M, et 15M, une faible ignition, et la formation d'une poudre de couleur orange caractéristique de UO₃. Les oxydes ainsi synthétisés ont été caractérisés par DRX sur poudre (Figure 85) et leurs teneurs en carbone et azote ont été déterminées (Tableau 19). De plus, la transformation du précurseur jusqu'à l'oxyde a été suivie par ATG-ATD (Figure 86).

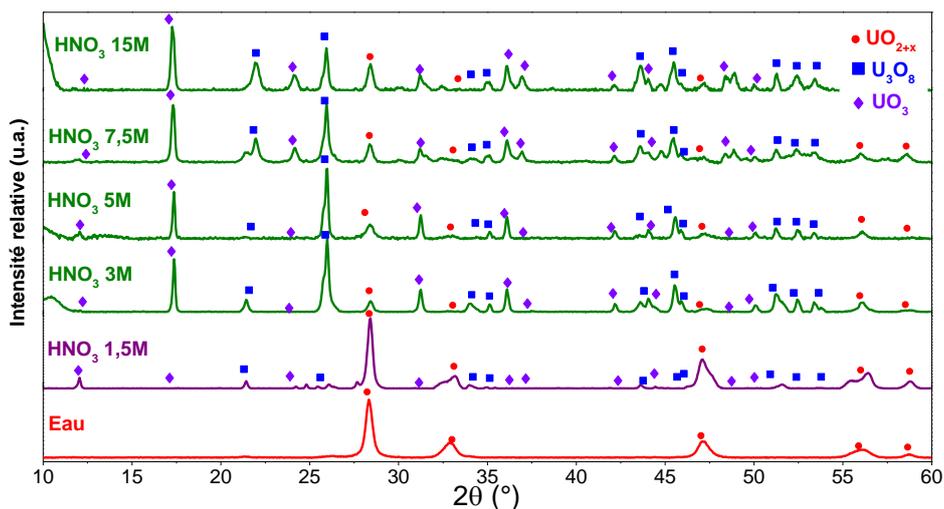


Figure 85 : Diffractogramme des produits de la réaction SCS de mélanges U/glycine à $\phi=1,7$ préparés avec différentes concentrations en acide nitrique (U_3O_8 - JCPDS n° 00-047-1493 ; UO_2 - JCPDS n° 00-036-0089 ; UO_3 - JCPDS n° 00-031-1419)

Alors que le mélange U/glycine à $\phi=1,7$ dans l'eau réagit pour former l' UO_{2+x} seul, il y a formation d'un matériau avec une présence majoritaire d' UO_{2+x} accompagné d'une phase minoritaire d' U_3O_8 et UO_3 pour le mélange HNO_3 à 1,5M. Dans le cas des oxydes obtenus pour une acidité supérieure ($HNO_3 > 1,5M$), on observe une présence minoritaire d' UO_{2+x} et la formation principale d' U_3O_8 et d' UO_3 . Il n'y a pas d'effet réducteur de la réaction SCS pour de fortes concentrations en acide nitrique, ce que l'on a cherché à expliquer par analyse ATG/ATD (Figure 86).

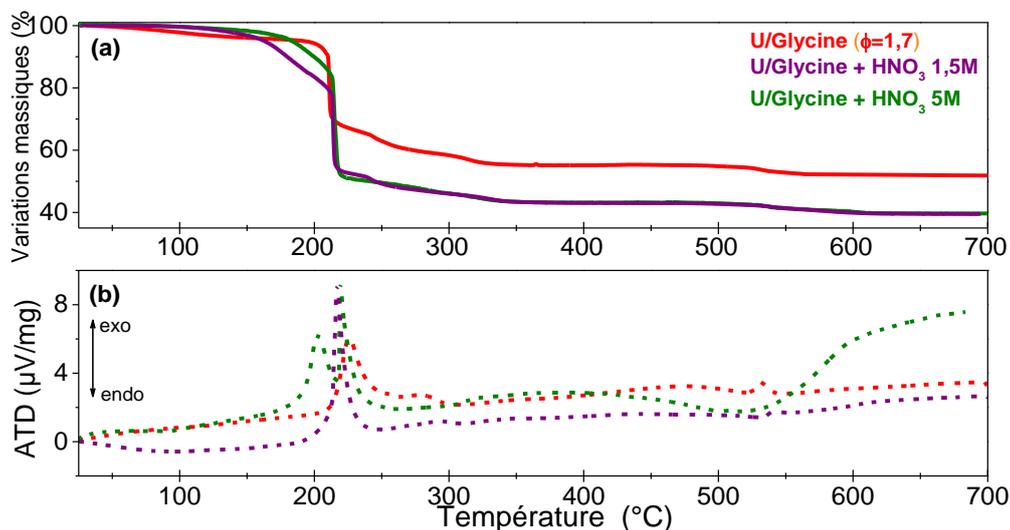


Figure 86 : Courbe (a) ATG et (b) ATD avec traitement thermique de 25 à 700 °C à 10 °C.min⁻¹ de gels U/glycine à $\phi=1,7$ préparés avec différentes concentrations en acide nitrique

Les analyses ATG-ATD des mélanges dans l'eau, 1,5 M et 5 M d'HNO₃ sont sensiblement identiques avec une perte de masse brutale à 225 °C associée à une réaction exothermique caractéristique de l'ignition. La perte de masse entre 150 et 215 °C des mélanges avec HNO₃ est probablement due à une réaction entre l'excès d'acide nitrique et la glycine (voir Annexe 6 et 7). On suppose que, à cause de cette réaction, il y aurait une quantité insuffisante de glycine pour une réduction de l'uranium post-ignition.

[HNO ₃]	Ratio molaire C/U	Ratio molaire N/U	T _C %mass	T _N %mass
0M	0,24	0,14	1,4	1,0
1,5M	0,04	0,21	0,2	1,4
3M	0,04	0,25	0,2	1,6
5M	0,06	0,28	0,3	1,7
7,5M	0,05	0,37	0,2	1,9
15M	0,05	0,44	0,2	2,2

Tableau 20 : Ratio molaire et teneur en carbone et en azote mesurées des produits de la réaction SCS de mélanges U/glycine $\phi=1,7$ en fonction de la concentration en acide nitrique.

Les T_C et T_N mesurées dans les produits finaux (Tableau 20) indiquent une diminution de la quantité de carbone et une augmentation de la quantité d'azote du produit final lorsque l'on ajoute de l'acide nitrique dans le mélange. Il y a donc eu une réaction entre l'acide nitrique et le combustible durant le traitement thermique qui a consommé une partie de la glycine présente avant l'ignition et qui, par réaction avec les nitrates, a entraîné la formation d'azote dans le produit final.

Dans le cas des mélanges U/glycine, le combustible peut réagir avec les nitrates, ce qui modifie la composition du mélange lors de l'ignition et signifie également que l'acide nitrique n'aura pas le même effet pour un combustible différent (voir Annexe 6).

2.2. Effet sur le mélange U/acide citrique $\phi=1$

Des synthèses ont été effectuées en four tubulaire de 25 à 300 °C avec des mélanges U/acide citrique $\phi=1$ de concentrations en acide nitrique différentes. On a pu observer une ébullition du mélange jusqu'à 200 °C avec émission de vapeurs, puis une ignition du mélange et la formation d'une poudre noire, qui a été analysée par DRX.

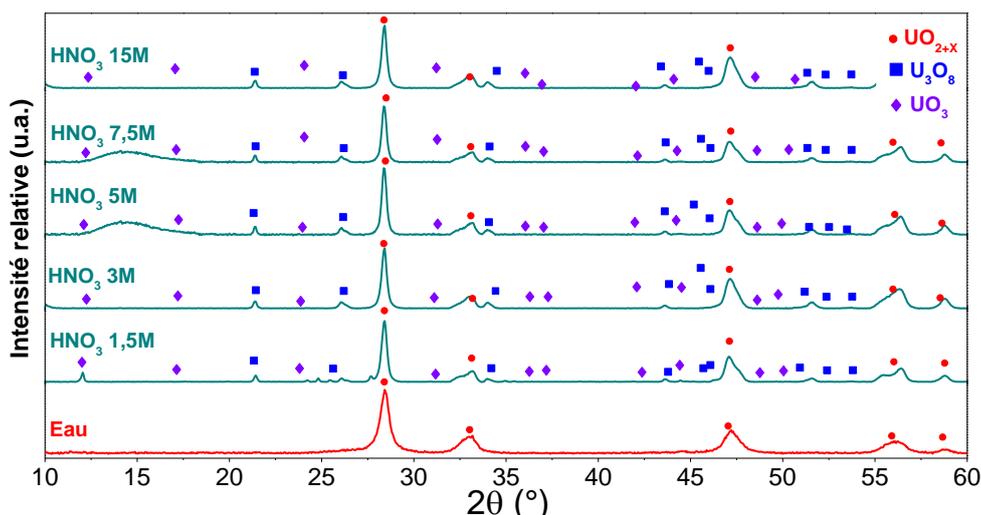


Figure 87 : Diffractogramme des produits de la réaction SCS de mélanges U/acide citrique à $\phi=1$ préparés avec différentes concentrations en acide nitrique (U_3O_8 - JCPDS n° 00-047-1493 ; UO_2 - JCPDS n° 00-036-0089 ; UO_3 – JCPDS n° 00-031-1419)

Les diffractogrammes obtenus (Figure 87) montrent la formation d'un oxyde d'uranium constitué d' UO_{2+x} majoritaire et d'oxydes U_3O_8 et UO_3 très minoritaires pour chaque mélange réactionnel ayant contenu de l'acide nitrique. Contrairement aux mélanges U/glycine à $\phi=1,7$, il n'y a pas d'effet majeur du milieu dispersant sur le degré d'oxydation de l'uranium. On peut envisager qu'avec l'acide citrique les conditions sont suffisamment réductrices pour permettre la formation de UO_{2+x} .

[HNO ₃]	Ratio molaire C/U	Ratio molaire N/U	T _C %mass	T _N %mass
0M	0,18	0,08	1,1	0,5
1,5M	0,20	0,07	1,0	0,4
3M	0,16	0,08	0,8	0,5
5M	0,16	0,09	0,8	0,5
7,5M	0,06	0,09	0,3	0,5
15M	0,04	0,07	0,2	0,4

Tableau 21 : Ratio molaire et teneur en carbone et en azote mesurées pour les oxydes synthétisés à partir de mélanges U/acide citrique $\phi=1$ en fonction de la concentration en acide nitrique.

Les T_C et T_N des poudres ont été mesurées (Tableau 21). Les T_N des poudres obtenues varient peu malgré l'ajout d'acide nitrique au mélange, et les T_C diminuent pour de fortes concentrations en acide nitrique, ce qui pourrait être une conséquence de la présence d'oxydes d'azote dans l'atmosphère. Néanmoins, les T_C et T_N sont cohérentes avec les DRX et montrent que la réaction SCS des mélanges U/acide citrique est peu influencée par la présence de nitrates.

Ces résultats laissent penser que l'acide citrique est un meilleur candidat pour l'application de la réaction SCS à un procédé industriel de conversion de nitrates d'actinides pour la synthèse de solutions solides.

3. Synthèses de solutions solides d'oxydes U-Ce

3.1. Introduction

Le cérium a été choisi comme simulant pour le plutonium car tous deux possèdent des états d'oxydation III et IV et sont stables au degré d'oxydation IV sous forme oxyde. Les combustibles glycine et acide citrique ont été choisis pour cette étude, et les premiers essais ont été effectués sur des mélanges U-Ce/glycine à $\phi=1,7$ et U-Ce/acide citrique à $\phi=1$ par analogie avec les richesses optimales pour la conversion du nitrate d'uranyle. Trois compositions en U-Ce ont été étudiées : 75%-25% ; 50%-50% ; 25%-75%, ainsi que les pôles purs, et l'effet de la richesse a également été investigué.

3.2. Transformation du mélange U-Ce/glycine

3.2.1. Comparaison des réactions U/glycine et U-Ce/glycine à $\phi=1,7$

Dans des essais préliminaires, nous avons comparé la conversion d'un mélange équimolaire des deux nitrates à celle du nitrate d'uranyle seul.

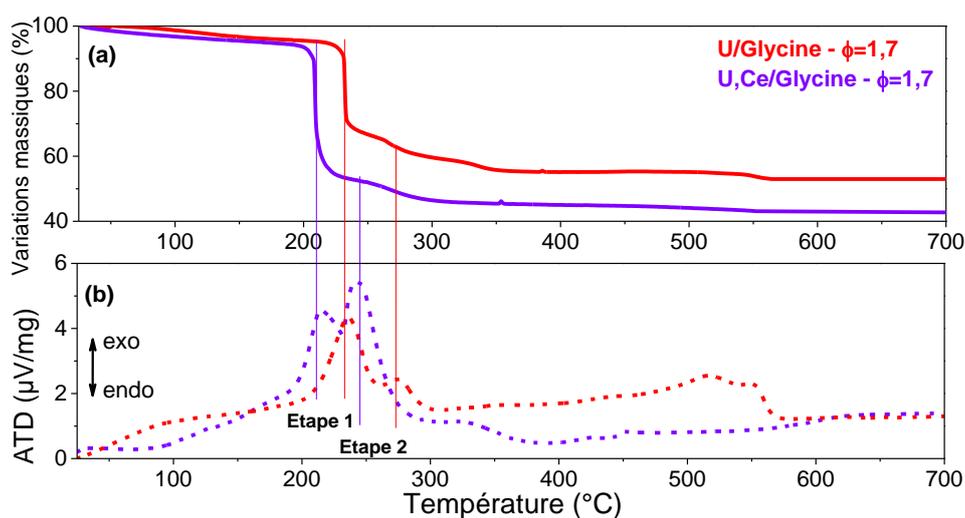


Figure 88 : Courbe (a) ATG et (b) ATD de 25 à 700 °C à 10 °C.min⁻¹ des gels U/glycine et U(50%)-Ce(50%)/glycine à $\phi=1,7$

Les courbes ATG-ATD (Figure 88) des deux échantillons ont une allure générale semblable. Toutefois l'ignition du mélange U-Ce s'effectue à une température ($T=205\text{ °C}$) plus basse que celle du gel U/glycine ($T=235\text{ °C}$) et du gel Ce/glycine ($T=265\text{ °C}$) (chapitre 2 : 1.2). On constate que les deux réactions sont réalisées en deux étapes comme l'indiquent les données ATD associées. Il est probable que les deux étapes observées en ATG soient liées à la réaction de combustion d'une part ($T=205\text{ °C}$) et aux réactions d'oxydoréduction des deux cations d'autre part ($T=250\text{ °C}$). L'oxyde mixte obtenu par réaction SCS en four tubulaire du mélange U-Ce/glycine $\phi=1,7$ a été analysé en DRX (Figure 89).

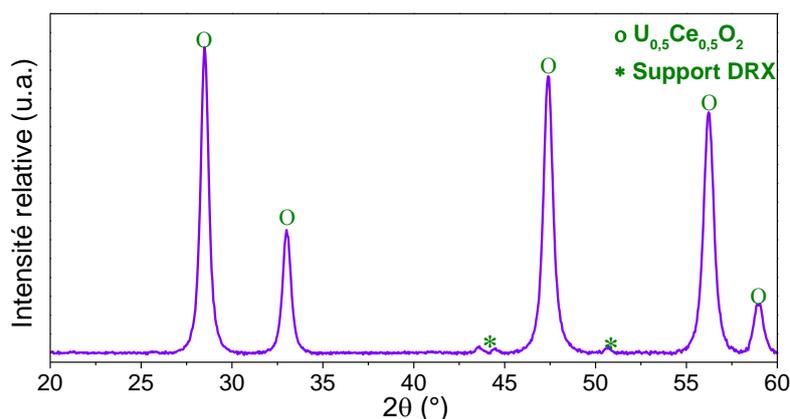
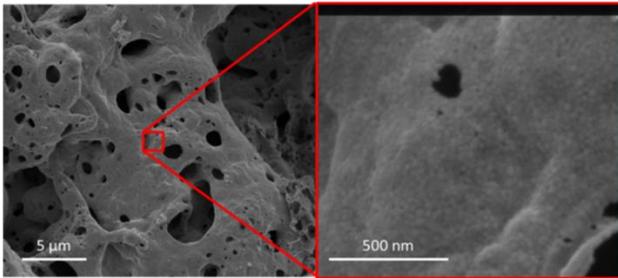


Figure 89 : Diffractogramme de l'oxyde $U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}$ obtenu par réaction SCS en four tubulaire de mélanges U-Ce/glycine à $\phi=1,7$ (structure fluorine $U_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ – JCPDS N° 01-075-0127)

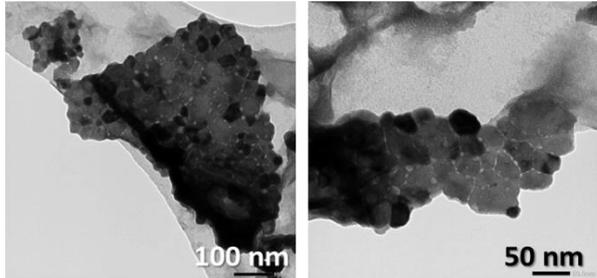
Le diffractogramme montre la formation d'un oxyde de structure cristalline type fluorine associé à l'oxyde mixte $U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}$ par réaction SCS du mélange U-Ce/glycine à $\phi=1,7$. L'absence d'une autre phase confirme la réduction de l'uranium VI en uranium IV et l'oxydation du cérium III en cérium IV durant la réaction. La forte exothermicité de la seconde étape observée en ATG-ATD pourrait donc être liée aux réactions redox simultanées de l'uranium et du cérium et à la décomposition de l'excès de glycine restant qui participe à ces réactions, ce qui a été observé avec les mélanges U/glycine (voir Chapitre 3 ; paragraphe 2.2).

U/Glycine – $\phi=1,7$:

MEB :

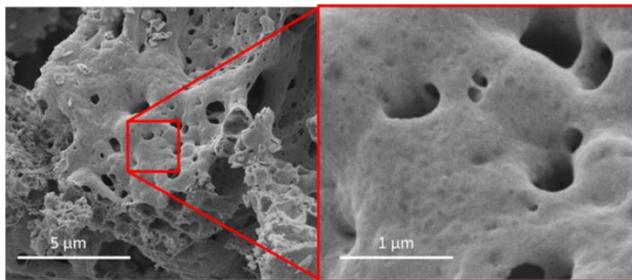


MET :



U-Ce/Glycine – $\phi=1,7$:

MEB :



MET :

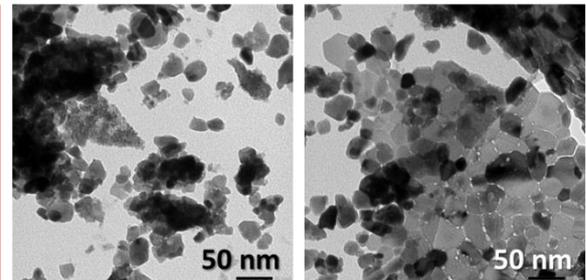


Image 17 : Images obtenues par analyses en MEB et MET de l'oxyde d'uranium UO_{2+x} et de l'oxyde mixte $U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}$ synthétisés par réaction SCS de mélanges U/glycine et U,Ce/glycine à $\phi=1,7$

Les images MEB et MET (Image 17) montrent des structures semblables entre l' UO_{2+x} et l'oxyde $U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}$ synthétisés par SCS avec la glycine. Les deux matériaux sont constitués de nanocrystallites accolées les unes aux autres et formant un matériau dont la porosité est due au gaz formé durant l'ignition. L'image MEB de l'oxyde obtenu après réaction SCS du mélange U-Ce/glycine (Image 18) montre la formation de nanocrystallites assemblées en un matériau de morphologie identique à celle des produits des réactions SCS des mélanges Gd/glycine (Image 8) et U/glycine (Image 17).

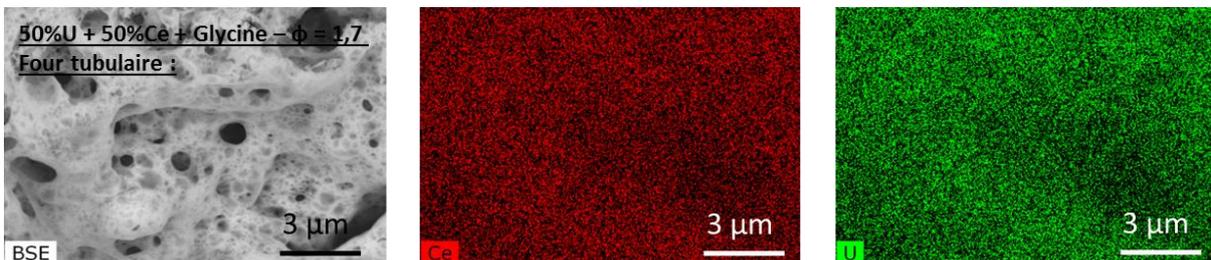


Image 18 : Image MEB enregistrée en BSE (gauche) de l'oxyde $U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}$ et cartographie électronique montrant la répartition des éléments Ce (milieu) et U (droite) dans le matériau.

Les analyses effectuées en EDX montrent une répartition homogène de l'uranium et du cérium dans l'oxyde mixte, ce qui signifie que l'on a obtenu une solution solide à l'échelle micrométrique. De plus, il a été possible de quantifier l'uranium et le cérium et de déterminer un rapport de 50% en U et 50% en Ce sur l'ensemble de la zone analysée, ce qui est cohérent avec les quantités initiales.

La comparaison avec les résultats obtenus par *G. Peter Soldani* [17] montre que la formation d'oxydes mixtes (U-Ce)O₂ présentant des structures similaires peut être obtenue en utilisant des procédés de chauffage et des modes de combustion différents (plaque chauffante et combustion auto-propageante, ou four tubulaire et combustion en volume).

3.2.2. Effet de la composition en U et Ce et de la richesse du mélange U-Ce/glycine

Des synthèses ont été effectuées à partir de mélanges nitrate d'uranium, nitrate de cérium, et glycine de richesse $\phi=1,7$ à différentes teneurs en Ce, pour une même quantité totale de nitrates métalliques (voir Annexe : 3.1.5). Les poudres obtenues ont été analysées en DRX (Figure 90) et leurs teneurs élémentaires en carbone et en azote ont été déterminées.

Les diffractogrammes obtenus montrent la formation d'un oxyde mixte uranium-cérium pour chaque composition. On observe, sur les diffractogrammes, un décalage progressif des pics sur l'axe 2θ lorsque la quantité de cérium introduite dans le mélange augmente. Le paramètre de maille des différents oxydes a été déterminé par affinement par la méthode dite de « Le Bail » via le logiciel Fullprof – Winplotr en supposant que la composition en uranium et en cérium de l'oxyde mixte est identique à celle du mélange et que la stoechiométrie en oxygène des oxydes mixtes U_{1-y}Ce_yO_{2+x} est parfaite ($x=0$) (Tableau 22 ; Figure 91).

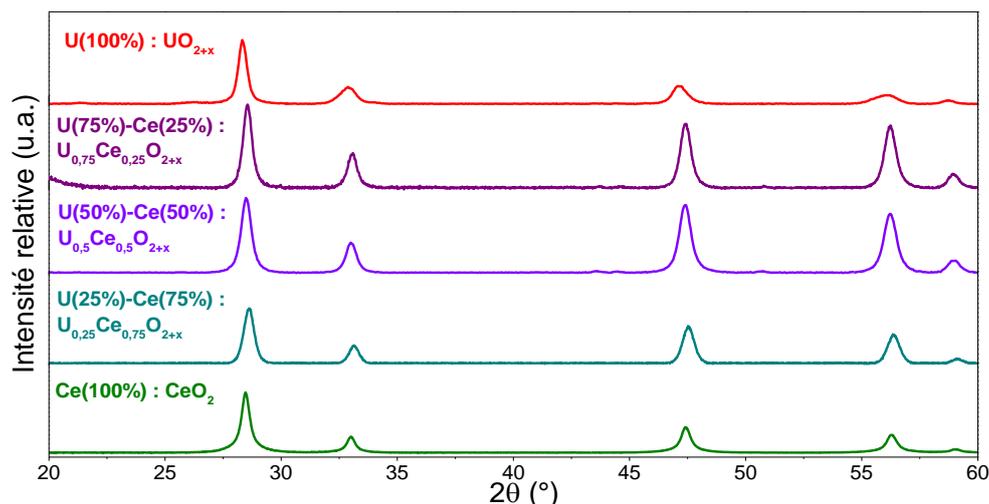


Figure 90 : Diffractogramme des produits des réactions SCS de mélanges U,Ce/glycine à $\phi=1,7$ pour différentes compositions en U et Ce. (Structures fluorines : UO_2 – JCPDS N° 00-036-0089 ; $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2+x}$ – JCPDS N° 01-075-0123 ; $\text{U}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$ – JCPDS N° 01-075-0127 ; $\text{U}_{0,25}\text{Ce}_{0,75}\text{O}_2$ – JCPDS N° 01-075-0131 ; CeO_2 – JCPDS N° 01-071-0258)

Oxyde	Paramètre de maille (Å)	Facteurs d'accord	%Ce associé
$\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2+x}$	5,436(1)	$R_p = 5,59$ $R_{wp} = 7,27$ $R_{exp} = 4,42$ $\chi^2 = 2,71$	56%
$\text{U}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2+x}$	5,430(2)	$R_p = 2,32$ $R_{wp} = 2,96$ $R_{exp} = 2,21$ $\chi^2 = 1,78$	67%
$\text{U}_{0,25}\text{Ce}_{0,75}\text{O}_{2+x}$	5,420(1)	$R_p = 2,48$ $R_{wp} = 3,4$ $R_{exp} = 2,29$ $\chi^2 = 2,2$	83%
CeO_2	5,413(2)	$R_p = 15$ $R_{wp} = 33,1$ $R_{exp} = 5,78$ $\chi^2 = 32$	96%

Tableau 22 : Paramètre de maille des oxydes $\text{U}_{1-y}\text{Ce}_y\text{O}_{2+x}$ obtenus par SCS avec la glycine à $\phi=1,7$ pour différentes compositions en uranium-cérium (%Ce associé déterminé grâce au paramètre de maille et à la loi de Végard) en considérant une stœchiométrie en oxygène de 2,00 ($x=0$)

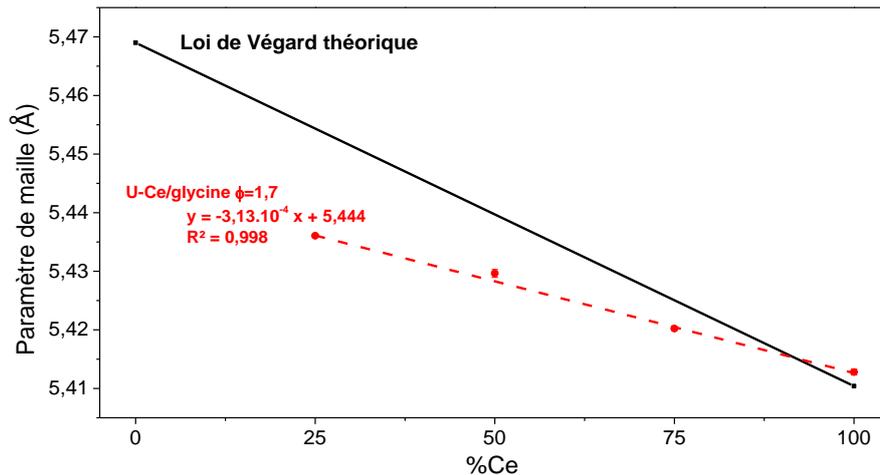


Figure 91 : Paramètre de maille des oxydes $U_{1-y}Ce_yO_{2+x}$ synthétisés par réaction SCS de mélanges U-Ce/glycine $\phi=1,7$ en fonction de la teneur en cérium

Le paramètre de maille de l'oxyde mixte diminue en fonction de la teneur en cérium de l'oxyde %Ce (Figure 91) de façon linéaire et proportionnellement à la teneur en cérium, ce qui est dû à une différence de rayon atomique entre l'uranium (1,00 Å) et le cérium (0,97 Å). On observe cependant que les paramètres de maille déterminés sont inférieurs à la loi de Vegard théorique et que ce phénomène s'accroît lorsque la teneur en cérium diminue. On note qu'un phénomène similaire avait été observé par *G. Peter Soldani* [17], qui a avancé différentes hypothèses pour expliquer l'écart entre paramètre de maille calculé et loi de Vegard.

Il a été avancé que la réduction de l'uranium (VI) durant la réaction ne serait pas totale. Les cations métalliques ont été introduits afin de respecter un rapport donné au sein de la solution solide, ce qui signifie que la présence de l'uranium (VI) amènerait à l'appauvrissement de teneur en uranium dans la phase mixte par démixtion et ainsi à un paramètre de maille inférieur au paramètre de maille théorique pour le rapport visé. Toutefois, aucune phase U_3O_8 , U_3O_7 , ou U_4O_9 n'a été détectée en DRX (Figure 89 ; Figure 90). Il a été suggéré qu'un oxyde UO_3 amorphe indétectable en DRX a pu être formé, mais cette hypothèse est contradictoire avec l'effet réducteur de la réaction SCS (voir Chapitre 3 : 2.2), la couleur noire de la poudre finale (la poudre UO_3 se caractérisant par une couleur orange), et les résultats obtenus en MEB-BSE et EDX (Image 18) qui montrent une répartition homogène de l'uranium et du cérium dans le matériau final.

Dans le cas de l'oxyde UO_{2+x} et des oxydes mixtes $(U-Ce)O_{2+x}$, l'oxyde peut très bien admettre une certaine sur-stœchiométrie en oxygène ayant entraîné une contraction de la maille par ajout d'un élément électro-négatif. Les oxydes mixtes obtenus seraient donc constitués d'une ou plusieurs phases $(U-Ce)O_{2+x}$ dont la structure a incorporé un excès d'oxygène et un uranium (VI) (de plus faible rayon atomique que l'uranium (IV)). Cette contraction est forte pour l'oxyde d'uranium non-stœchiométrique UO_{2+x} , qui serait un oxyde d'uranium de structure fluorine multiphasique (rendant difficile le calcul du paramètre de maille du pôle pur). L'équation de la droite de régression linéaire du paramètre de maille de la solution solide donne à l'intersection avec l'origine la valeur « théorique » du paramètre de maille

du pôle pur d'uranium, soit 5,444 Å. *B. Belbeoch et al [120]* ont montré que le paramètre de maille de UO_{2+x} diminuait avec l'augmentation de la teneur en oxygène selon l'équation (E29) :

$$a_{(UO_{2+x})} = 5,467 - 0,112 x \quad (E29)$$

En utilisant cette équation, une valeur de $x=0,20$ est déterminée, le pôle pur « théorique » d'uranium serait donc $UO_{2,2}$, proche de la limite de sur-stœchiométrie $UO_{2,25}$ (Figure 58).

Une dernière hypothèse attribue l'écart entre loi de Végard et paramètres de maille mesurés (Figure 91) à la présence de carbone et d'azote en quantité importante et sous forme amorphe ($T_C=2,7$ %mass et $T_N=1,6$ %mass pour $U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}$). La présence de composés organiques amorphes peut amplifier le bruit de fond des analyses, et si du carbone et de l'azote sont insérés dans la structure cristalline, il peut y avoir un effet de ces éléments sur le paramètre de maille de l'oxyde et sur la cristallinité de l'oxyde final.

3.2.3. Effet de la richesse

Comme pour les mélanges Gd/glycine et U/glycine, la richesse du mélange peut influencer la morphologie, la réduction de l'uranium, et les T_C et T_N des oxydes mixtes obtenus par réaction SCS. En nous basant sur les résultats obtenus précédemment pour les systèmes Gd/glycine et U/glycine, pour lesquels les richesses optimales ont été déterminées respectivement à $\phi=1$ et $\phi=1,7$, on peut définir une richesse optimale pour les solutions solides U-Ce (Tableau 23) selon la composition en uranium et cérium du mélange.

$$\phi_{optimale} = \%U * 1,7 + \%Ce * 1 \quad (E30)$$

Composés	Richesse optimale
UO_{2+x}	1,7
$U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2+x}$	1,54
$U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}$	1,35
$U_{0,25}Ce_{0,75}O_{2+x}$	1,18
CeO_2	1,0

Tableau 23 : Richesse optimale en fonction de la composition en U-Ce des solutions solides calculée sur la base des résultats obtenus et de l'équation E30

Un exemple d'évolution des diagrammes de diffraction sur poudre en fonction de la richesse est présenté sur la Figure 92 pour l'oxyde mixte $U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}$.

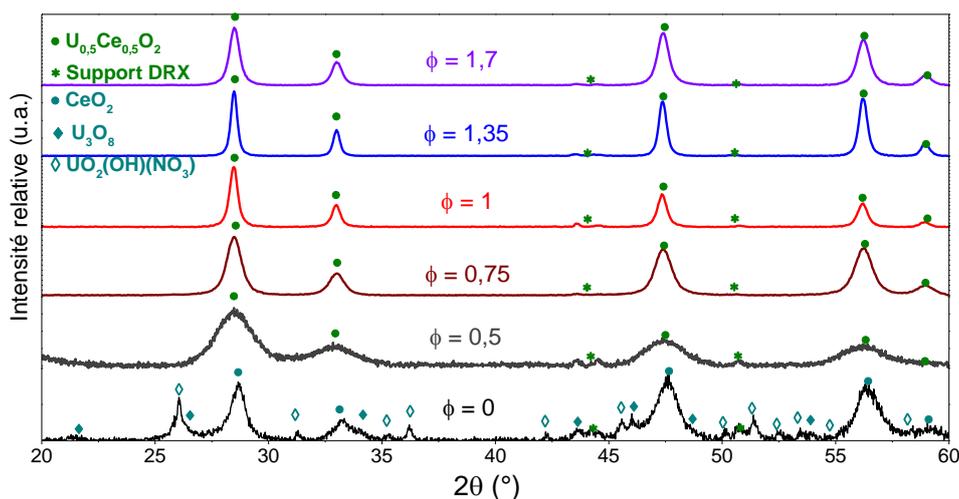


Figure 92 : Diffractogramme des produits des réactions SCS de mélanges U(50%)-Ce(50%)/glycine à en fonction de la richesse (structure fluorine $U_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ – JCPDS N° 01-075-0127 ; $UO_2(OH)(NO_3)$ – JCPDS n° 00-029-1379 ; U_3O_8 - JCPDS n° 00-047-1493 ; CeO_2 – JCPDS N° 01-071-0258)

On peut remarquer qu'à part le cas de $\phi=0$ (co-dénitration thermique), les oxydes formés sont de structure cristalline type fluorine associée à l'oxyde $U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}$, ce qui implique la présence de U et Ce au degré d'oxydation IV. Remarquons que pour des richesses inférieures à la valeur optimale, il y a formation de l'oxyde mixte et réduction de l'U(VI) en U(IV) alors que les résultats obtenus avec U/glycine montraient clairement la présence de la phase U_3O_8 aux richesses $\phi < 1,7$. On observe cependant un degré de cristallinité différent selon la richesse, notamment à $\phi=0,5$, ce qui indiquerait la présence d'un autre oxyde dans le matériau. Les résultats obtenus avec les mélanges U/glycine à richesses faibles (Chapitre 3 : 2.2) suggèrent qu'il y a une réduction incomplète de l'uranium (VI) et la formation de l' UO_3 amorphe à $\phi=0,5$, ou la présence de carbone et d'azote. Ce phénomène a également été observé pour d'autres compositions (75% et 25% en U ; voir Annexe 10). Les paramètres de maille des différents oxydes ont été déterminés par affinement par la méthode dite de « Le Bail » (Tableau 24).

Richesse ϕ	Paramètre de maille (Å)	Facteurs d'accord	%Ce associé	Tailles des particules dans le domaine cohérent (nm)
0,5	5,416(4)	$R_p = 3,04$ $R_{wp} = 3,8$ $R_{exp} = 3,28$ $\chi^2 = 1,35$	90%	83
1,0	5,429(1)	$R_p = 1,85$ $R_{wp} = 2,35$ $R_{exp} = 2,07$ $\chi^2 = 1,35$	69%	203
1,35	5,426(1)	$R_p = 2,41$ $R_{wp} = 3,13$ $R_{exp} = 2,78$ $\chi^2 = 1,27$	73%	104
1,7	5,430(2)	$R_p = 2,32$ $R_{wp} = 2,96$ $R_{exp} = 2,21$ $\chi^2 = 1,78$	67%	119

Tableau 24 : Paramètres de maille des oxydes $U_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ obtenus par SCS en fonction de la richesse (%Ce associé déterminé grâce au paramètre de maille et d'après à la loi de Végard, pour une stœchiométrie parfaite en oxygène)

Les résultats obtenus après affinement montrent un effet de la richesse sur le paramètre de maille et la taille des cristallites associée de l'oxyde mixte final.

On constate qu'à $\phi=0,5$, l'oxyde de structure fluorine détecté en DRX possède un paramètre de maille inférieur à celui attendu (5,44 Å). Deux hypothèses peuvent être émises soit il s'agit d'un oxyde mixte très riche en cérium si l'on considère un rapport O/M=2,00 associé à une phase riche en uranium non cristallin (type UO_3), soit il s'agit d'un oxyde mixte sur-stœchiométrique en oxygène. Cette condition ne permet donc pas une réduction optimale de l'uranium.

Pour les autres richesses ($\phi \geq 1$), il y a eu formation d'un oxyde mixte dont la teneur en cérium se rapproche de la teneur supposée (%Ce=50%). L'écart observé provient vraisemblablement d'une légère sur-stœchiométrie en oxygène. L'oxyde mixte obtenu à $\phi=1$ (richesse stœchiométrique) présente une taille de particules dans le domaine cohérent maximale, ce qui serait être dû à une réaction SCS fortement exothermique. Cette hypothèse est confortée par les T_C et T_N des poudres qui sont présentées dans le Tableau 25.

Richesse ϕ	Ratio molaire C/(U+Ce)	Ratio molaire N/(U+Ce)	T _C %mass	T _N %mass
0	X	0,71	X	8,8
0,5	0,05	0,06	0,6	0,8
0,75	0,04	0,04	0,4	0,5
1,0	0,03	0,02	0,3	0,3
1,35	0,17	0,11	1,6	1,4
1,7	0,24	0,13	2,7	1,6

Tableau 25 : Ratio molaire et teneur massique en carbone et azote des poudres $U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}$ en fonction de la richesse

Les T_C et T_N sont minimales à $\phi=1$ et sont conformes aux valeurs mesurées dans des conditions comparables sur le système U/glycine (condition pour laquelle les réactifs sont en proportions stœchiométriques dans le mélange). Les valeurs mesurées pour les richesses 0,5, 0,75, et 1,7 sont cohérentes avec l'aspect des diffractogrammes observés (Figure 92). La morphologie des poudres sera détaillée ultérieurement car elle a conditionné le choix des matériaux utilisés pour l'opération de mise en forme par frittage.

3.3. Transformation du mélange U-Ce/acide citrique

3.3.1. Comparaison des réactions U/AC et U-Ce/AC à $\phi=1$

Globalement la démarche d'étude et de présentation des résultats est équivalente à celle développée pour le système U/acide citrique. Le mécanisme de conversion du gel jusqu'à l'oxyde est suivi grâce à une analyse thermogravimétrique (Figure 93) et les caractéristiques de l'oxyde étudiées sont la structure cristalline par DRX (Figure 94) et la teneur résiduelle en carbone et en azote (Tableau 29).

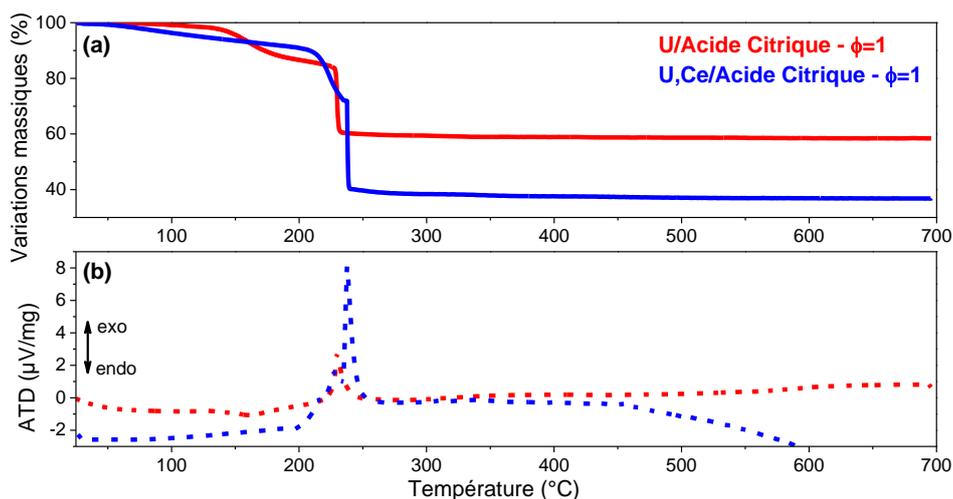


Figure 93 : Courbe (a) ATG et (b) ATD de 25 à 700 °C à 10 °C.min⁻¹ des gels U/acide citrique et U(50%)-Ce(50%)/acide citrique à $\phi=1$

Les analyses ATG-ATD (Figure 93) montrent que la température d'ignition du mélange U-Ce/acide citrique est quasiment identique à celle du mélange U/acide citrique. L'amplitude du pic exothermique est plus élevée avec le mélange U-Ce ce qui peut être lié à une simultanéité des réactions d'oxydation du cérium et de la réduction de l'uranium durant l'ignition.

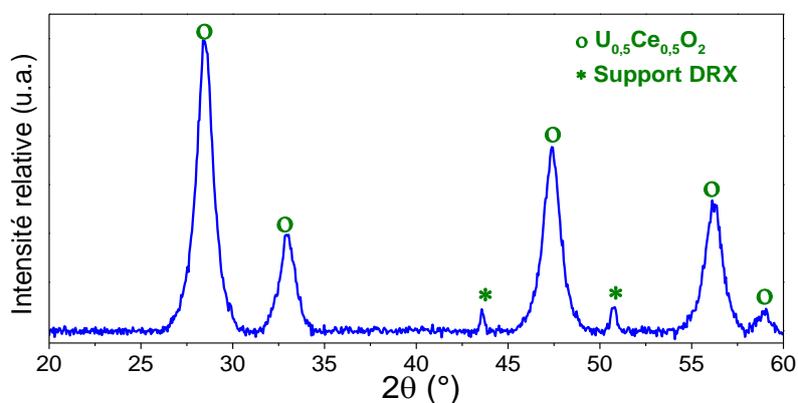


Figure 94 : Diffractogramme de l'oxyde $U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}$ obtenu par réaction SCS du mélange U(50%)-Ce(50%)/acide citrique à $\phi=1$ (structure fluorine $U_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ – JCPDS N° 01-075-0127)

Le diffractogramme obtenu à partir d'un matériau $U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}$ synthétisé en four tubulaire à 300 °C (Figure 94) met en évidence la formation d'une phase fluorine caractéristique de l'oxyde mixte.

La poudre obtenue a été analysée en MEB (mode BSE) pour pouvoir effectuer une cartographie élémentaire du cérium et de l'uranium par EDX (Image 19).

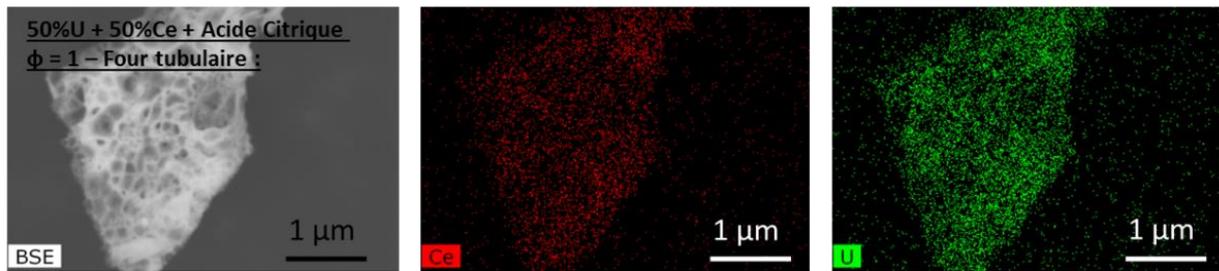


Image 19 : Image MEB (gauche) en BSE de la poudre U,Ce/acide citrique à $\phi=1$ et cartographie élémentaire montrant la répartition des éléments U (gauche) et Ce (centre) dans le matériau.

Les analyses effectuées en MEB-BSE-EDX montrent que la réaction SCS a permis la formation d'un matériau de morphologie poreuse où les éléments uranium et cérium sont répartis de façon homogène. De plus, ces analyses ont permis de quantifier l'uranium et le cérium dans la zone analysée, qui est constituée de 51% d'uranium et de 49% en cérium. Ces résultats montrent la formation d'un oxyde mixte $U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}$ après réaction SCS.

3.3.2. Effet de la composition en U et Ce et de la richesse du mélange U-Ce/acide citrique

Des synthèses ont été effectuées en four tubulaire avec des mélanges U-Ce/acide citrique de compositions différentes (Figure 95) et avec des mélanges U(50%)-Ce(50%)/acide citrique de richesses $\phi \leq 1$ (Tableau 27 ; Figure 98 ; Tableau 29 ; Image 20). Un protocole identique à celui des essais U-Ce/glycine a été appliqué ici.

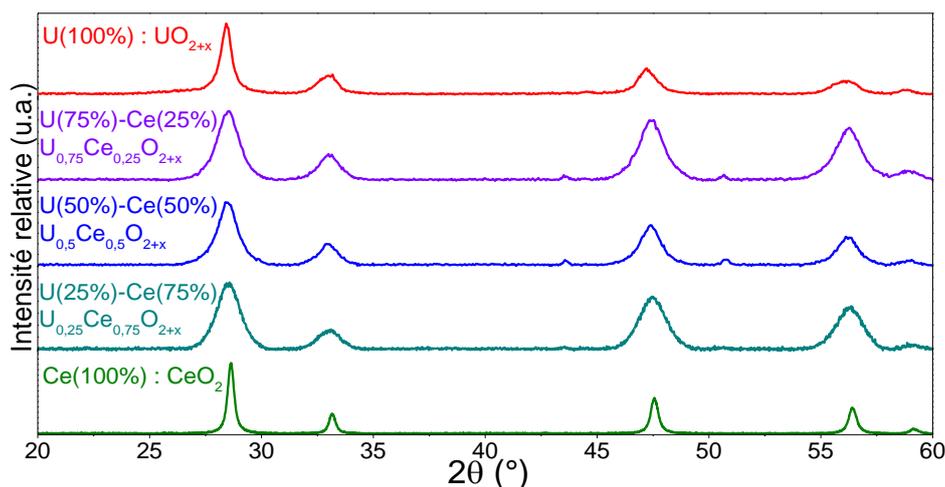


Figure 95 : Diffractogramme des produits des réactions SCS de mélanges U,Ce/acide citrique à $\phi=1$. Effet de la composition du mélange sur le produit final. (Structures fluorines : UO_2 – JCPDS N° 00-036-0089 ; $\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2+x}$ – JCPDS N° 01-075-0123 ; $\text{U}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$ – JCPDS N° 01-075-0127 ; $\text{U}_{0,25}\text{Ce}_{0,75}\text{O}_2$ – JCPDS N° 01-075-0131 ; CeO_2 – JCPDS N° 01-071-0258)

Les diffractogrammes obtenus montrent la formation d'un oxyde mixte pour chaque composition du mélange réactionnel. On observe également un décalage des pics de diffraction en 2θ selon la composition de l'oxyde mixte $(\text{U-Ce})\text{O}_{2+x}$, ce qui est dû aux différences de rayons atomiques des éléments constituant la maille cristalline. Les paramètres de maille des différents oxydes ont été déterminés par affinement par la méthode dite de « Le Bail » (Figure 96 ; Tableau 26). Dans le cas des mélanges U-Ce/acide citrique, la largeur des pics de diffraction et la détection du support DRX rendent difficiles l'affinement des diffractogrammes.

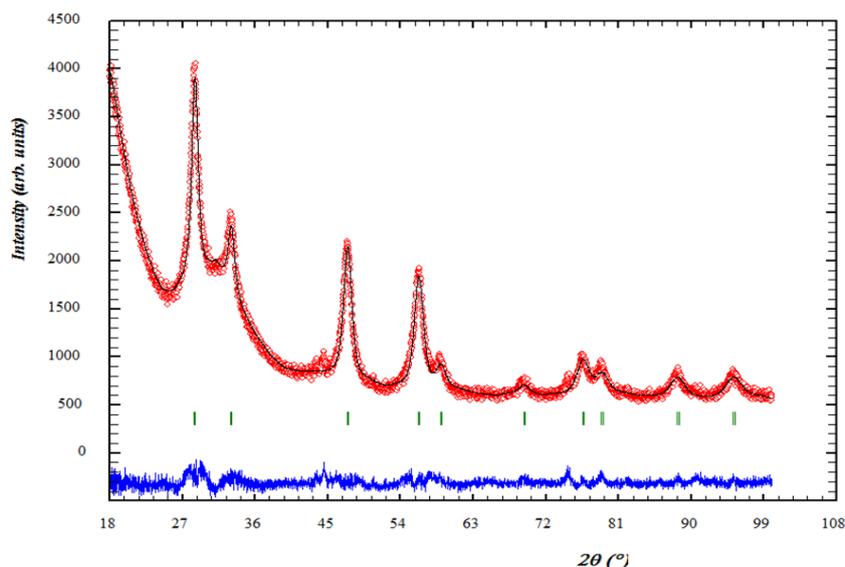


Figure 96 : Affinement du diffractogramme de l'oxyde $U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}$ synthétisé à partir du mélange U-Ce/acide citrique à $\phi=1$

Oxyde	Paramètre de maille (Å)	Facteurs d'accord	%Ce associé
$U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2+x}$	5,429(1)	$R_p = 2,83$ $R_{wp} = 3,71$ $R_{exp} = 2,89$ $\chi^2 = 1,65$	69%
$U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}$	5,422(2)	$R_p = 3,02$ $R_{wp} = 3,89$ $R_{exp} = 2,98$ $\chi^2 = 1,71$	80%
$U_{0,25}Ce_{0,75}O_{2+x}$	5,420(1)	$R_p = 4,59$ $R_{wp} = 5,97$ $R_{exp} = 4,43$ $\chi^2 = 1,81$	83%
CeO_2	5,417(1)	$R_p = 17$ $R_{wp} = 32,2$ $R_{exp} = 8,18$ $\chi^2 = 15,5$	88%

Tableau 26 : Paramètre de maille des oxydes $U_{1-y}Ce_yO_2$ obtenus par SCS avec l'acide citrique à $\phi=1$ et différentes compositions en uranium-cérium (%Ce associé déterminé grâce au paramètre de maille et à la loi de Végard) en supposant une stœchiométrie en oxygène de 2,00

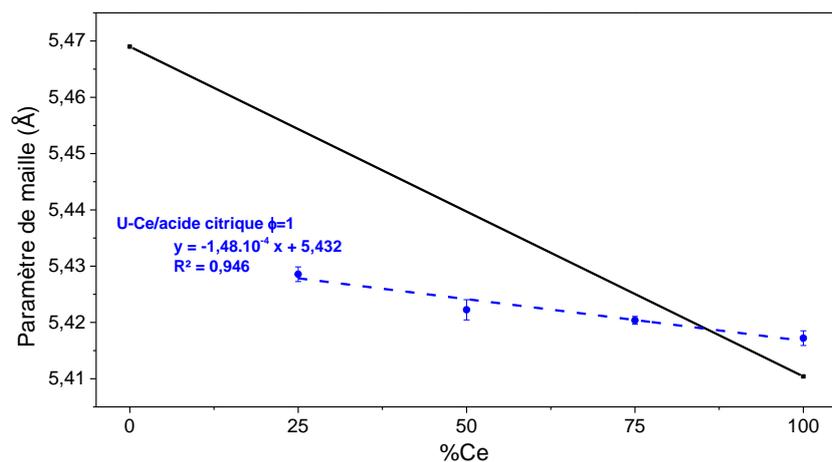


Figure 97 : Paramètre de maille des oxydes $U_{1-y}Ce_yO_{2+x}$ synthétisés par réaction SCS de mélanges U-Ce/acide citrique $\phi=1$ en fonction de la teneur en cérium

Comme pour les mélanges U-Ce/glycine à $\phi=1,7$, il y a une évolution linéaire du paramètre de maille en fonction de la teneur en cérium et un écart entre les résultats obtenus et les paramètres théoriques d'après la loi de Végard (Figure 97). Les mêmes explications que celles apportées dans le cas du système U-Ce/glycine peuvent être suggérées. Il y aurait donc un phénomène de contraction de la maille par formation d'un oxyde $U_{1-y}Ce_yO_{2+x}$ et insertion d'un excès d'oxygène dans la structure cristalline. Dans le cas présent, la valeur de la sur-stœchiométrie en oxygène du pôle pur UO_{2+x} déterminée à partir de la droite du paramètre de maille (Figure 97) à $\%Ce=0$ et de l'équation (E29) de *B. Belbeoch et al* est de $x=0,31$. Cependant, le pôle pur $UO_{2,31}$ est supérieur à la limite de l'oxyde d'uranium de structure fluorine ($UO_{2,25}$; Figure 58). Ce résultat, ainsi que le paramètre de maille calculé pour le pôle pur CeO_2 , montrent que la méthode d'extrapolation de la droite ne permet pas de déterminer la sur-stœchiométrie en oxygène pour ces oxydes mixtes. La valeur des paramètres de maille calculés serait due à la présence de composés organiques amorphes pouvant amplifier le bruit de fond des analyses. De plus, si du carbone et de l'azote sont insérés dans la structure cristalline, il peut y avoir un effet de ces éléments sur le paramètre de maille de l'oxyde et sur la cristallinité de l'oxyde final ($T_C=0,8$ %mass et $T_N=0,9$ %mass à $\phi=1$).

3.3.3. Effet de la richesse

On suppose qu'il y aura un effet de la richesse sur la morphologie et la composition de l'oxyde final. Les richesses optimales (Tableau 27) ont été calculées à partir de celles utilisées pour convertir les pôles purs ($\phi=1$ pour U/acide citrique et $\phi=0,5$ pour Ce/acide citrique). L'effet de la richesse sur l'oxyde mixte $U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}$ a été étudié lors de synthèses en four tubulaire (Figure 98).

Composés	Richesse optimale
UO_{2+x}	1,0
$\text{U}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{O}_{2+x}$	0,875
$\text{U}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2+x}$	0,75
$\text{U}_{0,25}\text{Ce}_{0,75}\text{O}_{2+x}$	0,375
CeO_2	0,5

Tableau 27 : Richesse optimale en fonction de la composition en U-Ce des solutions solides calculée en se basant sur l'équation E30

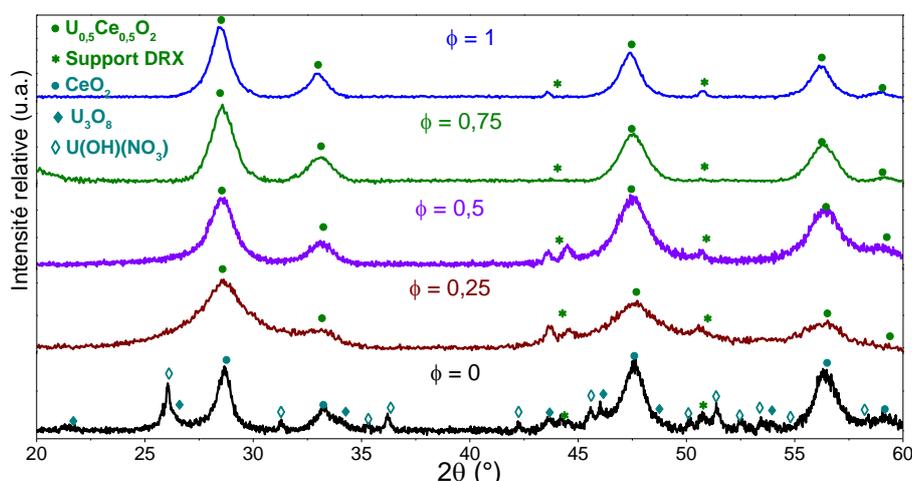


Figure 98 : Diffractogramme des produits de réaction SCS de mélanges U(50%)-Ce(50%)/acide citrique en fonction de la richesse (structure fluorine $\text{U}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$ – JCPDS N° 01-075-0127 ; $\text{UO}_2(\text{OH})(\text{NO}_3)$ – JCPDS n° 00-029-1379 ; U_3O_8 - JCPDS n° 00-047-1493 ; CeO_2 – JCPDS N° 01-071-0258)

Les diffractogrammes des oxydes $\text{U}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2+x}$ (Figure 98) montrent qu'il y a formation systématique de l'oxyde mixte pour les différentes richesses ciblées. Toutefois les pics sont élargis pour les richesses les plus faibles ($\phi < 0,5$). On a donc un effet de la richesse sur la cristallinité de l'oxyde. Les tailles de cristallites dans le domaine cohérent ont été calculées à partir d'affinement des diagrammes DRX avec la méthode dite de « Le Bail » (Tableau 28). Elles sont optimales pour des richesses comprises entre 0,75 et 1. Comme dans le cas des mélanges U-Ce/glycine, la conversion par SCS est effective pour une valeur plus faible que la richesse du pôle pur U/acide citrique. L'influence de la richesse pour les autres compositions (à 75% et 25% en uranium) est présentée en annexe (Annexe 10).

Richesse ϕ	Paramètre de maille (Å)	Facteurs d'accord	%Ce associé	Tailles des particules dans le domaine cohérent (nm)
0,5	5,411(1)	$R_p = 4,58$ $R_{wp} = 5,93$ $R_{exp} = 4,35$ $\chi^2 = 1,86$	99%	40
0,75	5,420(4)	$R_p = 3,28$ $R_{wp} = 4,38$ $R_{exp} = 2,71$ $\chi^2 = 2,6$	83%	98
1,0	5,422(2)	$R_p = 3,02$ $R_{wp} = 3,89$ $R_{exp} = 2,98$ $\chi^2 = 1,71$	80%	77

Tableau 28 : Paramètre de maille des oxydes $U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}$ obtenus par SCS avec l'acide citrique en fonction de la richesse (%Ce associé déterminé grâce au paramètre de maille et à la loi de Vegard)

Richesse ϕ	Ratio molaire C/(U+Ce)	Ratio molaire N/(U+Ce)	T _C %mass	T _N %mass
0	X	0,71	X	8,8
0,25	0,30	0,20	2,6	2,0
0,5	0,20	0,15	2,1	1,9
0,75	0,03	0,02	0,3	0,2
1,0	0,08	0,07	0,8	0,9

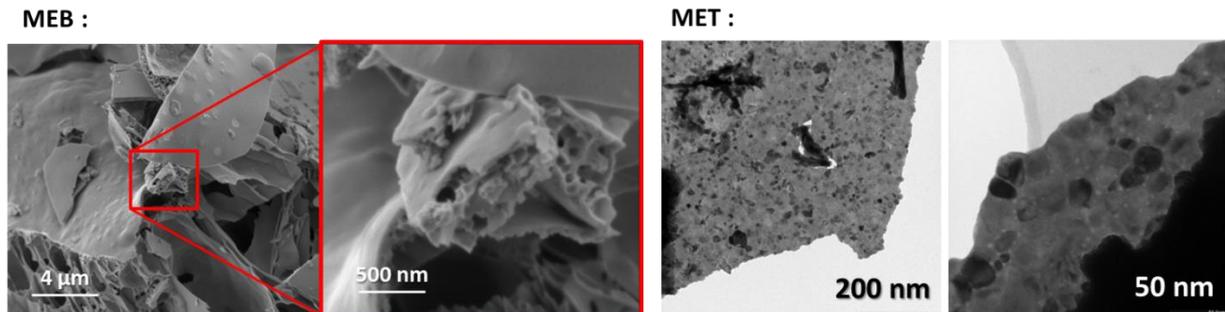
Tableau 29 : Teneur en carbone et azote des produits de réaction SCS de mélanges U-Ce/acide citrique en fonction de la richesse

Comme pour les mélanges U-Ce/glycine, les paramètres de mailles sont inférieurs aux paramètres théoriques pour la teneur en cérium imposée par le mélange. Cette différence est encore plus marquée dans le cas de la faible richesse $\phi=0,5$. Il peut s'agir d'une démixtion ayant entraîné la formation d'un UO_3 (ou U_3O_8) amorphe pour des richesses faibles, ce qui expliquerait l'aspect du diffractogramme. Ici, les conditions ne sont pas suffisamment réductrices pour permettre la formation de l' $(U-Ce)O_{2+x}$ (avec $x < 0,25$). En outre, la présence non négligeable de carbone et d'azote dans le produit final, notamment dans le cas des richesses faibles ($\phi \leq 0,5$) (Tableau 29), peut très certainement affecter le paramètre de maille de l'oxyde ainsi que son degré de cristallinité. La réaction SCS ne permet donc pas une décomposition optimale des réactifs pour ces richesses faibles. Une réaction SCS non-optimale aux richesses sous-stœchiométriques serait donc à l'origine de la probable formation de l' UO_3 .

On remarque que le degré de cristallinité est maximal et les teneurs en carbone et en azote les plus faibles autour de $0,75 < \phi < 1$. En augmentant la richesse, on améliore les conditions réductrices du milieu et on favorise la formation de l'oxyde mixte. De plus, la taille des particules calculée (Tableau 28) et les plus faibles T_C et T_N des poudres (Tableau 29) indiquent une réaction de plus forte

exothermicité ayant favorisé la décomposition des réactifs et la formation de nanocristallites de taille plus élevée, et on note que cette taille est proche de celle mesurée en MET (Image 20).

U/Acide Citrique – $\phi=1$:



U-Ce/Acide Citrique – $\phi=1$:

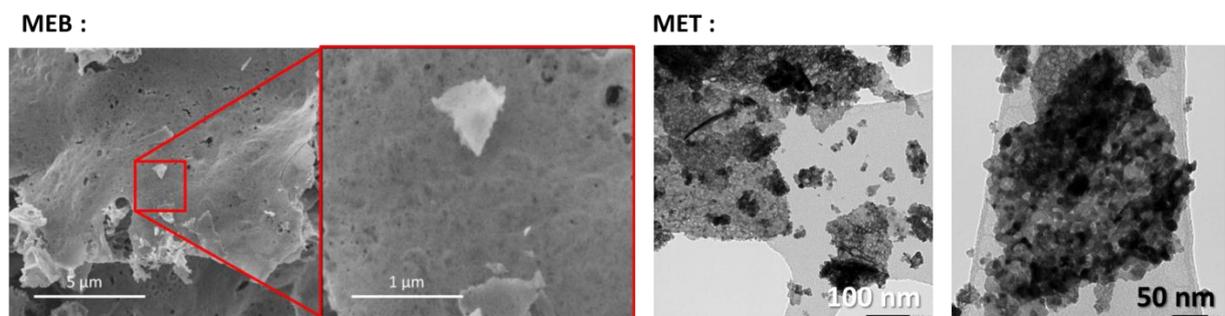


Image 20 : Images MEB (gauche) et MET (droite) de l'oxyde d'uranium UO_{2+x} et de l'oxyde mixte $U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}$ obtenus par réaction SCS de mélanges U/acide citrique et U-Ce/acide citrique à $\phi=1$

Les images MEB et MET (Image 20) montrent que les deux oxydes sont constitués de nanocristallites accolées les unes aux autres et formant un matériau poreux. Cependant, dans le cas de l'oxyde d'uranium, les images MEB montrent une plus forte présence de résidus organiques en surface du matériau. De plus, les images MET permettent d'observer que l'oxyde mixte $U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}$ est constitué de nanocristallites (9,4 nm en moyenne) de plus faible taille que celle de l'oxyde d'uranium (21,4 nm en moyenne). Cette différence de taille des cristallites peut s'expliquer par un effet des quantités de combustible et de nitrates dans le mélange sur les interactions entre complexes et sur la formation de résidus organiques, effet qui n'a pu être étudié à ce jour. Il est donc possible de synthétiser des oxydes mixtes de compositions diverses à partir de mélanges U-Ce/acide citrique $\phi=1$.

La morphologie des poudres sera détaillée dans le chapitre suivant car elle a conditionné le choix des matériaux utilisés pour l'opération de mise en forme par frittage.

4. Conclusion du chapitre 5

Ces différents résultats nous permettent de nous projeter vers l'application de la réaction SCS à un procédé de conversion des nitrates d'uranyle et de plutonium en oxyde mixte pour la préparation de pastille de combustible MOX. Pour le système U/glycine, il apparaît que des concentrations élevées en acide nitrique influencent la réduction de l'uranium VI en uranium IV, entraînant la formation de U_3O_8 au lieu de UO_2 , ce qui constitue un obstacle à la formation de solution solide. Dans le cas des mélanges U/acide citrique, l'ajout d'acide nitrique influence peu la réduction de l'uranium et la formation de UO_{2+x} , ce qui montre que le combustible acide citrique est un choix plus approprié pour la mise en place d'un procédé de co-conversion impliquant l'uranium.

Du point de vue de la conversion de solutions U-Ce, il a été montré que les combustibles glycine et acide citrique sont tous les deux appropriés car ils permettent la synthèse de l'oxyde mixte en une seule étape. Les différents résultats nous orientent vers l'acide citrique pour le procédé final, préférentiellement à la glycine, car l'acide citrique permet d'obtenir un oxyde UO_{2+x} de teneurs en carbone et azote plus faibles, sans gonflement du gel, et sans effet de la concentration en acide nitrique sur la chimie redox de l'uranium. Cependant, les propriétés morphologiques des poudres restent le critère déterminant pour l'étude du frittage et seront discutées dans le chapitre 6.

Chapitre 6 : Etude de la morphologie des poudres et du frittage

L'objectif de l'étude de la réaction SCS est la mise en place d'un procédé de préparation d'oxydes UO_2 et $(U-Pu)O_2$ utilisable pour la préparation de pastilles denses par frittage (on cherche à obtenir des poudres UO_2 et $(U-Ce)O_2$ de T_C et T_N minimales et présentant une surface spécifique $S_A > 5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Lors des essais de conversion du nitrate d'uranyle par SCS, nous avons observé un effet de la richesse sur l'oxyde d'uranium qui dépend du combustible utilisé. En changeant de combustible, on modifie les propriétés de la réaction de combustion et du produit final, ce qui implique des différences de propriétés morphologiques entre les poudres issues des deux combustibles et va induire des différences lors du frittage des poudres d' UO_{2+x} . De plus, il a été possible de former différents types d'oxydes mixtes $(U-Ce)O_{2+x}$, dont les compositions et propriétés varient également selon le combustible et la richesse du mélange.

Ici, nous nous intéresserons à l'effet de la richesse sur les morphologies des oxydes UO_{2+x} et $(U-Ce)O_{2+x}$ obtenus par SCS avec les combustibles glycine et acide citrique, et nous nous appuierons sur ces résultats pour choisir les poudres qui serviront à l'étude du frittage, qui permettra d'établir quels mélanges fournissent les meilleures poudres pour un procédé de conversion industriel.

1. Morphologie des poudres U et U-Ce

Dans le but de déterminer quelles seront les poudres les plus appropriées pour l'étude du frittage, des analyses ont été effectuées en microscopie électronique (MEB et MET) et en BET.

1.1. U/glycine : Effet de la richesse

Les résultats montrant l'effet de la richesse sur les morphologies des poudres obtenues par réaction SCS de mélanges U/glycine ont été répertoriés ci-dessous (Tableau 30).

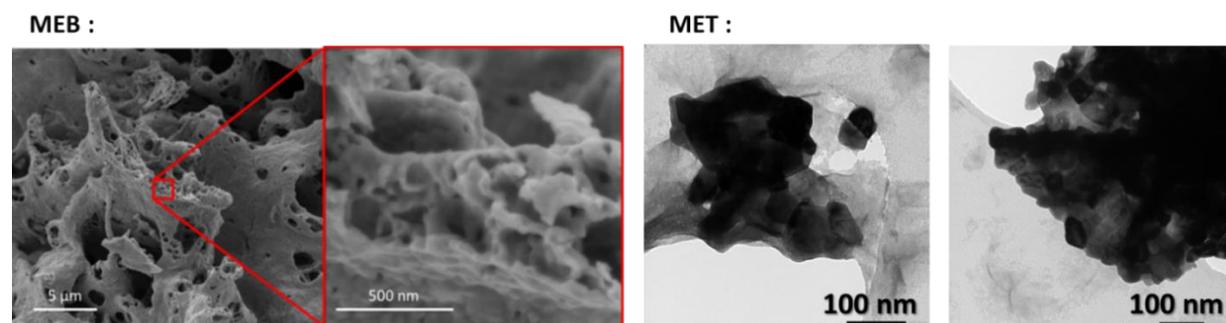
Richesse ϕ	DRX	Taille des cristallites calculée en DRX (nm)	Taille des cristallites mesurée en MET (nm)	S_A calculée en MET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_A mesurée ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	T_C (%mass)
0,5	U_3O_8	29			22,9	0,9
1,0	$UO_{2+x} + U_3O_8$	40	37,3	7,3	10,4	0,4
1,5	$UO_{2+x} + U_3O_8$	25	33,8	8,1	11,4	0,9
1,7	UO_{2+x}	19	25,3	10,8	14,2	1,4
2,0	UO_{2+x}	12	18,4	14,9	14,5	2,4
2,5	U_3O_8	27			10,3	3,4

Tableau 30 : Taille des cristallites et surface spécifique calculée et mesurée des oxydes d'uranium obtenus par réaction SCS de mélanges U/glycine en fonction de la richesse

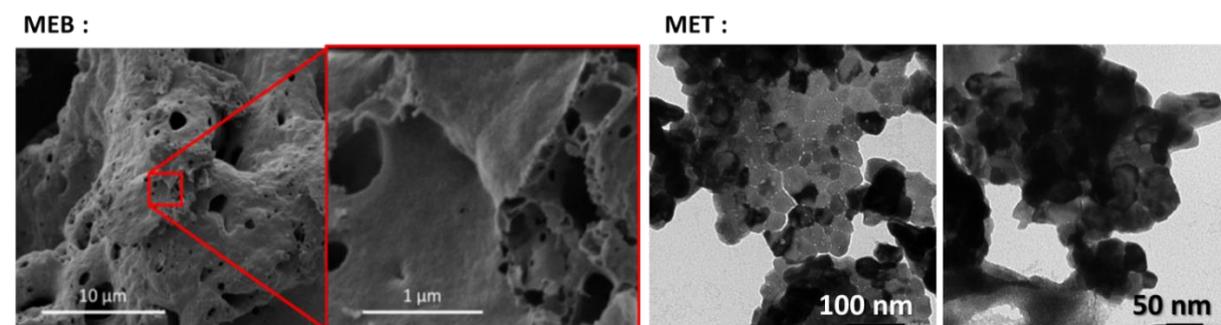
La conversion du nitrate d'uranyle en oxyde U_3O_8 a lieu pour différentes richesses allant de 0,5 à 2,5 mais l'obtention de l'oxyde UO_{2+x} seul ne se produit que dans un domaine restreint de richesses testées $\phi=1,7$ et $\phi=2,0$ (Tableau 30). De plus, on obtient des cristallites de plus faibles tailles et des poudres présentant une surface spécifique plus élevée

La taille des cristallites diminue lorsque la richesse augmente. Ce phénomène a été attribué au carbone issu du combustible, qui fait office de gangue limitant la taille de cristallites. Cette diminution est à l'origine de l'effet de la richesse sur la surface spécifique du matériau final. On constate également que les valeurs de S_A calculées et mesurées sont proches, ce qui suggère que les cristallites sont peu agglomérées et que le matériau formé est poreux. Ces poudres ont été observées en MEB et MET (Image 21).

U/Glycine – $\phi=1$:

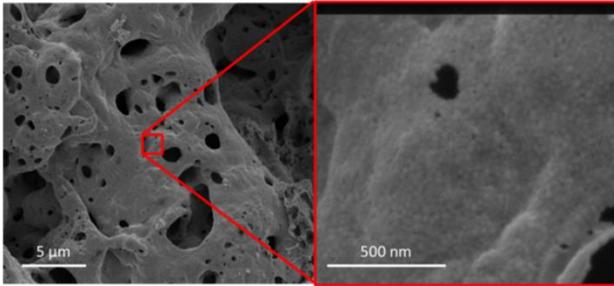


U/Glycine – $\phi=1,5$:

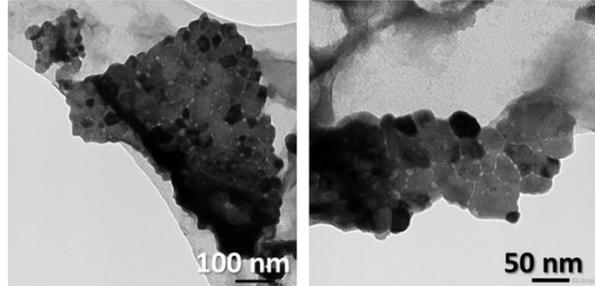


U/Glycine – $\phi=1,7$:

MEB :

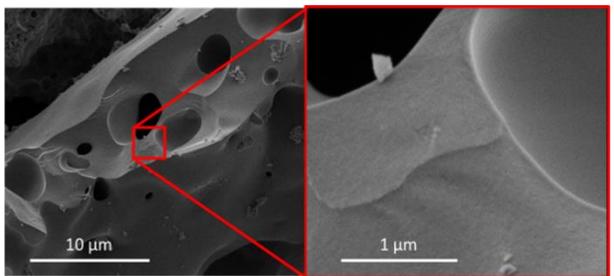


MET :



U/Glycine – $\phi=2$:

MEB :



MET :

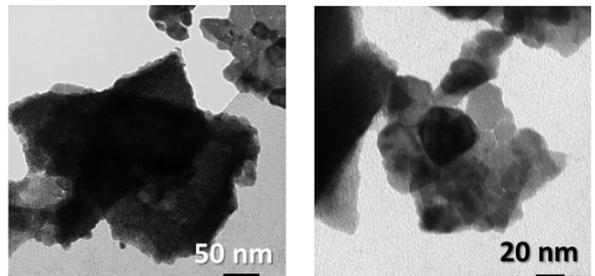


Image 21 : Images MEB (gauche) et MET (droite) de l'oxyde obtenu avec le mélange U/glycine en fonction de la richesse

Les images MEB montrent une structure « poreuse » pour les échantillons $\phi=1$, $\phi=1,5$ et $\phi=1,7$ tandis qu'une différence apparaît à $\phi=2$. En effet, les poudres $\phi=1$, $\phi=1,5$ et $\phi=1,7$ présentent une porosité exacerbée causée par le dégagement gazeux lors de la réaction SCS. Les images obtenues avec un fort grossissement montrent la formation d'un matériau constitué de nanocristallites d'oxyde d'uranium de faible taille qui sont accolées les unes aux autres. Le matériau élaboré à $\phi=2$ semble plus compact, ce qui serait dû à la présence de carbone dans le produit final ($T_C=2,4$ %mass). Dans ce cas on ne peut distinguer les nanocristallites qu'avec une observation MET.

Les cristallites observées présentent une taille variant entre 15 et 40 nm selon la richesse. Ces nanocristallites ne sont pas parfaitement sphériques et elles se présentent sous forme agglomérée. Ce type de morphologie, déjà observée avec les mélanges Gd/glycine, est caractéristique des réactions SCS impliquant la glycine.

La richesse est un paramètre ayant influencé simultanément l'état d'oxydation de l'uranium et la morphologie du matériau final. L' UO_{2+x} obtenu à $\phi=1,7$ est intéressant pour le frittage car les nanocristallites sont de petite taille et le matériau possède une S_A élevée et peu de carbone.

1.2. Mélange U/acide citrique : effet de la richesse

Lors de l'étude de l'effet de la richesse sur la réaction SCS de mélanges U/acide citrique, on a pu observer un phénomène de transition de l' U_3O_8 vers l' UO_{2+x} lorsque l'on se rapproche de la richesse $\phi=1$. Les évolutions de la taille des cristallites et de la surface spécifique du matériau final en fonction de la richesse ont été étudiées en BET et en MET (Tableau 31).

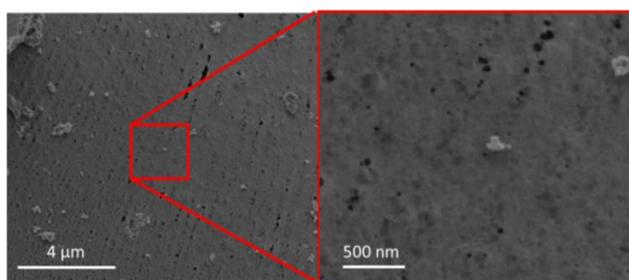
Richesse ϕ	DRX	Taille des cristallites calculée en DRX (nm)	Taille des cristallites mesurée en MET (nm)	S_A calculée en MET ($m^2.g^{-1}$)	S_A mesurée ($m^2.g^{-1}$)	T_c (%mass)
0,5	U_3O_8	34,6	38,5	7,1	12,0	0,3
0,7	$UO_{2+x} + U_3O_8$	16,6			8,4	0,5
0,9	$UO_{2+x} + U_3O_8$	18,7			7,2	0,6
1,0	UO_{2+x}	9,1	21,4	12,8	3,4	1,1
1,2	U_3O_8	8,6			1,2	2,1

Tableau 31 : Taille des cristallites et surface spécifique calculée et mesurée des oxydes d'uranium obtenus par réaction SCS de mélanges U/acide citrique de richesses $\phi=0,5$ à $\phi=1,2$

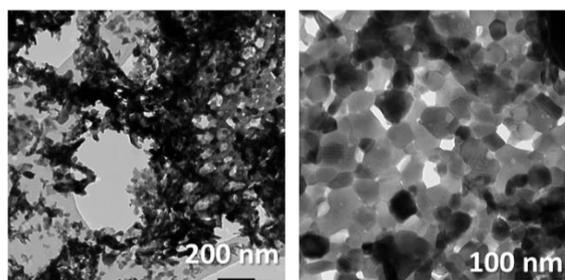
L'augmentation de la richesse s'accompagne d'une diminution de la taille des cristallites, ce que l'on attribue à nouveau à un effet du carbone sur la formation des cristallites (voir Tableau 30). Cependant, on observe également une diminution de la S_A mesurée (phénomène également observé avec les mélanges Gd/acide citrique), ce qui est contradictoire avec la diminution de la taille des cristallites. Cet effet de la richesse sur la surface spécifique pourrait s'expliquer par une agrégation plus importante des cristallites formées ou la présence de matière organique. Des observations ont été effectuées en MEB et MET sur les poudres U_3O_8 ($\phi=0,5$) et UO_{2+x} ($\phi=1$) (Image 22).

U/Acide Citrique – $\phi=0,5$:

MEB :

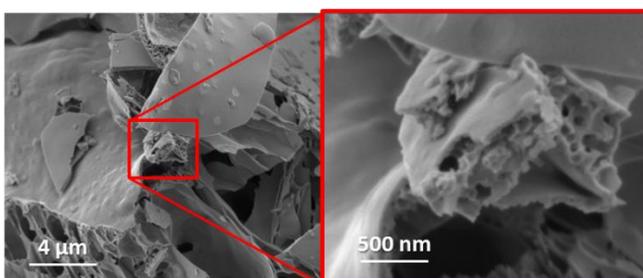


MET :



U/Acide Citrique – $\phi=1$:

MEB :



MET :

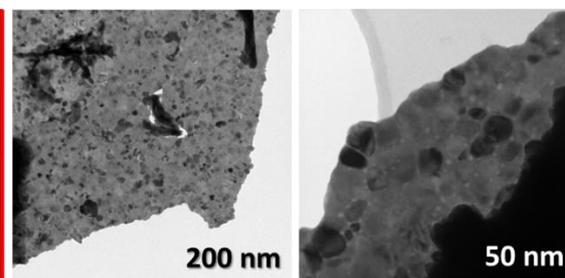


Image 22 : Images MEB (gauche) et MET (droite) de l'oxyde obtenu par réaction SCS avec le mélange U/acide citrique à $\phi=0,5$ et $\phi=1$

Les images MEB de la poudre à $\phi=0,5$ montrent la formation d'un matériau poreux présentant des nanocrystallites accolées les unes aux autres à la surface du matériau. Les images observées en MET confirment la présence de pores entre les cristallites et montrent que le matériau est de faible compacité.

Les images MEB montrent la formation d'un matériau poreux de surface lisse à $\phi=1$ présentant des nanocrystallites agglomérées et piégées sous la surface du matériau à cause de la présence de carbone. Grâce aux analyses effectuées en MET, on parvient à distinguer les nanocrystallites pour en mesurer la taille et on constate que les cristallites sont collées les unes aux autres et forment un matériau compact.

Dans sa publication, *D. Sanjay Kumar et al* [78] a présenté les résultats de synthèses d'oxydes d'uranium par réaction SCS citrate-nitrate et a montré que les poudres U_3O_8 synthétisées par SCS possèdent des tailles de particules de 20 à 30 nm et des surfaces spécifiques de $6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, ou de $18 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (cas de la richesse $\phi=0,5$). Ces résultats sont proches de ceux obtenus avec la poudre U/acide citrique à $\phi=0,5$, et diffèrent largement de ceux obtenus avec la poudre U/acide citrique $\phi=1$, qui est constituée d' UO_{2+x} . A nouveau, on observe une différence de morphologie entre les produits de nos réactions SCS et ceux de *D. Sanjay Kumar et al*, que l'on attribue à l'effet du mode de combustion sur la réaction et sur l'oxyde d'uranium formé.

En conclusion, la poudre UO_{2+x} obtenue à partir du mélange U/acide citrique $\phi=1$ a été conservée pour l'étude du frittage, et les résultats seront comparés avec ceux de la poudre U/glycine $\phi=1,7$ pour

déterminer s'il y a un effet de la morphologie et de la composition de la poudre sur le frittage de pastilles d' UO_{2+x} .

1.3. Mélange U-Ce/glycine : effet de la composition et de la richesse

L'effet de la richesse sur la morphologie des différents oxydes mixtes $\text{U}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2+x}$ synthétisés par SCS avec la glycine a été étudiée (Tableau 32).

C o m p o s i t i o n	R i c h e s s e X	D	Taille des	Taille des cristallites	S_A calculée en	S_A mesurée ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	T_C (%mass)
			cristallites calculée	mesurée en MET (nm)			
U	0		X			2,5	X
(0,		4,1			10,3	0,6
5	5	U					
0	0,	0,	11,3			22,0	0,4
%	7	5					
)	5	C					
C	1,	e	19,9			19,7	0,3
e	0	0,					
(1,	5	24,2	22,2	12,3	18,0	1,6
5	3	O					
0	5	$2+$					
%	1,	x	17,5	20,8	13,1	18,7	2,7
)	7						

Tableau 32 : Taille moyenne des cristallites et surface spécifique calculée et mesurée des oxydes mixtes (U-Ce) O_2 obtenus par réaction SCS de mélanges U(50%)-Ce(50%)/glycine en fonction de la richesse

Les résultats montrent un effet de la richesse sur la morphologie des poudres U-Ce/glycine obtenues. On constate que la taille des cristallites et la surface spécifique ne changent pas en fonction de la composition en uranium et cérium. Cependant, la taille des cristallites diminue lorsque l'on s'éloigne de la richesse optimale théorisée associée à une augmentation de la surface spécifique. Cet effet de la richesse sur la morphologie est semblable à celui observé pour les mélanges U/glycine, mais pour des valeurs de richesse différentes, ce qui est dû à la présence du cérium dans le mélange qui influence la valeur de la richesse optimale pour la réaction SCS. Les morphologies des poudres obtenues aux richesses 0,5, 1,0, 1,35, et 1,7 ont été observées en MEB et MET (Image 23).

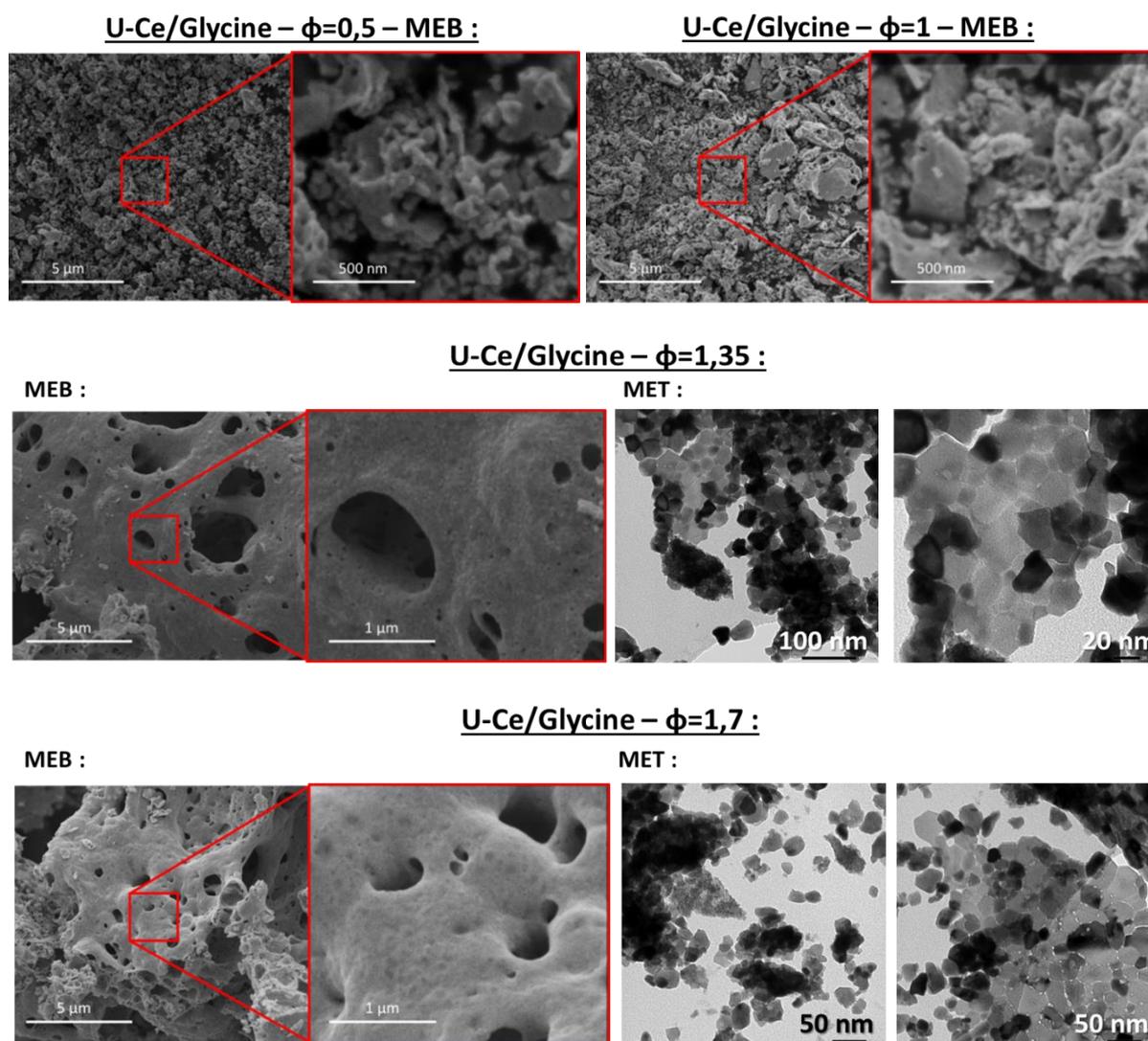


Image 23 : Images MEB des oxydes mixtes $U_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ obtenus à 300 °C par réaction SCS de mélanges U,Ce/glycine en fonction de la richesse et images MET des oxydes mixtes à $\phi=1,35$ et $\phi=1,7$

Les images obtenues en MEB montrent que, pour chaque mélange, il y a eu formation d'un matériau poreux constitué de nanocristallites accolées. Dans le cas du mélange à $\phi=0,5$, les cristallites du matériau final ont formé des agrégats, ce qui rend le matériau plus compact et explique la valeur de surface spécifique mesurée. En effectuant un zoom à plus fort grossissement sur ces images, on constate que des nanocristallites sont présentes à la surface des différents matériaux synthétisés. Des analyses en MET ont été nécessaires pour mesurer la taille moyenne des cristallites (reportées dans le Tableau 34). Les images obtenues en MET montrent que les cristallites sont de tailles variables et montrent également que les poudres U-Ce/glycine obtenues présentent des tailles de cristallites et des morphologies semblables à celles des poudres U/glycine.

Ces images sont cohérentes avec les surfaces spécifiques mesurées et montrent un effet de la richesse sur la morphologie du matériau final, avec un phénomène d'agrégation des cristallites lorsque la richesse du mélange est de $\phi=0,5$, alors que les autres poudres présentent des morphologies plus poreuses dues à la quantité de gaz libérée durant l'ignition, qui augmente avec la richesse.

En conclusion, et malgré la faible taille des cristallites obtenues pour l'oxyde mixte à $\phi=0,5$, on préférera, aux vues des valeurs de surfaces spécifiques mesurées, utiliser un mélange de richesse proche de la valeur optimale théorisée pour le système U-Ce/glycine ($\phi=1,35$).

1.4. Mélange U-Ce/acide citrique : effet de la composition et de la richesse

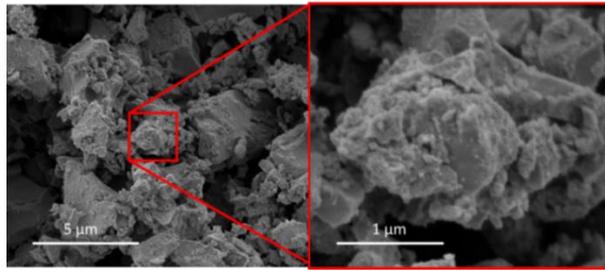
L'effet de la richesse sur la morphologie des différents oxydes mixtes (U-Ce) O_{2+x} synthétisés par SCS avec l'acide citrique a également été étudié (Tableau 33).

Composition	Richesse	DRX	Taille des cristallites calculée en DRX (nm)	Taille des cristallites mesurée en MET (nm)	S _A calculée en MET (m ² .g ⁻¹)	S _A mesurée (m ² .g ⁻¹)	T _C (%mass)
U(50%)-Ce(50%)	0	U _{0,5} Ce _{0,5} O _{2+x}	X			2,5	X
	0,25		3,3			8,9	2,6
	0,5		5,6			22,8	2,1
	0,75		6,2	8,1	33,1	27,0	0,3
	1,0		5,8	9,4	29,1	39,1	0,8

Tableau 33 : Taille moyenne des cristallites et surface spécifique calculée et mesurée des oxydes mixtes (U-Ce) O_{2+x} obtenus par réaction SCS de mélange U(50%)-Ce(50%)/acide citrique en fonction de la richesse

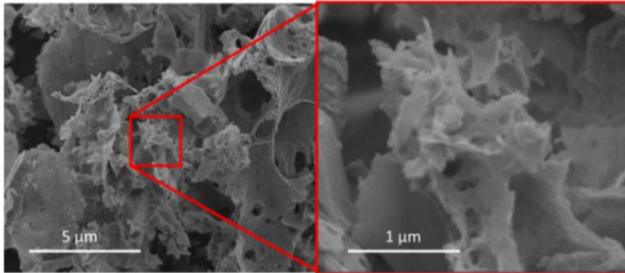
Les résultats obtenus montrent des différences importantes avec les poudres U-Ce/glycine. En observant l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la richesse, on constate que les tailles des cristallites calculées et mesurées sont très faibles (<10 nm), ce qui expliquerait les valeurs élevées de S_A mesurées. Des observations en microscopie électronique ont été effectuées pour étudier l'effet de la richesse sur la morphologie du matériau (Image 24).

U-Ce/Acide Citrique – $\phi=0,5$ – MEB :

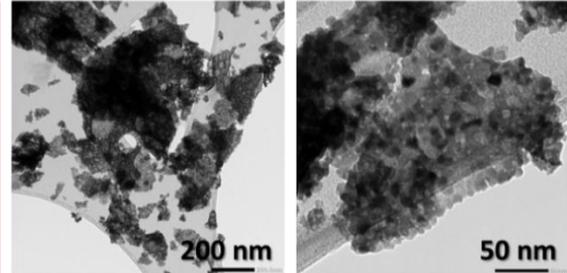


U-Ce/Acide Citrique – $\phi=0,75$:

MEB :

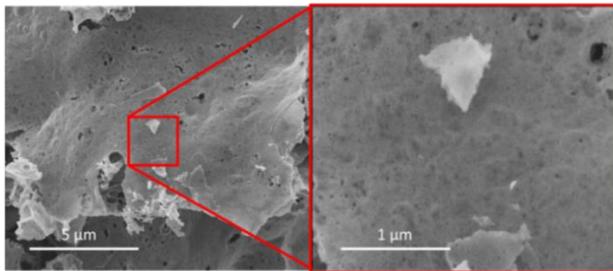


MET :



U-Ce/Acide Citrique – $\phi=1$:

MEB :



MET :

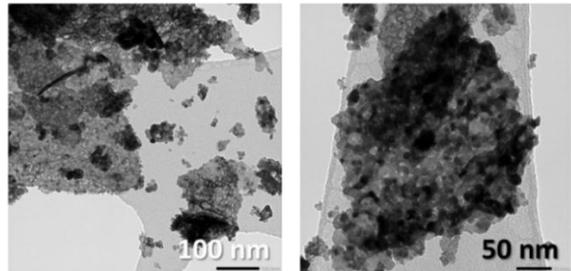


Image 24 : Images MEB et MET des oxydes mixtes $U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}$ obtenus par réaction SCS de mélanges U-Ce/acide citrique en fonction de la richesse

Les images obtenues en MEB montrent la formation d'un matériau poreux à $\phi=0,75$ et $\phi=1$, une morphologie type des produits des réactions de combustion pour lesquelles de grandes quantités de gaz seront relâchées. Il y a la formation d'un matériau compact à $\phi=0,5$ due à une plus faible émission de gaz lors de l'ignition. Les images MET montrent que le matériau formé est constitué de nanocrystallites de très faibles tailles en comparaison avec les poudres présentées précédemment (tailles < 10 nm). Comme pour les poudres U/acide citrique, les nanocrystallites sont collées les unes aux autres, ce qui permet d'obtenir un matériau poreux.

1.5. Conclusion sur les analyses morphologiques

En conclusion, on observe un effet du combustible et de la richesse sur les morphologies des nanocristallites et du matériau final, avec la formation d'un matériau constitué de nanocristallites d' UO_2 de faible taille (10 à 25 nm en moyenne) pour les mélanges U/glycine $\phi=1,7$ et U/acide citrique $\phi=1$. Cependant, on a pu constater que la nature du combustible choisis et la richesse influencent l'organisation des cristallites dans le matériau final, et on a observé (voir chapitre Uranium) que les deux poudres UO_2 présentent des teneurs en carbone et azote différentes. Ces deux paramètres pourraient être à l'origine de différences de frittabilité entre ces deux poudres.

Le même type de constat a pu être établi pour les systèmes U-Ce/glycine et U-Ce/acide citrique. Cependant, l'oxyde mixte $\text{U}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$ obtenus avec le mélange U-Ce/acide citrique à $\phi=0,75$ semble être le plus adapté à l'étude du frittage d'un oxyde mixte obtenu par SCS (faible taille des cristallites et surface spécifique élevée).

2. Etude du frittage

2.1. Introduction

La densité relative des pastilles de combustible résulte d'un compromis entre deux paramètres en lien avec la réaction de fission :

- La densité de noyaux fissiles ;
- La fraction volumique de pores qui conditionnent largement le gonflement du combustible nucléaire engendré par l'irradiation.

En fonction du type de réacteur et des conditions d'irradiation les spécifications associées à cette caractéristique peuvent légèrement varier, mais en général une densité relative supérieure à 93-95% est recherchée. [121, 122]

L'objectif de cette étude a donc été de déterminer quelles poudres permettront d'obtenir des pastilles ayant la densité recherchée. Parmi les différents mélanges réactionnels étudiés, trois ont été sélectionnés pour la synthèse par réaction SCS de poudres destinées à la préparation de pastilles denses et à l'étude du frittage (Tableau 34).

Mélanges utilisés	U/glycine $\phi=1,7$	U/acide citrique $\phi=1$	U(50%)-Ce(50%)/acide citrique $\phi=0,75$
Taille des cristallites (nm)	25,3	21,4	8,1
Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	14,2	3,4	27,0
T _C (%mass)	1,4	1,1	0,3
T _N (%mass)	1,0	0,5	0,2

Tableau 34 : Caractéristiques des poudres utilisées pour l'étude du frittage

2.2. Etude du frittage

Chaque pastille a été préparée par pressage uni axial des poudres présentées ci-dessus (Tableau 34). Le frittage des pastilles crues a été étudié par dilatométrie de 25 à 1500 °C à $\dot{T}=2\text{ °C}.\text{min}^{-1}$ avec un palier de 8 heures à 1500 °C (Figure 99). Il a été réalisé dans un dilatomètre sous atmosphère Ar/H₂ et les poudres ont été analysées en ATG sous cette même atmosphère (Figure 100).

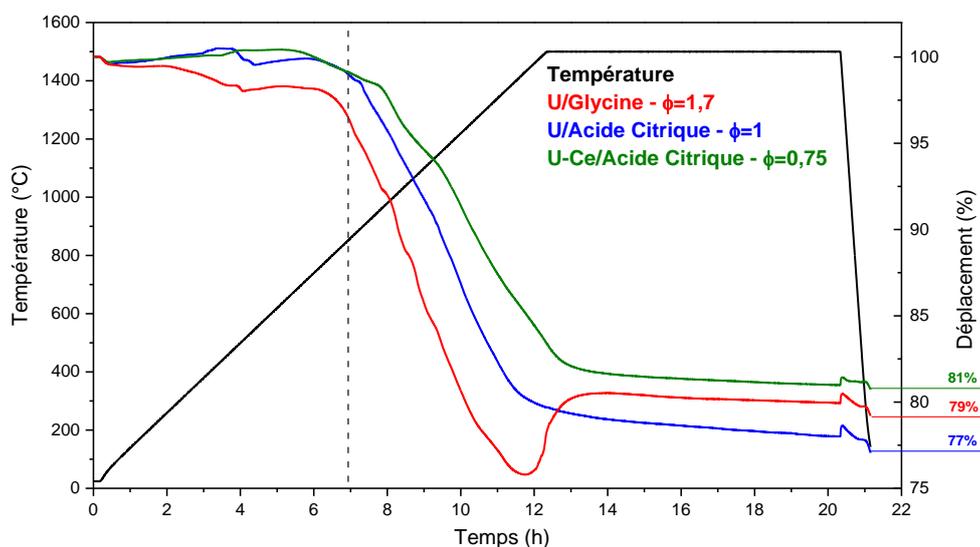


Figure 99 : Analyse dilatométrique des pastilles crues – traitement thermique à $2\text{ °C}.\text{min}^{-1}$ de 25 à 1500 °C et palier de 8h à 1500 °C sous Ar/H₂ : évolution de la température et de la hauteur de la pastille en fonction du temps

Echantillon	T _C après frittage
Pastille U/glycine	80 ppm
Pastille U/AC	35 ppm
Pastille U-Ce/AC	25 ppm

Tableau 35 : Teneur en carbone de la pastille après frittage

Lors des analyses dilatométriques des pastilles crues (Figure 99), un faible retrait a été observé pour $T < 825$ °C. Au-dessus de cette température, le retrait est beaucoup plus important, correspondant à l'étape de densification par frittage. La pastille U/glycine présente un comportement singulier, puisqu'elle se dilate d'environ 4% entre 1450 et 1500 °C. La dédensification de pastilles d'UO₂ lors du frittage du combustible nucléaire a déjà été observé par *C. S. Chambon et al* [123], qui a expliqué ce phénomène par un relâchement de gaz associé à la décomposition des impuretés présentes dans la pastille. On peut remarquer que cette pastille est celle dont la teneur finale en impuretés est la plus élevée (Tableau 35).

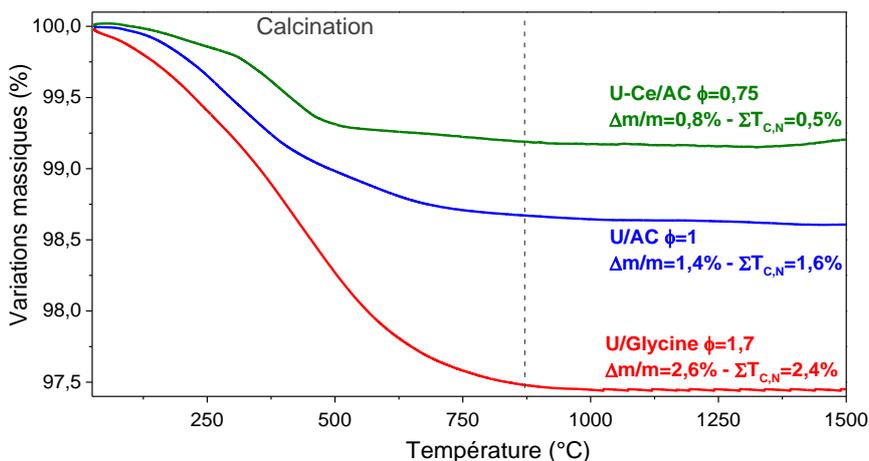


Figure 100 : Courbe ATG des poudres utilisées pour l'étude du frittage de 25 à 1500 °C à 10 °C.min⁻¹ sous Ar/H₂

Les analyses ATG (Figure 100) confirment ce résultat. Globalement, les pertes de masse observées sont corrélées avec les T_C et T_N des poudres initiales (Tableau 34) et montrent l'élimination du carbone et de l'azote par le traitement thermique. Dans le but d'éviter la dédensification de la pastille, nous avons étudié le frittage d'une pastille U/glycine dont la poudre a été pré-calcinée en four tubulaire 2 heures à 700 °C sous Ar/H₂ (Figure 101).

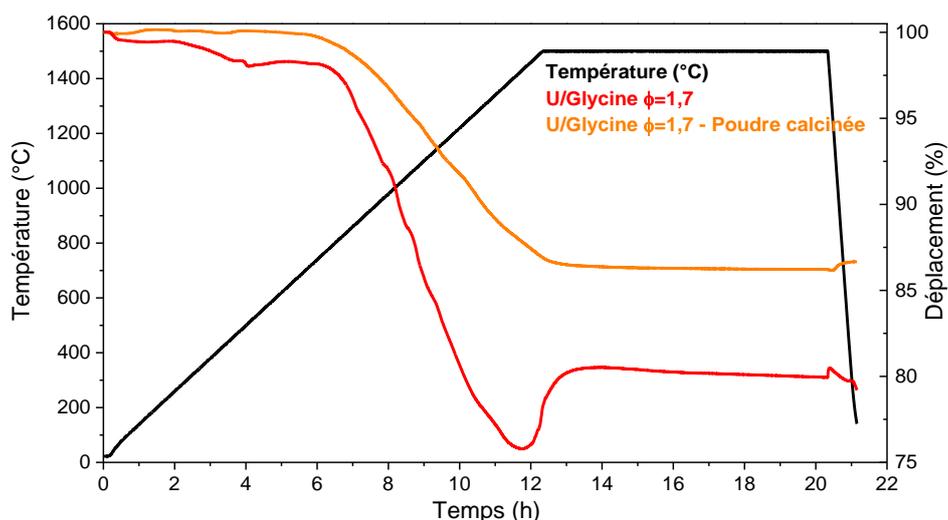


Figure 101 : Analyse dilatométrique de la pastille U/glycine $\phi=1,7$ – poudre prétraitée sous Ar/H₂ à 700 °C – frittage à 2 °C.min⁻¹ de 25 à 1500 °C et palier de 8 heures à 1500 °C sous Ar/H₂ : évolution de la température et de la hauteur de la pastille en fonction du temps

La courbe dilatométrique obtenue (Figure 101) montre un retrait de la pastille lors du frittage qui est comparable à celui des pastilles U/AC et U-Ce/AC, ce qui confirme l’hypothèse précédente. Par la suite, les pastilles frittées en dilatomètre ont été analysées en DRX.

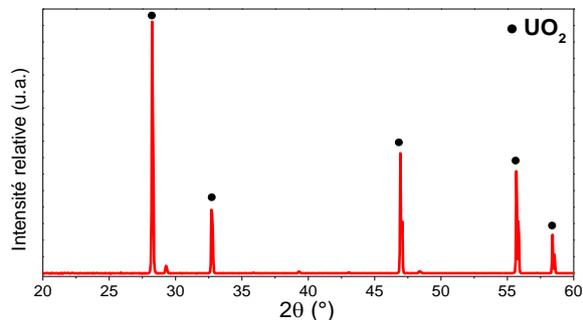


Figure 102 : Diffractogramme de la pastille U/glycine (UO₂ – JCPDS n° 00-036-0089)

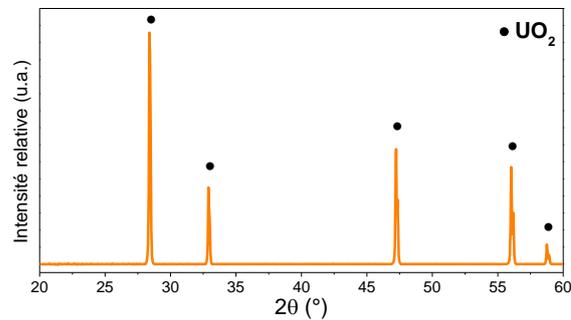


Figure 103 : Diffractogramme de la pastille U/glycine avec poudre pré-calcinée (UO₂ – JCPDS n° 00-036-0089)

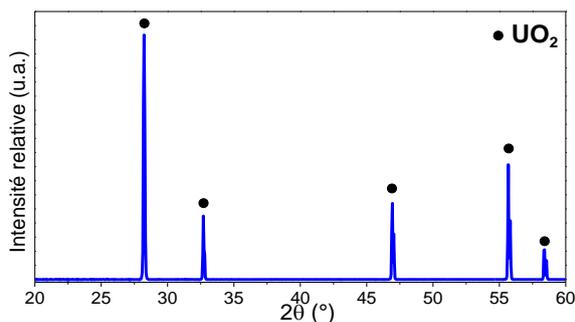


Figure 104 : Diffractogramme de la pastille U/AC (UO_2 – JCPDS n° 00-036-0089)

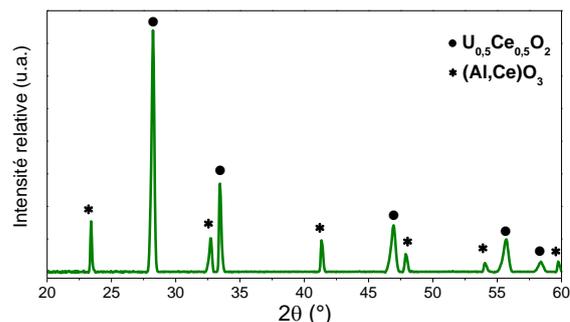


Figure 105 : Diffractogramme de la pastille U-Ce/AC ($\text{U}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$ – JCPDS n° 01-075-0127 ; AlCeO_3 – JCPDS n° 01-076-3779)

Le diffractogramme de la pastille U/glycine (Figure 102) montre que ce matériau est principalement constitué d'un oxyde d'uranium UO_2 avec une faible proportion d'un composé non-identifié. On constate que seule la phase UO_2 est présente dans la pastille U/Glycine préparée avec une poudre pré-calcinée (Figure 103). La pastille U/AC (Figure 104) est également constituée de l'oxyde d'uranium UO_2 .

Enfin, le diffractogramme de la pastille frittée U-Ce/AC (Figure 105) montre que la pastille est constituée d'une phase UO_2 majoritaire et d'une phase $(\text{Al,Ce})\text{O}_3$. Dans le cas présent, il y a eu une pollution de la pastille par de l'aluminium issu des plaquettes d'alumine utilisées comme matériau d'interface lors de l'analyse dilatométrique. Cette migration de l'aluminium a également entraîné la réduction du cérium (IV) en cérium (III) et la formation de la phase mixte.

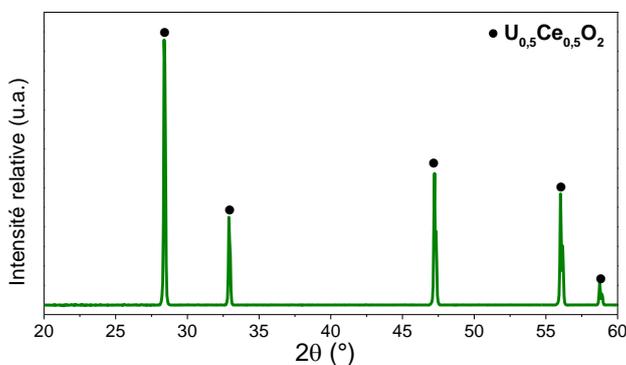


Figure 106 : Diffractogramme de la pastille U-Ce/AC après frittage en four tubulaire ($\text{U}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$ – JCPDS n° 01-075-0127)

Dans le but d'éviter ce phénomène, un essai de frittage a été effectué en four tubulaire et dans un creuset en tungstène. Le diffractogramme (Figure 106) montre que seule la phase $\text{U}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_2$ est présente dans ces conditions.

2.3. Caractérisation des pastilles frittées

Les densités relatives des pastilles frittées ont été déterminées par mesures géométriques et reportées dans le Tableau 36.

Nomenclature	Mélange	Traitement thermique	Densité relative de la pastille frittée (% densité théorique)
U/Gly	U/glycine	Dilatometre	85,8%
U/Gly – PP		Poudre Prétraitée	91,0%
U/AC	U/acide citrique	Dilatometre	93,5%
U-Ce/AC	U-Ce/acide citrique	Four tubulaire	94,6%

Tableau 36 : Densité relative des pastilles frittées

Globalement, la densité relative des pastilles est élevée (supérieure à 90%). La pastille U/Gly – PP, qui a été frittée à partir de la poudre U/glycine ayant subi un traitement thermique afin d'éliminer les impuretés responsables de la dédensification de la pastille U/Gly, présente une densité relative légèrement plus faible que son homologue U/AC. Compte tenu de la faible différence observée, il est difficile de tirer une conclusion définitive sur une différence de frittabilité des poudres correspondantes. Enfin, la pastille U-Ce/AC frittée en four tubulaire présente la densité relative la plus élevée.

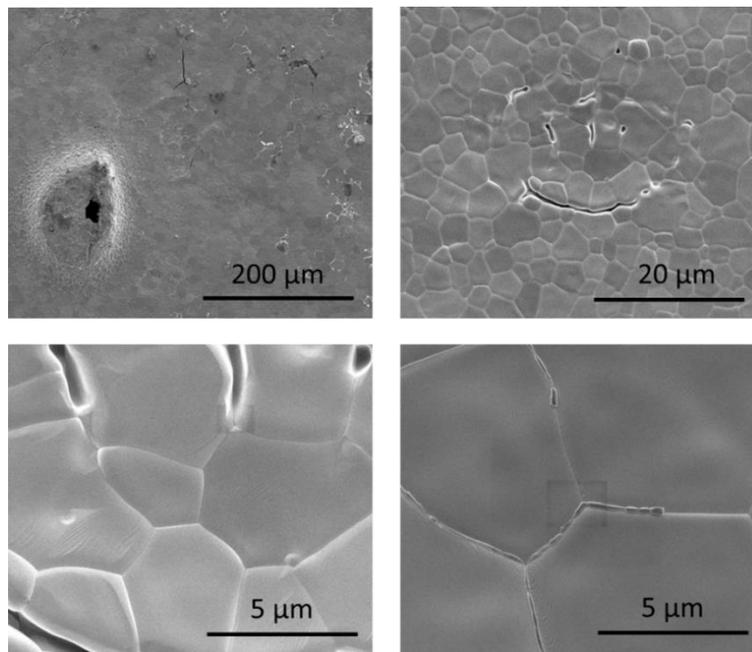


Image 25 : Images MEB de la surface de la pastille U/Gly

Les images MEB montrent que la pastille U/Gly formée (Image 25) présente des fissures et des « bulles » en surface pouvant être expliquées par la formation de gaz discutée précédemment (Figure 99). Selon les zones observées, la présence d'un composé au niveau des joints de grain des cristallites a été constatée et attribuée au composé non-identifié détecté en DRX (Figure 102).

A l'inverse, la pastille U/Gly – PP ne présente pas ces défauts comme l'atteste les observations en MEB (Image 26).

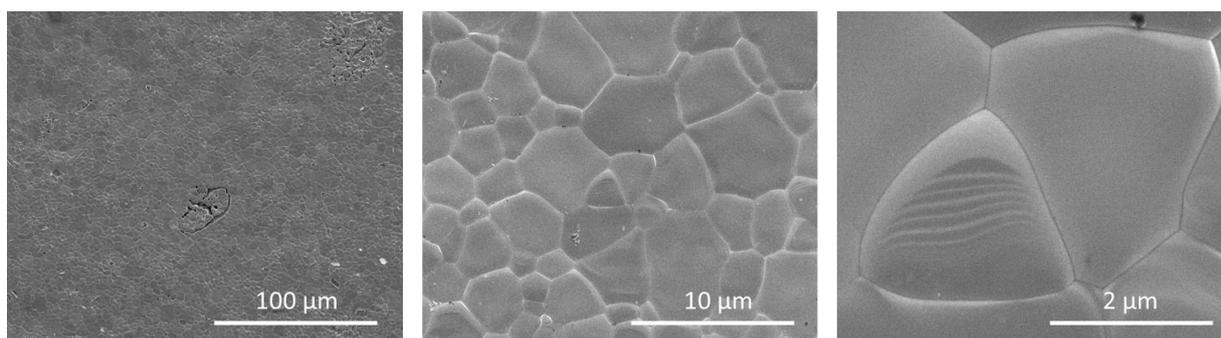


Image 26 : Observation en MEB de la surface de la pastille U/Gly – PP

On constate que les pastilles U/AC possèdent des densités similaires et proches de la valeur recherchée (94% de la densité théorique). Les morphologies de ces pastilles devraient donc être différentes de celles des pastilles U/glycine. Comme observé précédemment (Figure 99), le frittage de la pastille U/AC semble avoir mieux fonctionné qu'avec la pastille U/glycine car elle ne présente pas de dédensification, ce qui a été mis en évidence par les mesures de densité (Tableau 36) et par les images MEB (Image 27).

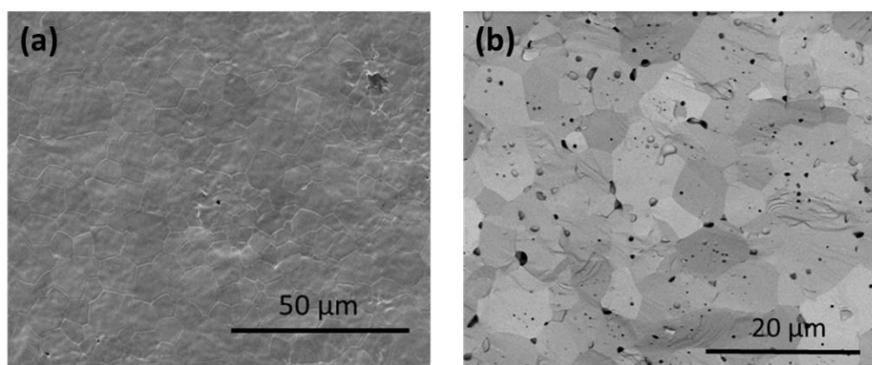


Image 27 : Images MEB (a) de la surface et (b) de l'intérieur de la pastille U/AC

L'image MEB de la surface de la pastille U/AC (Image 27a) montre une faible porosité compatible avec la densité mesurée. La porosité de la pastille est localisée indifféremment dans les grains ou bien au joint de grains (Image 27b). Dans le premier cas, elle pourrait résulter d'un relâchement des gaz issus de la décomposition des impuretés. Dans le second cas, il y aurait une densification incomplète lors du frittage. Une augmentation de la température de frittage pourrait permettre d'améliorer encore la densification comme l'a montré *J. H. Yang et al* [124].

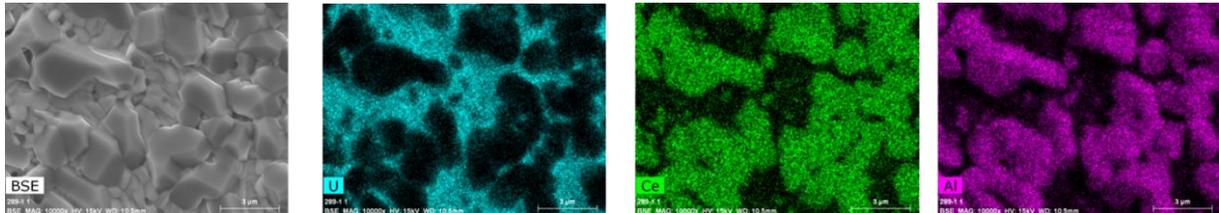


Image 28 : Image MEB-BSE (gauche) et cartographie électronique des éléments U (centre-gauche), Ce (centre-droite), et Al (droite) de la surface de la pastille U-Ce/AC frittée en dilatomètre

Les images obtenues en MEB-EDS (Image 28) de la pastille U-Ce/AC frittée en dilatomètre confirment la formation de la phase $(Al-Ce)O_3$ observée en DRX. Cette phase n'est pas mélangée avec l'autre phase présente qui est associée à l'oxyde UO_2 .

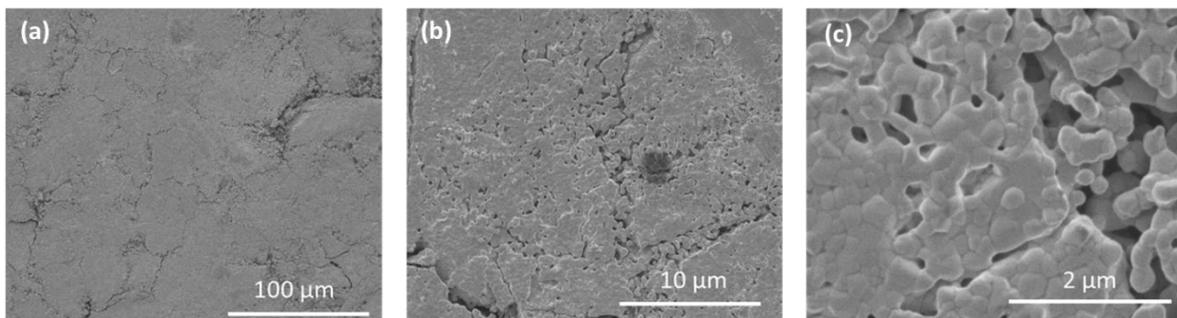


Image 29 : Image MEB de la surface de la pastille U-Ce/AC en (a) vue générale et (b, c) vue détaillée sur une zone incomplètement densifiée

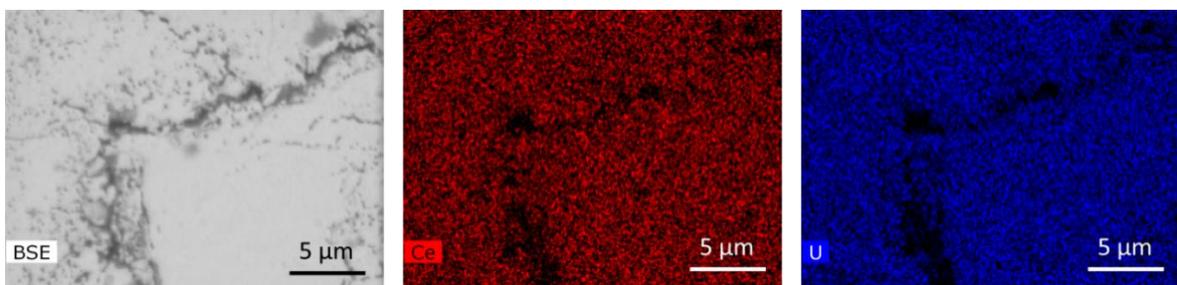


Image 30 : Image MEB-BSE (gauche) et cartographie électronique des éléments Ce (centre) et U (droite) de la pastille U-Ce/AC

Les images MEB de la pastille U-Ce/AC (Image 29a) mettent en évidence une microstructure homogène constituée de grains submicrométriques. Des zones présentant une densification incomplète (Image 29 b et c) ont été observées sur cet échantillon. Malgré ces zones incomplètement densifiées, on observe une densité globale élevée pour cet échantillon. L'analyse MEB-EDX (Image 30) montre une répartition homogène de l'uranium et du cérium, ce qui avait également été observé dans la poudre U-Ce/acide citrique utilisée (Image 19).

3. Conclusion :

Grâce à l'étude du frittage des pastilles d' UO_2 , on peut désormais confirmer que les teneurs en carbone et azote de la poudre finale sont le principal critère discriminant pour le choix d'un mélange réactionnel approprié à la conversion du nitrate d'uranyle en oxyde. Les résultats obtenus montrent que les oxydes UO_2 et $(\text{U-Ce})\text{O}_2$ obtenus par réaction SCS avec l'acide citrique à 300 °C peuvent être employés pour la préparation de pastilles denses par frittage. Le problème de dédensification des pastilles obtenues avec la poudre U/glycine présentant une teneur élevée en carbone et azote a pu être résolu par un traitement thermique de la poudre sous Ar/H_2 avant pastillage et frittage.

Conclusions et perspectives :

Les travaux rapportés dans ce manuscrit avaient pour but d'étudier la mise en œuvre de la réaction SCS pour la conversion des nitrates d'actinides U-Pu en oxydes. Dans un premier temps, l'approche utilisée a consisté à travailler sur un composé simulant : le nitrate de gadolinium. Plusieurs combustibles (glycine, acide citrique, urée) ont été évalués, ainsi que des paramètres opérationnels tels que la richesse, l'acidité du milieu, le traitement thermique, Les résultats obtenus ont été transposés à la conversion du nitrate d'uranyle et à des composés mixtes nitrate d'uranyle et nitrate de cérium, le cérium étant utilisé en tant que simulant du plutonium. Des essais de mise en forme de pastilles denses par frittage des poudres obtenues ont été également étudiés. Les conclusions principales que l'on peut tirer de ces travaux sont les suivantes.

Les combustibles glycine et acide citrique sont intéressants pour convertir le nitrate de gadolinium en oxyde, alors que l'urée n'est pas opérant. Ces différences s'expliquent par le fait qu'un complexe instable métal-combustible-nitrate se forme avec les deux premiers composés, induisant une réaction exothermique (ignition) à une température voisine de 200 °C. La richesse est un paramètre opératoire qui influence fortement l'ignition ainsi que les caractéristiques des produits obtenus. Dans le cas de la conversion du nitrate de gadolinium, les valeurs optimales de la richesse sont $\phi=1$ pour le système Gd/glycine et $\phi=0,5$ pour le système Gd/acide citrique. Un post-traitement à 550 °C est nécessaire dans le dernier cas afin d'obtenir une bonne cristallinité des poudres obtenues. Compte tenu de ces résultats encourageants, ces deux combustibles ont été utilisés pour la conversion du nitrate d'uranyle.

La transposition aux systèmes U/glycine et U/acide citrique a conduit à des résultats similaires en termes d'ignition et de caractéristiques des poudres. Toutefois, il s'est avéré que pour ces deux systèmes, une augmentation de la richesse ($\phi=1,7$ pour U/glycine et $\phi=1$ pour U/acide citrique) pouvait conduire à une conversion avec réduction directe du nitrate d'uranyle en oxyde d'uranium UO_{2+x} de structure cubique type fluorine, qui est la phase recherchée pour le combustible nucléaire et ce à une température relativement basse (inférieure à 300 °C). Ce résultat est imputable aux conditions opératoires, qui deviennent plus réductrices du fait de la température élevée associée au phénomène d'ignition, combinée à la décomposition thermique de l'excès de combustible en espèces gazeuses NH_3 (pour la glycine) et CO (pour l'acide citrique). Ces conditions opératoires ont été également transposées avec succès à la synthèse de solutions solides $U_yCe_{1-y}O_{2+x}$ ($y = 0,25 ; 0,5 ; 0,75$). Les poudres obtenues présentent des caractéristiques adaptées pour le frittage qui a été réalisé à 1500 °C – 8h (sous Ar/4% H_2) avec les trois types de produits des systèmes U/Gly, U/AC, et U-Ce/AC. Dans les trois cas, des pastilles ayant une densité supérieure à 93% de la densité théorique ont pu être obtenues. Les deux combustibles glycine et acide citrique sont des combustibles intéressants pour la conversion par SCS nitrate-oxyde. Toutefois, l'utilisation de l'acide citrique semble plus avantageuse pour les raisons suivantes :

- La teneur en carbone et azote plus faible dans les produits finaux, ce qui a pour avantage de ne pas nécessiter un pré-traitement de la poudre sous Ar/ H_2 avant frittage,
- L'absence de gonflement du gel avant l'ignition,

- La stabilité du process par rapport à des variations d'acidité des précurseurs (solution nitrique provenant du procédé PUREX).

Du point de vue de la compréhension des mécanismes de conversion, ces travaux ont conduit aux enseignements suivants :

- La présence d'un complexe métal-combustible-nitrate (possible grâce aux groupements carboxylates de la glycine et de l'acide citrique) et la réaction redox exothermique entre les nitrates et le combustible sont indispensables à la réaction de combustion, qui permet la conversion du nitrate métallique en oxyde à basse température ($T_{ig} < 300 \text{ °C}$).
- La densité de matière, qui est une conséquence directe du foisonnement du gel durant l'étape de déshydratation, est un paramètre déterminant pour le phénomène d'ignition. Ce point a été démontré à travers les études de l'effet de la rampe de montée en température et de la richesse, qui affectent le foisonnement et peuvent donner lieu à une inhibition du phénomène d'ignition.
- La température de flamme, qui est en général maximale à $\phi=1$, est un paramètre qui influence les caractéristiques morphologiques et structurales des oxydes obtenus.
- Dans le cas de l'uranium, le composé UO_{2+x} peut être obtenu directement pour certaines valeurs de richesse. Cet effet post-ignition est lié à un effet combiné de la température élevée atteinte lors de l'ignition et de la présence d'un gaz réducteur issu de la décomposition de l'excès de combustible.

Cependant, les travaux devront se poursuivre pour améliorer les connaissances sur les effets redox de la réaction SCS des systèmes présentant des éléments multivalents (cas des mélanges U,Pu). Il est envisageable de fixer les conditions redox par le biais de l'atmosphère lors de la synthèse afin de valider les hypothèses émises sur la stabilisation de l'uranium au degré d'oxydation +IV. Par ailleurs, l'étude de la co-conversion des nitrates d'uranyle et de plutonyle doit encore être entreprise pour valider un procédé appliqué à la préparation d'un combustible MOX.

Table des figures

Figure 1 : Processus de combustion possibles avec une source de chaleur (a) localisée ou (b) dispersée [18].....	21
Figure 2 : Illustration des différentes étapes de décomposition des réactifs durant une réaction SCS à partir d'un gel de Ni/glycine ($\phi=1$) [23].....	23
Figure 3 : (A) Courbe ATG/ATD des réactifs a) nitrate de zinc, b) glycine, c) mélange SCS nitrate de zinc et glycine [24] ; (B) Représentation schématique de la composition chimique et des niveaux d'énergie des différentes étapes de la réaction SCS [25, 26]	24
Figure 4 : Evolution de la température de combustion en fonction de la teneur en eau [27]	25
Figure 5 : Formes mésomères de l'acide citrique, de la glycine, et de l'urée en fonction du pH	27
Figure 6 : (A) Courbes ATG/ATD d'une réaction de combustion Ni, Zn, Fe + acide citrique pour différents pH [20] ; (B) Répartition de différents métaux en solution en présence d'acide citrique en fonction du pH [29].....	28
Figure 7 : Courbes ATG de différentes réactions de conversion par combustion en solution appliquées aux mélanges nitrates de nickel, zinc, et fer + combustible [32]	29
Figure 8 : (A) Diffractogramme et (B) image MEB d'oxydes de gadolinium dopés au cérium synthétisés par combustion en solution à partir de (a) glycine ou (b) d'urée [35]	30
Figure 9 : (A) Diffractogramme et (B) tableau des résultats obtenus par DRX avec la formule de Scherrer (taille des cristallites), par BET (mesure de la surface spécifique), et par mesure de la teneur carbone sur des poudres obtenues par SCS à partir d'un nitrate mixte de Zn, Ni, Fe et avec un combustible différent pour chaque mélange	31
Figure 10 : Evolution de la température de flamme adiabatique en fonction de la richesse [33, 47, 56]	33
Figure 11 : Evolution de la température de flamme mesurée et calculée par logiciel en fonction de la richesse [33, 61, 64, 65]	34
Figure 12 : (A) Profil de température en fonction du temps : (a) $\phi=1$, et (b) $\phi=3$ [33] ; (B) Suivi ATG/ATD de la réaction SCS entre le nitrate de La et Cr avec la glycine à richesse (a) stœchiométrique et (b) sur-stœchiométrique [57].	35
Figure 13 : Diffractogramme des produits de la réaction SCS nitrate de cérium IV et d'ammonium + urée pour des richesses de (a) 0,6, (b) 1, et (c) 1,6 [11].....	36
Figure 14 : Diffractogramme des produits de la réaction SCS nitrates d'yttrium et de zirconium + glycine en fonction de la richesse [44].....	37
Figure 15 : Diffractogramme des produits de la réaction SCS à partir du mélange nitrate de cuivre (II) + glycine pour les richesses de (a) 0,5, (b) 1,75 et (c) 3 [54]	38
Figure 16 : Diffractogramme des produits des réactions SCS nitrate de lanthane + éthanol amine aux richesses (1) 0,5 ; (2) 0,75 ; (3) 1,15 ; (4) 1,5 ; (5) 2,0 ; (6) 3,0 ; (7) 4,0 ; (8) 5,0 [41].....	39
Figure 17 : (A) Tableau récapitulatif [38] et (B, C) courbes des mesures des gaz NO_x et CO montrant les effets de la richesse sur la quantité de gaz produite durant la réaction nitrate + glycine [57].....	41
Figure 18 : Evolution de la taille des cristallites en fonction de la richesse pour différents mélanges [53, 64, 71, 88]	44
Figure 19 : Evolution de la surface spécifique du matériau en fonction de la richesse de différents mélanges [33, 41, 53, 61, 65, 71, 88].....	45
Figure 20 : (A1, B1) Courbe ATG/ATD et (A2, B2) diffractogramme des produits des réactions SCS (A1, A2) nitrate de nickel (II) + glycine, (B1, B2) nitrate de cuivre (II) + glycine (a) avant réduction et (b) après réduction [53, 54]	46

Figure 21 : Diffractogramme des poudres d'oxyde d'uranium obtenus par réaction SCS de mélanges U/glycine en fonction de la richesse (<i>G. Peter Soldani</i> [17]).....	48
Figure 22 : Effet de la richesse ϕ sur les oxydes d'uranium obtenus par réaction SCS nitrate d'uranyle + glycine par <i>V. D. Zhuravlev et al</i> [77].....	48
Figure 23 : Effet de la quantité de combustible sur les oxydes d'uranium obtenus par réaction SCS nitrate d'uranyle + acide citrique : Diffractogramme des poudres obtenues par <i>D. Sanjay Kumar et al</i> [78]..	49
Figure 24 : Evolution de la structure cristalline d'un oxyde mixte $U_{0,8}Th_{0,2}O_2$ lors des différentes étapes de la conversion par SCS avec le PVA à différentes températures [81]	50
Figure 25 : Evolution de la structure cristalline d'un oxyde mixte uranium-thorium avec $U/(U+Th)=0,3$ (à gauche) et $U/(U+Th)=0,75$ (à droite) en fonction du ratio acide citrique/nitrate et des procédés de traitement thermique employés [79]	51
Figure 26 : Diffractogrammes d'oxydes mixtes (A) uranium-europium [72], (B) uranium-lanthane [84], et (C) uranium-néodyme [83] synthétisés par réaction SCS	52
Figure 27 : Diffractogramme de produits de synthèse par SCS avec l'acide citrique d'un oxyde mixte $U_{0,72}Ce_{0,28}O_2$ avant et après calcination sous Ar/H_2 [85].....	53
Figure 28 : Diffractogramme des oxydes mixtes $U_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ synthétisés par SCS en fonction de la richesse après combustion (AP) et après calcination sous H_2 (HP) [80].....	54
Figure 29 : Diffractogrammes des oxydes mixtes (U,Ce) O_2 obtenus par synthèse par SCS par <i>G. Peter Soldani</i> [17].....	55
Figure 30 : Diffractogramme des poudres obtenues après chauffage du mélange nitrate de Gd/glycine de richesse $\phi=1$ en four tubulaire (a) ou en plaque chauffante (b) à 220 °C (Gd_2O_3 Monoclinique JCPDS n° 043-1015 (C) ; Gd_2O_3 Cubique JCPDS n° 043-1014 (C)).....	57
Figure 31 : Courbes ATG/DSC de 25 à 600 °C à 10 °C.min ⁻¹ (palier 30 minutes à 95 °C) de gels nitrate de lanthanide/urée.....	60
Figure 32 : Courbes ATG/DSC de 25 à 600 °C à 10 °C.min ⁻¹ de gels nitrate de lanthanide/acide citrique	60
Figure 33 : Courbes ATG/DSC de 25 à 550 °C à 10 °C.min ⁻¹ (palier 30 minutes à 95 °C) de gels nitrate de cérium/combustible	61
Figure 34 : Diffractogramme des poudres obtenues après dénitration thermique du nitrate de gadolinium à 700 °C et des réactions SCS en four tubulaire à 300 et 550 °C des systèmes Gd/glycine, Gd/acide citrique, et Gd/urée de richesse $\phi=1$	61
Figure 35 : Analyse SAXS de la glycine et du mélange Gd/glycine avant et après chauffage de 72 heures à 60 °C	63
Figure 36 : Spectre UV des réactifs et du mélange pris séparément.....	64
Figure 37 : Spectre IR (a) des réactifs et du gel Gd/glycine (b) avec un zoom sur la zone d'intérêt entre 750 et 300 cm ⁻¹	65
Figure 38 : Effets du pH sur la glycine [101]	65
Figure 39 : Courbe ATG-ATD (a) et spectre de masse des gaz H_2O ($m/z=18$), CO_2 ($m/z=44$), et NO_2 ($m/z=46$) produits (b) – Analyses effectuées sur le gel Gd/glycine à $\phi=1$ de 25 à 700 °C à $\dot{T}=10$ °C.min ⁻¹	66
Figure 40 : Diffractogramme des poudres Gd/glycine obtenues à 300 °C en fonction de la rampe (Gd_2O_3 Monoclinique JCPDS n° 043-1015 (C))	68
Figure 41 : Spectre IR des poudres Gd/glycine obtenues à 300 °C en fonction de la rampe	69
Figure 42 : Diffractogramme des poudres Gd/glycine à 300 °C en fonction de la richesse ϕ du mélange initial (Gd_2O_3 Monoclinique JCPDS n° 043-1015 (C) ; Gd_2O_3 Cubique JCPDS n° 043-1014 (C)).....	73
Figure 43 : Spectres IR des poudres Gd/glycine obtenues à 300 °C en fonction de la richesse du mélange initial	75
Figure 44 : Effet du pH de la solution sur l'acide citrique – évolution en fonction du pH (a) des formes mésomères et (b) de la concentration des ions citrates (solution initiale à 10 ⁻² M en acide citrique) [105]	80

Figure 45 : Spectres UV des réactifs seuls et du mélange Gd/acide citrique à $\phi=1$	81
Figure 46 : (a) Courbe ATG-ATD et (b) spectre de masse des gaz H ₂ O, CO ₂ , et NO ₂ produits– Analyses effectuées sur le gel Gd/acide citrique à $\phi=1$ de 25 à 700 °C à $\dot{T}=10$ °C.min ⁻¹	82
Figure 47 : Diffractogramme des poudres Gd/acide citrique à 300 °C en fonction de la richesse (Gd ₂ O ₃ Monoclinique JCPDS n° 043-1015 (C) ; Gd ₂ O ₃ Cubique JCPDS n° 043-1014 (C))	83
Figure 48 : Diffractogramme des poudres Gd/acide citrique à 550 °C en fonction de la richesse (Gd ₂ O ₃ Monoclinique JCPDS n° 043-1015 (C) ; Gd ₂ O ₃ Cubique JCPDS n° 043-1014 (C) ; Gd ₂ O ₂ (CO ₃) Tétragonal JCPDS n° 00-047-0579).....	83
Figure 49 : Spectre IR des poudres Gd/acide citrique à 300 °C en fonction de la richesse	85
Figure 50 : Spectre IR des poudres Gd/acide citrique à 550 °C en fonction de la richesse	85
Figure 51 : Courbe ATG-ATD et analyse effectuée sur le nitrate de gadolinium de 25 à 700 °C à 10 °C.min ⁻¹ sous air.....	90
Figure 52 : Courbe ATG-ATD et analyse effectuées sur l'urée de 25 à 700 °C à 10 °C.min ⁻¹ sous air.....	90
Figure 53 : Courbe ATG-ATD et analyse effectuée sur le gel Gd/urée à $\phi=1$ de 25 à 700 °C à 10 °C.min ⁻¹ sous air	90
Figure 54 : Diffractogramme des poudres Gd/urée à 300 °C en fonction de la richesse (GdONO ₃ JCPDS n° 00-027-1147).....	91
Figure 55 : Diffractogramme des poudres Gd/urée à 550 °C en fonction de la richesse (Gd ₂ O ₃ Cubique JCPDS n° 043-1014 (C)).....	91
Figure 56 : Spectres IR des poudres Gd/urée à 300 °C en fonction de la richesse	92
Figure 57 : Spectres IR des poudres Gd/urée à 550 °C de richesses différentes	92
Figure 58 : Diagramme de phase de l'oxyde d'uranium en fonction de la température et du rapport molaire O/U [108].....	98
Figure 59 : Courbe (a) ATG-ATD et (b) spectre de masse des gaz H ₂ O (m/z=18) et NO ₂ (m/z=46) formés lors du traitement thermique du nitrate d'uranyle de 25 à 700 °C à 10 °C.min ⁻¹ sous air.....	100
Figure 60 : Thermodiffractogramme du précurseur nitrate d'uranyle. Analyse effectuée sous air entre 25 et 900 °C puis retour à température ambiante ; rampe de montée de 10 °C.min ⁻¹ ; 1 scan tous les 20 °C de 25 à 750 °C et 1 scan à 900 °C (U ₃ O ₈ - JCPDS n° 00-047-1493 ; UO ₂ - JCPDS n° 00-036-0089 ; UO ₂ (OH)(NO ₃) – JCPDS n° 00-029-1599 ; UO ₂ (NO ₃) ₂ – JCPDS n° 01-072-2333).....	101
Figure 61 : Thermodiffractogramme d'un oxyde d'uranium UO ₂ . Analyse effectuée sous air entre 200 et 900 °C puis retour à température ambiante ; $\dot{T}=10$ °C.min ⁻¹ ; 1 scan a été enregistré tous les 50 °C (U ₃ O ₈ - JCPDS n° 00-047-1493 et UO ₂ - JCPDS n° 00-036-0089)	102
Figure 62 : Analyses par spectroscopie IR des réactifs nitrate d'uranyle et glycine seuls, et du gel obtenu avec le mélange U/glycine à $\phi=1$ – Zoom sur la zone d'intérêt entre 750 et 300 cm ⁻¹	104
Figure 63 : Courbe ATG-ATD du gel U/glycine à $\phi=1$ – Traitement thermique de 25 à 700 °C à $\dot{T}=10$ °C.min ⁻¹	104
Figure 64 : Suivi par spectrométrie de masse des gaz formés NO ₂ (m/z=46), CO ₂ (m/z=44), et H ₂ O (m/z=18) lors des analyses par ATG-ATD du mélange U/glycine en fonction du temps et de la température.....	104
Figure 65 : Diffractogramme du produit de la réaction SCS du mélange U/glycine à $\phi=1$ en four tubulaire à 300 °C (U ₃ O ₈ - JCPDS n° 00-047-1493 & UO ₂ - JCPDS n° 00-036-0089).....	105
Figure 66 : Diffractogramme des poudres obtenues par réaction SCS de mélanges U/glycine en fonction de la richesse (U ₃ O ₈ - JCPDS n° 00-047-1493 et UO ₂ - JCPDS n° 00-036-0089).	106
Figure 67 : Courbes (a) ATG et (b) ATD obtenues par traitement thermique de 25 à 700 °C à $\dot{T}=10$ °C.min ⁻¹ des gels issus de mélanges U/glycine de richesses 1 ; 1,7 ; 2,5.....	107
Figure 68 : Suivi par spectrométrie de masse des gaz NO ₂ (m/z=46), CO ₂ (m/z=44) et H ₂ O (m/z=18) formés en fonction du temps et de la température lors du traitement thermique de 25 à 700 °C à $\dot{T}=10$ °C.min ⁻¹ des gels U/glycine de richesses 1 ; 1,7 ; 2,5	107
Figure 69 : Spectres IR des poudres obtenues par réaction SCS à 300 °C des mélanges U/glycine en fonction de la richesse.....	108

Figure 70 : Courbe ATG-ATD de 25 à 700 °C à $\dot{T}=10$ °C.min ⁻¹ sous air avec le gel U/acide citrique $\phi=1$	110
Figure 71 : Spectres de masses des gaz H ₂ O (m/z=18), CO ₂ (m/z=44), et NO ₂ (m/z=46) enregistrés lors des analyses en ATG-ATD du gel U/acide citrique $\phi=1$	110
Figure 72 : (a) Courbe ATG-ATD et (b) spectres de masse des gaz formés lors du traitement thermique d'un gel U/acide citrique de ratio R=0,25 [78]	111
Figure 73 : Diffractogramme du produit de la réaction SCS du mélange U/acide citrique $\phi=1$ à 300 °C (UO ₂ – JCPDS n° 00-036-0089)	112
Figure 74 : Diffractogrammes des poudres obtenues par réaction SCS des mélanges U/acide citrique en fonction de la richesse (U ₃ O ₈ - JCPDS n° 00-047-1493 et UO ₂ - JCPDS n° 00-036-0089)	113
Figure 75 : Courbes (a) ATG et (b) ATD de 25 à 700 °C à 10 °C.min ⁻¹ de gels U/acide citrique obtenus par déshydratation des mélanges de richesses $\phi=0,5$; $\phi=1$; $\phi=1,2$	114
Figure 76 : Spectres de masses des gaz H ₂ O (m/z=18), CO ₂ (m/z=44), et NO ₂ (m/z=46) enregistrés lors des analyses en ATG-ATD des gels U/acide citrique	114
Figure 77 : Spectre IR des poudres synthétisées par réaction SCS de mélange U/acide citrique en fonction de la richesse	115
Figure 78 : Courbes (a, c) ATG et (b, d) ATD superposées du nitrate de gadolinium, des combustibles (a, b) glycine et (c, d) acide citrique, et des gels (a, b) Gd/glycine $\phi=1$ et (c, d) Gd/acide citrique $\phi=1$ – analyses effectuées sous air de 25 à 700 °C à $\dot{T}=10$ °C.min ⁻¹	117
Figure 79 : Courbes (a, c) ATG et (b, d) ATD superposées du nitrate d'uranyle, des combustibles (a, b) glycine et (c, d) acide citrique, et des gels (a, b) U/glycine $\phi=1,7$ et (c, d) U/acide citrique $\phi=1$ (pour lesquels il y a eu formation de l'UO _{2+x}) – analyses effectuées sous air de 25 à 700 °C à $\dot{T}=10$ °C.min ⁻¹	119
Figure 80 : (a) Courbe ATG-ATD et (b) suivi par MS du gaz NH ₃ (m/z=16) – Traitement thermique du gel U/glycine $\phi=1,7$ sous air de 25 à 700 °C à $\dot{T}=10$ °C.min ⁻¹	120
Figure 81 : Evolution du volume de la glycine et du gel Gd/glycine $\phi=1$ durant un traitement thermique à $\dot{T}=10$ °C.min ⁻¹	122
Figure 82 : Evolution du volume de mélanges Gd/glycine en fonction de la richesse	123
Figure 83 : Evolution du volume de mélanges Gd/glycine $\phi=1$ en fonction de la température pour les différentes rampes de montée en température \dot{T} considérées (résultats représentés en pourcentage du volume de la solution initiale)	124
Figure 84 : Comparaison des gonflements des gels Gd/glycine et U/glycine	125
Figure 85 : Diffractogramme des produits de la réaction SCS de mélanges U/glycine à $\phi=1,7$ préparés avec différentes concentrations en acide nitrique (U ₃ O ₈ - JCPDS n° 00-047-1493 ; UO ₂ - JCPDS n° 00-036-0089 ; UO ₃ – JCPDS n° 00-031-1419)	129
Figure 86 : Courbe (a) ATG et (b) ATD avec traitement thermique de 25 à 700 °C à 10 °C.min ⁻¹ de gels U/glycine à $\phi=1,7$ préparés avec différentes concentrations en acide nitrique	129
Figure 87 : Diffractogramme des produits de la réaction SCS de mélanges U/acide citrique à $\phi=1$ préparés avec différentes concentrations en acide nitrique (U ₃ O ₈ - JCPDS n° 00-047-1493 ; UO ₂ - JCPDS n° 00-036-0089 ; UO ₃ – JCPDS n° 00-031-1419)	131
Figure 88 : Courbe (a) ATG et (b) ATD de 25 à 700 °C à 10 °C.min ⁻¹ des gels U/glycine et U(50%)-Ce(50%)/glycine à $\phi=1,7$	132
Figure 89 : Diffractogramme de l'oxyde U _{0,5} Ce _{0,5} O _{2+x} obtenu par réaction SCS en four tubulaire de mélanges U,Ce/glycine à $\phi=1,7$ (structure fluorine U _{0,5} Ce _{0,5} O ₂ – JCPDS N° 01-075-0127)	133
Figure 90 : Diffractogramme des produits des réactions SCS de mélanges U,Ce/glycine à $\phi=1,7$ pour différentes compositions en U et Ce. (Structures fluorines : UO ₂ – JCPDS N° 00-036-0089 ; U _{0,75} Ce _{0,25} O ₂ – JCPDS N° 01-075-0123 ; U _{0,5} Ce _{0,5} O ₂ – JCPDS N° 01-075-0127 ; U _{0,25} Ce _{0,75} O ₂ – JCPDS N° 01-075-0131 ; CeO ₂ – JCPDS N° 01-071-0258)	136
Figure 91 : Paramètre de maille des oxydes U _{1-y} Ce _y O _{2+x} synthétisés par réaction SCS de mélanges U,Ce/glycine $\phi=1,7$ en fonction de la teneur en cérium	137

Figure 92 : Diffractogramme des produits des réactions SCS de mélanges U(50%)-Ce(50%)/glycine à en fonction de la richesse (structure fluorine $U_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ – JCPDS N° 01-075-0127 ; $UO_2(OH)(NO_3)$ – JCPDS n° 00-029-1379 ; U_3O_8 - JCPDS n° 00-047-1493 ; CeO_2 – JCPDS N° 01-071-0258)	139
Figure 93 : Courbe (a) ATG et (b) ATD de 25 à 700 °C à 10 °C.min ⁻¹ des gels U/acide citrique et U(50%)-Ce(50%)/acide citrique à $\phi=1$	142
Figure 94 : Diffractogramme de l'oxyde $U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}$ obtenu par réaction SCS du mélange U(50%)-Ce(50%)/acide citrique à $\phi=1$ (structure fluorine $U_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ – JCPDS N° 01-075-0127)	142
Figure 95 : Diffractogramme des produits des réactions SCS de mélanges U,Ce/acide citrique à $\phi=1$. Effet de la composition du mélange sur le produit final. (Structures fluorines : UO_2 – JCPDS N° 00-036-0089 ; $U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ – JCPDS N° 01-075-0123 ; $U_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ – JCPDS N° 01-075-0127 ; $U_{0,25}Ce_{0,75}O_2$ – JCPDS N° 01-075-0131 ; CeO_2 – JCPDS N° 01-071-0258).....	144
Figure 96 : Affinement du diffractogramme de l'oxyde $U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}$ synthétisé à partir du mélange U,Ce/acide citrique à $\phi=1$	145
Figure 97 : Paramètre de maille des oxydes $U_{1-y}Ce_yO_2$ synthétisés par réaction SCS de mélanges U,Ce/acide citrique $\phi=1$ en fonction de la teneur en cérium.....	146
Figure 98 : Diffractogramme des produits de réaction SCS de mélanges U(50%)-Ce(50%)/acide citrique en fonction de la richesse (structure fluorine $U_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ – JCPDS N° 01-075-0127 ; $UO_2(OH)(NO_3)$ – JCPDS n° 00-029-1379 ; U_3O_8 - JCPDS n° 00-047-1493 ; CeO_2 – JCPDS N° 01-071-0258)	147
Figure 99 : Analyse dilatométrique des pastilles crues – traitement thermique à 2 °C.min ⁻¹ de 25 à 1500 °C et palier de 8h à 1500 °C sous Ar/H ₂ : évolution de la température et de la hauteur de la pastille en fonction du temps	161
Figure 100 : Courbe ATG des poudres utilisées pour l'étude du frittage de 25 à 1500 °C à 10 °C.min ⁻¹ sous Ar/H ₂	162
Figure 101 : Analyse dilatométrique de la pastille U/glycine $\phi=1,7$ – poudre prétraitée sous Ar/H ₂ à 700 °C – frittage à 2 °C.min ⁻¹ de 25 à 1500 °C et palier de 8 heures à 1500 °C sous Ar/H ₂ : évolution de la température et de la hauteur de la pastille en fonction du temps.....	163
Figure 102 : Diffractogramme de la pastille U/glycine (UO_2 – JCPDS n° 00-036-0089)	163
Figure 103 : Diffractogramme de la pastille U/glycine avec poudre pré-calcinée (UO_2 – JCPDS n° 00-036-0089).....	163
Figure 104 : Diffractogramme de la pastille U/AC (UO_2 – JCPDS n° 00-036-0089)	164
Figure 105 : Diffractogramme de la pastille U,Ce/AC ($U_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ – JCPDS n° 01-075-0127 ; $AlCeO_3$ – JCPDS n° 01-076-3779).....	164
Figure 106 : Diffractogramme de la pastille U,Ce/AC après frittage en four tubulaire ($U_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ – JCPDS n° 01-075-0127).....	164
Figure 107 : Spectres UV des réactifs et du mélange Gd/glycine pris séparément	196
Figure 108 : Spectres UV des réactifs et du mélange Gd/acide citrique pris séparément	197
Figure 109 : Spectres UV des réactifs et du mélange Gd/urée pris séparément	197
Figure 110 : Spectre IR des réactifs et du gel Gd/glycine.....	198
Figure 111 : Spectre IR des réactifs nitrate d'uranyle et glycine seuls, et du gel obtenu avec le mélange U/glycine à $\phi=1$	198
Figure 112 : Spectre IR des réactifs nitrate d'uranyle et glycine seuls, et du gel obtenu avec le mélange U/glycine à $\phi=1$ – Grossissement sur la zone entre 750 et 300 cm ⁻¹	198
Figure 113 : Spectre IR des réactifs et du gel Gd/acide citrique	200
Figure 114 : Spectre IR du nitrate d'uranyle, de l'acide citrique, et du gel obtenu par déshydratation du mélange des réactifs.....	200
Figure 115 : Zoom sur les spectres IR du nitrate d'uranyle, de l'acide citrique, et du gel obtenu par mélange des réactifs.....	200
Figure 116 : Spectre IR des réactifs et du gel Gd/urée.....	202
Figure 117 : Courbe ATG-ATD (a) et spectre de masse des gaz H ₂ O, CO ₂ , et NO ₂ formés (b) – Analyses effectuées sur le mélange déshydraté HNO ₃ /glycine de richesse $\phi=1$	204

Figure 118 : Courbe ATG-ATD (a) et spectre de masse des gaz H ₂ O, CO ₂ , et NO ₂ produits (b) – Analyses effectuées sur le mélange acide nitrique 5M/acide citrique à $\phi=1$ déshydraté de 25 à 700 °C à 10 °C.min ⁻¹	205
Figure 119 : Diffractogrammes des poudres obtenues par réaction SCS des mélanges Gd/acide citrique $\phi=0,5$ (gauche) et $\phi=1$ (droite) – essais réalisés dans l'eau (pH=4,5-5) ou dans NH ₃ (pH=8) et traitement thermique sous air de 25 à 300 °C puis 550 °C à $\dot{T}=10$ °C.min ⁻¹	206
Figure 120 : (a) Courbe ATG-ATD et (b) spectre de masse des gaz H ₂ O, CO ₂ , et NO ₂ produits – Analyse effectuée sur le gel Gd/acide citrique dans l'eau à $\phi=1$ de 25 à 700 °C à $\dot{T}=10$ °C.min ⁻¹	207
Figure 121 : (a) Courbe ATG-ATD et (b) spectre de masse des gaz H ₂ O, CO ₂ , et NO ₂ produits – Analyse effectuée sur le gel Gd/acide citrique dans HNO ₃ 1M (pH=0) à $\phi=1$ de 25 à 700 °C à $\dot{T}=10$ °C.min ⁻¹	207
Figure 122 : (a) Courbe ATG-ATD et (b) spectre de masse des gaz H ₂ O, CO ₂ , et NO ₂ produits – Analyse effectuée sur le gel Gd/acide citrique dans NH ₃ (pH=8) à $\phi=1$ de 25 à 700 °C à $\dot{T}=10$ °C.min ⁻¹	208
Figure 123 : Thermodiffractogramme de l'oxyde mixte U _{0,5} Ce _{0,5} O ₂ obtenus par réaction SCS. Analyses effectuées sous air entre 200 et 900 °C puis retour à température ambiante ; rampe de montée de 10 °C.min ⁻¹ ; un diffractogramme a été enregistré tous les 50 °C (U ₃ O ₈ - JCPDS n° 00-047-1493 et UO ₂ - JCPDS n° 00-036-0089)	209
Figure 124 : Courbe ATG-ATD des nitrates d'uranyle et de cérium et de gels U(50%)-Ce(50%)/glycine à $\phi=1,7$ et U(50%)-Ce(50%)/acide citrique à $\phi=1$ durant un traitement thermique à 10 °C.min ⁻¹ de 25 à 700 °C	210
Figure 125 : Diffractogrammes des produits des réactions SCS de mélanges U(75%),Ce(25%)/glycine à $\phi=0,5$, $\phi=1,54$ et $\phi=1,7$ (U _{0,75} Ce _{0,25} O ₂ – JCPDS N° 01-075-0123)	212
Figure 126 : Diffractogrammes des produits des réactions SCS de mélanges U(25%),Ce(75%)/glycine à $\phi=0,5$, $\phi=1,18$ et $\phi=1,7$ (U _{0,25} Ce _{0,75} O ₂ – JCPDS N° 01-075-0131)	212
Figure 127 : Diffractogramme des produits des réactions SCS de mélanges U(75%),Ce(25%)/acide citrique à $\phi=0,75$, $\phi=0,825$, et $\phi=1$ (U _{0,75} Ce _{0,25} O ₂ – JCPDS N° 01-075-0123).....	214
Figure 128 : Diffractogramme des produits des réactions SCS de mélanges U(25%),Ce(75%)/acide citrique à $\phi=0,5$, $\phi=0,625$, $\phi=0,75$ et $\phi=1$ (U _{0,25} Ce _{0,75} O ₂ – JCPDS N° 01-075-0131).....	214

Table des tableaux

Tableau 1 : Formules de Lewis et propriétés de combustibles utilisés pour des réactions SCS.....	26
Tableau 2 : Effet de la richesse sur la teneur en C, N, et H du matériau final [19]	40
Tableau 3 : Effet de la richesse sur le taux d'agglomération de différentes nanoparticules d'oxydes synthétisés par réaction SCS [27, 61]	43
Tableau 4 : Illustration des combustibles étudiés	58
Tableau 5 : Structure cristalline des oxydes obtenus par réaction SCS de différents mélanges : effet du combustible et du nitrate de lanthanide. Essais réalisés en four tubulaire de 25 à 300 °C à $\dot{T} = 1, 5$, ou 10 °C.min ⁻¹ . (*) Structure obtenue après post-traitement 550 °C	59
Tableau 6 : Ratio molaire et teneur massique en carbone et azote des poudres Gd/glycine à 300 °C en fonction de la rampe \dot{T}	68
Tableau 7 : Taille des cristallites et surface spécifique des poudres Gd/glycine à $\phi=1$ à 300 °C en fonction de la rampe	70
Tableau 8 : Ratio molaire et teneur massique en carbone et azote des poudres obtenues par réaction SCS à 300 °C de mélanges Gd/glycine en fonction de la richesse	73
Tableau 9 : Taille des cristallites et surface spécifique des poudres Gd/glycine à 300 °C en fonction de la richesse	76

Tableau 10 : Ratio molaire et teneur massique en carbone et azote des poudres Gd/glycine à 300 °C et à 550 °C en fonction de la richesse	83
Tableau 11 : Taille des cristallites et surface spécifique des poudres Gd/acide citrique à 300 °C et à 550 °C en fonction de la richesse	85
Tableau 12 : Teneur en carbone et azote des poudres Gd/urée à 300 °C et à 550 °C en fonction de la richesse du mélange	92
Tableau 13 : Tailles des cristallites et S_A des poudres Gd/urée à 300 °C et 550 °C en fonction de la richesse	93
Tableau 14 : Pertes de masses théoriques et mesurées lors du traitement thermique du nitrate d'uranyle sous air (mécanisme proposé extrait de <i>R. D. Kozlova et al</i> [112])	100
Tableau 15 : Teneurs en carbone et en azote des poudres obtenues par réaction SCS à 300 °C de mélanges U/glycine en fonction de la richesse	108
Tableau 16 : Valeurs mesurées des T_C et T_N et ratios molaires en carbone et azote des poudres U/acide citrique obtenues en fonction de la richesse ϕ	114
Tableau 17 : Récapitulatif des pertes de masses théoriques et mesurées en ATG-ATD des réactions de dénitrification thermique et SCS du nitrate de gadolinium	118
Tableau 18 : Récapitulatif des pertes de masses théoriques et mesurées en ATG-ATD des réactions de dénitrification thermique et SCS du nitrate d'uranyle	119
Tableau 19 : Données thermodynamiques utilisées pour le calcul de la T_{ad}	127
Tableau 20 : Ratio molaire et teneur en carbone et en azote mesurées des produits de la réaction SCS de mélanges U/glycine $\phi=1,7$ en fonction de la concentration en acide nitrique.	130
Tableau 21 : Ratio molaire et teneur en carbone et en azote mesurées pour les oxydes synthétisés à partir de mélanges U/acide citrique $\phi=1$ en fonction de la concentration en acide nitrique.	131
Tableau 22 : Paramètre de maille des oxydes $U_{1-y}Ce_yO_{2+x}$ obtenus par SCS avec la glycine à $\phi=1,7$ pour différentes compositions en uranium-cérium (%Ce associé déterminé grâce au paramètre de maille et à la loi de Végard) en considérant une stœchiométrie en oxygène de 2,00 ($x=0$)	136
Tableau 23 : Richesse optimale en fonction de la composition en U,Ce des solutions solides calculée sur la base des résultats obtenus	138
Tableau 24 : Paramètres de maille des oxydes $U_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ obtenus par SCS en fonction de la richesse (%Ce associé déterminé grâce au paramètre de maille et d'après à la loi de Végard, pour une stœchiométrie parfaite en oxygène)	140
Tableau 25 : Ratio molaire et teneur massique en carbone et azote des poudres $U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}$ en fonction de la richesse	141
Tableau 26 : Paramètre de maille des oxydes $U_{1-y}Ce_yO_2$ obtenus par SCS avec l'acide citrique à $\phi=1$ et différentes compositions en uranium-cérium (%Ce associé déterminé grâce au paramètre de maille et à la loi de Végard) en supposant une stœchiométrie en oxygène de 2,00	145
Tableau 27 : Richesse optimale en fonction de la composition en U,Ce des solutions solides	147
Tableau 28 : Paramètre de maille des oxydes $U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}$ obtenus par SCS avec l'acide citrique en fonction de la richesse (%Ce associé déterminé grâce au paramètre de maille et à la loi de Végard)	148
Tableau 29 : Teneur en carbone et azote des produits de réaction SCS de mélanges U,Ce/acide citrique en fonction de la richesse	148
Tableau 30 : Taille des cristallites et surface spécifique calculée et mesurée des oxydes d'uranium obtenus par réaction SCS de mélanges U/glycine en fonction de la richesse	151
Tableau 31 : Taille des cristallites et surface spécifique calculée et mesurée des oxydes d'uranium obtenus par réaction SCS de mélanges U/acide citrique de richesses $\phi=0,5$ à $\phi=1,2$	154
Tableau 32 : Taille moyenne des cristallites et surface spécifique calculée et mesurée des oxydes mixtes (U,Ce) O_2 obtenus par réaction SCS de mélanges U(50%)-Ce(50%)/glycine en fonction de la richesse	156

Tableau 33 : Taille moyenne des cristallites et surface spécifique calculée et mesurée des oxydes mixtes (U,Ce)O ₂ obtenus par réaction SCS de mélange U(50%)-Ce(50%)/acide citrique en fonction de la richesse.....	158
Tableau 34 : Caractéristiques des poudres utilisées pour l'étude du frittage	161
Tableau 35 : Teneur en carbone de la pastille après frittage	161
Tableau 36 : Densité relative des pastilles frittées.....	165
Tableau 37 : Masses des réactifs et des produits pour les différents mélanges avec le gadolinium	186
Tableau 38 : Masses des réactifs et produits pour les mélanges avec l'uranium.....	187
Tableau 39 : Tableau récapitulatif des masses des différents mélanges U,Ce.....	188
Tableau 40 : Bandes de vibration observées – Nombres d'onde et liaisons associées	199
Tableau 41 : Bandes de vibration observées – Nombres d'onde et liaisons associées	201
Tableau 42 : Bandes de vibration observées – Nombres d'onde et liaisons associées	202
Tableau 43 : Concentration en carbone et en nitrates de mélanges glycine/acide nitrique chauffés en montage à reflux	203
Tableau 44 : Concentration en carbone et en nitrates de mélanges acide citrique/acide nitrique chauffés en montage à reflux.....	205
Tableau 45 : Perte de masse théorique et mesurée en ATG-ATD lors du traitement thermique du nitrate d'uranyle, du nitrate de cérium, et du gel U,Ce/glycine à $\phi=1,7$	211
Tableau 46 : Teneur en carbone et azote des produits des réactions SCS de différents mélanges U,Ce/glycine en fonction de la richesse et de la composition	213
Tableau 47 : Taille moyenne des cristallites et surface spécifique calculée et mesurée des oxydes mixtes U _y Ce _{1-y} O _{2+x} obtenus par réaction SCS de mélanges U,Ce/glycine en fonction de la richesse et de la composition	214
Tableau 48 : Teneur en carbone et azote des produits des réactions SCS de différents mélanges U,Ce/acide citrique en fonction de la composition et de la richesse.....	215
Tableau 49 : Taille moyenne des cristallites et surface spécifique calculée et mesurée des oxydes mixtes U _y Ce _{1-y} O _{2+x} obtenus par réaction SCS de mélanges U,Ce/acide citrique en fonction de la composition et de la richesse	216

Table des images

Image 1 : Comportement d'un mélange U/glycine durant la montée en température de la réaction SCS par voie sol-gel sur plaque chauffante [17].....	22
Image 2 : (A) synthèse et calcination à partir de nitrate de cérium et d'ammonium + urée pour des ratios molaires de (a) 2,5, (b) 4, (c) 6,5 [19] ; (B) et à partir de nitrates de bismuth et de fer, et de (a, b) glycine, (c, d) ou d'alanine pour des richesses (a, c) faibles ou (b, d) stœchiométriques [60]	42
Image 3 : Images MEB et MET des poudres Gd/glycine à $\phi=1$ après traitement à 300 °C à 2 °C.min ⁻¹	70
Image 4 : Images MEB et MET des poudres Gd/glycine à $\phi=1$ après traitement à 300 °C à 5 et 10 °C.min ⁻¹	71
Image 5 : Images MEB et MET des poudres Gd/glycine à $\phi=1$ après traitement à 300 °C à 3 °C.min ⁻¹	72
Image 6 : Images MEB et MET des poudres Gd/glycine à $\phi=0,5$ après traitement à 300 °C	76
Image 7 : Images MEB et MET des poudres Gd/glycine à $\phi=2$ après traitement à 300 °C	77
Image 8 : Images MEB et MET des poudres Gd/glycine à $\phi=1$ et $\phi=1,5$ après traitement à 300 °C.....	78
Image 9 : Images MEB et MET des poudres Gd/acide citrique à $\phi=0,5$ et $\phi=1$ à 300 °C.....	86
Image 10 : Images MEB des poudres Gd/acide citrique à $\phi=0,3$ à 550 °C	87

Image 11 : Images MEB des poudres Gd/acide citrique à 550 °C de richesse 0,45 ; 0,5 ; 0,55 ; et 0,6, et image MET de la poudre à richesse $\phi=0,5$	88
Image 12 : Images MEB des poudres Gd/acide citrique à 550 °C à $\phi=0,75$ et $\phi=1$ et image MET de la poudre à $\phi=1$	88
Image 13 : Images MEB des poudres Gd/urée à 300 °C de richesses $\phi=1$; 2,5 ; 4	94
Image 14 : Images MEB des poudres Gd/urée à 550 °C de richesses $\phi = 0,5$; 1 ; 1,5	94
Image 15 : Images MEB des poudres Gd/urée à 550 °C de richesses $\phi=2$; 2,5 ; 3 ; 4	95
Image 16 : Images d'un mélange U/glycine (a) à l'état de gel après déshydratation et (b) durant le gonflement du gel précédent l'ignition	121
Image 17 : Images obtenues par analyses en MEB et MET de l'oxyde d'uranium UO_{2+x} et de l'oxyde mixte $U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}$ synthétisés par réaction SCS de mélanges U/glycine et U,Ce/glycine à $\phi=1,7$	134
Image 18 : Image MEB enregistrée en BSE (gauche) de l'oxyde $U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}$ et cartographie électronique montrant la répartition des éléments Ce (milieu) et U (droite) dans le matériau.	134
Image 19 : Image MEB (gauche) en BSE de la poudre U,Ce/acide citrique à $\phi=1$ et cartographie élémentaire montrant la répartition des éléments U (gauche) et Ce (centre) dans le matériau	143
Image 20 : Images MEB (gauche) et MET (droite) de l'oxyde d'uranium UO_{2+x} et de l'oxyde mixte $U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}$ obtenus par réaction SCS de mélanges U/acide citrique et U-Ce/acide citrique à $\phi=1$..	149
Image 21 : Images MEB (gauche) et MET (droite) de l'oxyde obtenu avec le mélange U/glycine en fonction de la richesse	153
Image 22 : Images MEB (gauche) et MET (droite) de l'oxyde obtenu par réaction SCS avec le mélange U/acide citrique à $\phi=0,5$ et $\phi=1$	155
Image 23 : Images MEB des oxydes mixtes $U_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ obtenus à 300 °C par réaction SCS de mélanges U,Ce/glycine en fonction de la richesse et images MET des oxydes mixtes à $\phi=1,35$ et $\phi=1,7$	157
Image 24 : Images MEB et MET des oxydes mixtes $U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}$ obtenus par réaction SCS de mélanges U-Ce/acide citrique en fonction de la richesse	159
Image 25 : Images MEB de la surface de la pastille U/Gly	166
Image 26 : Observation en MEB de la surface de la pastille U/Gly – PP	166
Image 27 : Images MEB (a) de la surface et (b) de l'intérieur de la pastille U/AC	166
Image 28 : Image MEB-BSE (gauche) et cartographie électronique des éléments U (centre-gauche), Ce (centre-droite), et Al (droite) de la surface de la pastille U-Ce/AC frittée en dilatomètre	167
Image 29 : Image MEB de la surface de la pastille U-Ce/AC en (a) vue générale et (b, c) vue détaillée sur une zone incomplètement densifiée	167
Image 30 : Image MEB-BSE (gauche) et cartographie électronique des éléments Ce (centre) et U (droite) de la pastille U-Ce/AC	168

Annexe

Annexe 1. Evolution récente de la position française sur le projet ASTRID

Le forum international Génération IV, qui vise à mettre en place une coopération internationale des nations pour le développement des réacteurs nucléaires de future génération, a établi la nécessité d'optimiser la productivité et la sûreté des futurs réacteurs, tout en réduisant la production de déchets ultimes. Les objectifs fixés pour les concepts développés sont : améliorer la sûreté nucléaire ; réduire la prolifération nucléaire en exploitant les stocks de plutonium ; minimiser les déchets nucléaires en recyclant et transmutant les actinides issus des réactions nucléaires, ce qui permettra de réduire l'utilisation des ressources naturelles ; et diminuer les coûts de construction et d'exploitation des réacteurs nucléaires.

Différents systèmes de réacteurs permettant de remplir les objectifs fixés ont été conceptualisés, et la France s'est orientée vers le développement des Réacteurs à Neutrons Rapides refroidis à caloporteur Sodium (RNR-Na). Dans sa version de référence, il repose sur un combustible de type oxyde à base d'uranium et de plutonium (MOX), additionné éventuellement d'actinides mineurs, et les circuits primaires et secondaires sont au sodium. Par le passé la France a développé des réacteurs de ce type tels que le réacteur Rapsodie (de 1967 à 1983) en est le premier prototype suivi par Phénix (de 1973 à 2009) et par Superphénix (de 1985 à 1998).

Des articles récemment parus dans la presse font état d'un abandon de la quatrième génération de réacteurs et de la mise à l'arrêt du projet ASTRID (Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration) en France. La position du CEA est de poursuivre un programme de recherche sur la quatrième génération afin de maintenir les compétences développées sur les réacteurs RNR. La construction d'un réacteur prototype de type ASTRID n'est pas programmée à court ou moyen terme. La perspective des réacteurs de quatrième génération n'est plus envisagée avant la seconde moitié de ce siècle. Ces nouvelles orientations du CEA seront proposées au gouvernement d'ici fin 2019. Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet visant à développer de nouvelles voies de conversion des nitrates d'uranyles et de plutonium pour la préparation du combustible MOX.

Annexe 2. Procédés d'élaboration d'oxydes mixtes par co-conversion

Plusieurs procédés de co-conversion par précipitation et calcination existent actuellement (oxalique, carbonate, hydroxyde). Il existe également des procédés de dénitrification qui ont le mérite d'être rapide et simples car ne nécessitant qu'un apport calorifique pour la conversion nitrate-oxyde. Mais il faut le plus souvent ajouter des étapes de traitement des poudres pour qu'elles soient aptes à la mise en forme en pastille. Cependant, certaines variantes ont essayé de contourner ce problème. Tous ces procédés impliquent différentes étapes afin d'obtenir des oxydes avec des caractéristiques bien définies.

2.1. Méthodes par précipitation-calcination :

Il existe différents procédés de co-conversion par traitement thermique d'un précipité obtenu à partir du(des) précurseur(s) nitrate(s) mis en présence d'un autre composé organique qui, en interagissant avec les actinides en solution, permet une séparation des nitrates (en solution) et des actinides (précipités). Ces procédés impliquent généralement l'ajustement de la solution initiale (par le contrôle de différents paramètres selon le procédé : pH, concentration, ajustement de la valence des actinides, température), la précipitation d'un intermédiaire, sa séparation de la solution suivie d'une calcination sous atmosphère contrôlée. Plusieurs variantes ont été étudiées :

- La co-précipitation oxalique [125] : ce procédé a été récemment développé et breveté par le CEA en collaboration avec AREVA. Dans ce procédé, l'uranium (VI) et le plutonium (IV) sont préalablement réduits en uranium (IV) et plutonium (III) et l'ajout de l'acide oxalique permet de précipiter un oxalate d'uranium (IV) / plutonium (III) sous forme de solution solide (à condition que le milieu soit faiblement acide, auquel cas les actinides et oxalates restent stables en solution). Un traitement thermique à 550 °C est nécessaire à la décomposition des oxalates, et l'élimination des composés organiques est permise par un post-traitement à 800 °C. La calcination de ce produit sous atmosphère inerte aboutit à la formation de la solution solide (U,Pu)O₂ à la composition souhaitée (compatible avec le domaine de solution solide) mais dont la morphologie n'est pas maîtrisée.

- La co-précipitation carbonate (procédé AUPuC) [126] : le procédé, abandonné dans les années quatre-vingt-dix, consiste en une conversion d'un mélange de nitrate d'uranyle et de plutonyle en oxyde mixte. L'étape initiale comprend un chauffage de la solution nitrique d'uranyle et de plutonium afin de convertir le Pu (IV) en Pu (VI). La concentration de HNO₃ dans cette solution est ensuite ajustée à 1M par une évaporation à sec suivi d'une redissolution dans HNO₃ 1M. La solution est ensuite portée à une température de 60 °C et les gaz CO₂ et NH₃ sont introduits. La précipitation du carbonate d'ammonium et d'uranyle/plutonyle (AUPuC) se produit alors à un pH compris entre 7 et 9. L'AUPuC est ensuite calciné sous atmosphère réductrice (N₂ – 3 % H₂) pour mener à la formation de la solution solide (U,Pu)O₂ de composition fixée lors de la co-précipitation.

- La co-précipitation hydroxyde [127] aussi appelée voie ammoniacale : de l'ammoniac (NH₃) est introduit à la solution de nitrates d'uranium (VI) et de plutonium (IV), préalablement portée à une température de 50°C, entraînant alors la formation d'un co-précipité. Après séparation et séchage, le précipité est calciné sous atmosphère réductrice, menant à la formation d'un oxyde mixte dont l'homogénéité est variable, au niveau ou proche d'une solution solide dans des conditions optimisées. Dans le cas d'autres méthodes similaires telles que le procédé COPRECAL [128], la calcination a été effectuée sous air et l'oxyde final a subi un traitement thermique sous atmosphère réductrice suivi d'une filtration sous un flux de gaz pour éliminer les déchets.

Ces trois procédés ont en commun la précipitation d'un précurseur mixte uranium-plutonium à partir de solutions contenant les deux nitrates à convertir. La conversion en solution solide s'effectue par décomposition du précurseur mixte durant un traitement thermique sous atmosphère réductrice. Ce traitement s'effectue jusqu'à calcination du mélange pour permettre la formation de l'uranium (IV) dans la solution solide.

2.2. Dénitration thermique

La dénitration thermique est une méthode simple de conversion d'un nitrate métallique en oxyde par traitement thermique du précurseur seul.

La dénitration thermique est une méthode régulièrement employée dans l'industrie nucléaire car simple d'application et qui a été envisagée en premier lieu pour la préparation des poudres destinées à la fabrication du combustible UO_2 . En effet, un simple apport calorifique à la solution initiale d'actinides permet d'accéder à l'état solide d'un oxyde. En revanche, pour l'obtention de matériaux propres à la mise en forme de combustible, différentes méthodes ont été développées telles que le procédé ISOFLASH ou NITROX.

2.3. Le procédé ISOFLASH

Un procédé exploitant l'effet ISOFLASH a été mis au point par COMHUREX pour la fabrication d' UO_2 en 1994 et de MOX en 1995 [129, 130]. L'effet ISOFLASH est un phénomène de décomposition instantanée des nitrates par un contact entre les précurseurs en solution ou à l'état solide avec un fluide gazeux introduits simultanément dans une chambre de réaction. Ce fluide gazeux est à une température supérieure à la température de décomposition des nitrates ($T > 350\text{ °C}$) permettant la formation de l'oxyde. De plus, le fluide gazeux permet une mise en forme de l'oxyde obtenu grâce à une énergie mécanique suffisamment forte pour donner lieu à une pulvérisation fine de la solution (ou à une dispersion fine du mélange solide), ce qui permet d'obtenir des nanoparticules de faible taille et donc un matériau de bonne surface spécifique. L'oxyde métallique obtenu présente des surfaces spécifiques proches de $7\text{ m}^2/\text{g}$ ce qui lui confère la réactivité nécessaire pour être transformé en pastille. Cependant, la pulvérisation de particules fines de plutonium pose des problèmes de criticité et une réduction de l'oxyde d'uranium obtenu sous atmosphère hydrogénée par traitement thermique (entre 600 et 800 °C) est nécessaire pour obtenir l' UO_2 . Ce procédé est actuellement mis en place pour la conversion de l'uranium dans l'usine COMURHEX II.

2.4. Dénitration directe d'un nitrate dihydrate

Une équipe du British Nuclear Fuel a travaillé sur la production d'oxyde mixte $(\text{U-Pu})\text{O}_2$ en partant du sel mixte de nitrate d'uranyle et plutonium/plutonyle dihydraté [131]. Une solution de nitrate de plutonium est ajoutée à du nitrate d'uranyle dans les proportions voulues. Le tout est ensuite chauffé afin d'obtenir un mélange homogène (conditions expérimentales omises). Ce mélange est ensuite séché dans un dessiccateur sous vide à 50 °C jusqu'à ce que la masse du produit corresponde à la formation

du di-hydrate. Le produit est ensuite calciné sous air à 550 °C dans un four rotatif. Dans le cas du mélange uranium/plutonium, une calcination supplémentaire sous Ar/H₂ (avec 4 % d'H₂) à 700 °C est réalisée afin d'obtenir l'oxyde mixte (U-Pu)O₂. Cependant, aucune caractérisation ne permet de juger de l'homogénéité de l'oxyde obtenu et la surface spécifique atteint 4,9 m².g⁻¹ à 30% en moles de Pu.

La mise en application d'un tel procédé à plus grande échelle semble complexe (possibilités d'hétérogénéité de comportement du mélange durant le chauffage, nécessite un dessiccateur et un four rotatif de grandes capacités). De plus, l'oxydation de l'uranium durant le traitement thermique est inéluctable et implique une réduction par traitement thermique sous atmosphère réductrice. Enfin, une étape de broyage est nécessaire pour contrôler les propriétés morphologiques de la poudre finale. Cependant, ce procédé montre qu'il est possible de synthétiser un oxyde mixte (U-Pu)O₂ par conversion d'un mélange de nitrates.

2.5. Dénitration thermique sur plasma

L'institut Khlopine a développé un procédé de co-conversion par dénitration thermique basé sur un plasma réducteur [132]. Le gaz plasmagène N₂ contient alors des agents réducteurs : H₂ (jusqu'à 7 %) dans N₂ et/ou acide acétique ou urée, etc. La décomposition du nitrate d'uranyle mène normalement à la formation d'U₃O₈, et la présence d'agent réducteur dans le plasma permet de former de l'UO₂.

Plus précisément, la technique de dénitration plasma consiste à introduire la solution de nitrate d'actinides de composition à l'aide d'injecteurs – permettant ainsi une dispersion fine de la phase liquide – au sein d'un plasma couplé inductivement à un générateur haute fréquence. La dispersion de la solution permet un chauffage extrêmement rapide ($t < 0,1$ s) des gouttes, entraînant une évaporation de la solution suivie d'une calcination des nitrates d'actinides. Cette calcination mène à la formation d'un mélange de poudres d'oxydes et de gaz, séparés grâce à des filtres et/ou cyclones. Le flux de gaz circule alors par un condenseur et des filtres pour une purification supplémentaire. En sortie de réacteur, la température doit être maintenue entre 500 et 1000 °C, suivant les conditions de réduction, afin de maîtriser le rapport O/M de l'oxyde final. Des solutions solides (U-Ce)O₂ (avec 25 % de cérium) ont pu être obtenues [133].

2.6. Conclusion sur les méthodes de conversion

Le constat des différentes techniques de co-conversion des nitrates d'actinide évoquées ci-dessus nous amène à constater que :

- Selon le procédé choisi, la synthèse de solutions solides U-Pu est possible par co-conversion d'une solution contenant les deux actinides ;
- L'obtention d'une phase UO₂ est conditionnée par l'utilisation de gaz de calcination inerte ou réducteur ou par la présence d'une espèce réductrice qui peut être ajoutée pendant ou après la

conversion nitrate-oxyde ou générée lors de la décomposition thermique d'un composé organique ;

- Et, la conversion peut s'effectuer sur les nitrates d'actinides obtenus après dissolution du combustible utilisé en solution nitrique et extraction sélective des actinides valorisables (uranium, plutonium, voir américium et curium) par le procédé PUREX.

Les méthodes de conversion évoquées précédemment ont en commun la nécessité de travailler en atmosphère réductrice lors de la décomposition des précurseurs, ou plus généralement lors d'une étape de calcination post-conversion, et ce afin de permettre la réduction de l'uranium en uranium IV afin de former un oxyde mixte avec le plutonium IV. A cela s'ajoute le fait que les poudres obtenues ont souvent une granulométrie ou une morphologie rendant difficiles la préparation de pastille de combustible par frittage, ce qui implique souvent une étape de broyage et/ou densification. Enfin, certains procédés comme ISOFLASH ou la dénitrification thermique sur plasma, sont contraignants pour la mise en œuvre à échelle industrielle et pour le contrôle des propriétés finales de la poudre. Dans ce procédé, l'emploi d'un composé réducteur durant le traitement thermique permet la formation de l'oxyde d'uranium IV par réduction de l'uranyle. Mais les propriétés réductrices optimales dépendent de nombreux paramètres (composition de la solution d'alimentation, proportion d'agent réducteur dans le gaz plasmagène et/ou la solution d'alimentation, gradient de température dans le plasma, maintien de la température en sortie de plasma...) et semblent difficiles à maîtriser. Les difficultés liées à la séparation gaz/solide et à la gestion des effluents gazeux est également une contrainte importante, surtout couplées aux problèmes liés à la criticité du plutonium, qui implique de limiter la dispersion des poudres.

Annexe 3. Protocoles expérimentaux

3.1. Synthèse par combustion en solution

Le nitrate de gadolinium hexahydrate (99,99%), le nitrate de cérium hexahydrate (99,99%), la glycine (99,9%), l'urée (99,9%), et l'acide citrique (99,9%) utilisés pour faire les synthèses ont été achetés chez Sigma-Aldrich.

3.1.1. Synthèse en four tubulaire

Les synthèses d'oxyde de gadolinium par SCS ont été effectuées en four tubulaire sous air. Le traitement thermique consiste à chauffer à 120 °C (rampe $\dot{T}=10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) suivi par un palier de 15 min. A cette température, une déshydratation du mélange s'opère conduisant à la formation d'un gel. Ce gel est ensuite chauffé jusqu'à 300 °C (température maximale pour convertir un nitrate en oxyde selon la SCS).

3.1.2. Synthèse sur plaque chauffante

Les synthèses effectuées en plaque chauffante ont été effectuées sous air ambiant dans un bécher. Le mélange est chauffé à 115 °C pour permettre la déshydratation et la formation du gel. Par la suite, une montée en température jusqu'à ignition du mélange sans contrôle de la vitesse est effectuée.

3.1.3. Synthèse par combustion en solution : cas du gadolinium

La solution initiale est obtenue en mélangeant 800 mg ($2 \cdot 10^{-3}$ moles) de nitrate de gadolinium dans 3 mL de solvant (eau milliQ ou acide nitrique à concentration imposée). La quantité de combustible dépend du paramètre de richesse étudiée.

- Pour la glycine, le coefficient stœchiométrique est donc de 15/9 (pour une richesse de 1), l'étude paramétrique s'intéresse donc à faire varier la richesse du mélange de 0,3 à 2,2.
- Pour l'acide citrique, le coefficient stœchiométrique est donc de 15/18 (pour une richesse de 1). Ce produit est riche en carbone, nous n'étudierons pas de richesse sur-stœchiométrique pour éviter des résidus de carbone trop important. L'étude paramétrique s'intéresse donc à faire varier la richesse du mélange de 0,3 à 1.
- Pour l'urée, le coefficient stœchiométrique est donc de 15/6 (pour une richesse de 1). Ce produit est pauvre en carbone, nous n'étudierons donc qu'une seule richesse sous-stœchiométrique et orientons l'étude en mélange sur-stœchiométrique afin de privilégier la conversion de l'oxyde. L'étude paramétrique s'intéresse donc à faire varier la richesse du mélange de 0,5 à 4.

Dans certains cas (acide citrique, urée), la poudre obtenue a été traitée à 550 °C pour éliminer les résidus organiques. Le tableau ci-dessous liste les masses de combustible utilisé et de poudre récupérée après traitement thermique ainsi que la température d'ignition observée.

Mélange réactionnel	Richesse	Masse Combustible (mg)	Température d'ignition	Masse de Produit final à 300°C (mg)	Masse de Produit final à 550°C (mg)
Gd/Glycine	0,3	67,3	Aucune	369	Non synthétisés
	0,5	110,7	ignition	326	
	0,8	184,1	220 °C	330	
	1,0	222,8	215 °C	303	
	1,2	260,5	220 °C	314	
	1,5	332,3	240 °C	326	
	1,7	378,5	245 °C	311	
	2,0	442,2	Aucune	340	
	2,2	488,0	ignition	363	
Gd/Acide Citrique	0,3	89,3	Aucune ignition	409	318
	0,45	132,5	180 °C	365	311
	0,5	147,1	185 °C	376	311
	0,55	161,9	180 °C	368	316
	0,6	178,8	185 °C	378	305
	0,75	221,7	190 °C	406	320
	1,0	264,3	195 °C	423	328
Gd/Urée	0,5	133,2	Aucune ignition	444	333
	1,0	265,5		524	335
	1,5	396,8		678	341
	2,0	532,0		715	348
	2,5	665,5		723	349
	3,0	792,0		1085	351
	4,0	1094,0		1523	357

Tableau 37 : Masses des réactifs et des produits pour les différents mélanges avec le gadolinium

3.1.4. Synthèse par combustion en solution : cas de l'uranium

Le nitrate d'uranyle a été préparé à partir d'un standard utilisé pour les analyses ICP (spectrométrie à plasma à couplage inductif). Ce standard a été acheté chez SCP-Science ($[U] = 10 \text{ g.L}^{-1}$, 4% en HNO_3 , $V=125 \text{ mL}$) et préparé pour la synthèse par combustion en solution selon le protocole suivant : dans un ballon, 125 mL de nitrate d'uranyle ont été chauffés à 125 °C pendant 1h jusqu'à évaporation complète de l'eau. Ensuite, le ballon a été chauffé à 175 °C pendant 1h jusqu'à évaporation de l'excès d'acide nitrique. L'étape finale, à 190 °C pendant 10 min, permet d'obtenir une poudre jaune orangée.

La quantité de nitrates présente dans le précurseur est dosée avec une électrode spécifique, préalablement étalonnée par des solutions contenant de l'acide nitrique entre 10^{-4} et 10^{-2} M. Une solution contenant 10 mg de nitrate d'uranyle est ensuite dispersée dans 100 mL d'eau pour une concentration d'environ $3,4 \cdot 10^{-3}$ M en nitrates.

Suivant un protocole similaire aux essais réalisés avec le nitrate de gadolinium, les essais ont été effectués avec 300 mg du précurseur solide de nitrate d'uranyle pour limiter les risques de dispersion de matière active.

Deux combustibles ont été utilisés lors de ces essais : la glycine et l'acide citrique. Suivant l'équation bilan de la réaction SCS entre le combustible et le nitrate d'uranyle :

- Pour la glycine, le coefficient stœchiométrique est donc de 10/9 (pour une richesse de 1), l'étude paramétrique s'intéresse donc à faire varier la richesse du mélange de 0,5 à 2,5.
- Pour l'acide citrique, le coefficient stœchiométrique est donc de 10/18 (pour une richesse de 1). Ce produit est riche en carbone, nous limiterons l'étude de richesse sur-stœchiométrique pour éviter des résidus de carbone trop important. L'étude paramétrique s'intéresse donc à faire varier la richesse du mélange de 0,5 à 1,2.

Aucun post-traitement thermique sous air des poudres obtenues par réaction SCS n'a été effectué pour éviter un changement de valence de l'oxyde d'uranium par oxydation (phénomène présenté dans le Chapitre 4). Le tableau ci-dessous récapitule les essais réalisés (masses réactifs/produits et température d'ignition) :

Mélange réactionnel	Richesse	Masse Combustible (mg)	Température d'ignition	Masse de produit final (mg)
U/Glycine	0,5	33,0	215 °C	217
	1,0	64,2	185 °C	200
	1,5	95,8	190 °C	205
	1,7	108,0	205 °C	207
	2,0	129,7	220 °C	211
	2,5	163,3	240 °C	209
U/Acide Citrique	0,5	41,0	215 °C	214
	0,7	58,1	195 °C	199
	0,9	74,5	190 °C	201
	1,0	82,0	185 °C	198
	1,2	98,3	215 °C	215

Tableau 38 : Masses des réactifs et produits pour les mélanges avec l'uranium

3.1.5. Synthèse par combustion en solution : cas de l'oxyde mixte U-Ce

Le nitrate de cérium III hexa hydrate a été acheté chez Sigma-Aldrich et utilisé tels quels, sans purification. Les précurseurs de nitrates sont dispersés dans l'eau milliQ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (1.10^{-4} moles total). Le combustible est ajouté après dispersion des nitrates suivant la richesse étudiée. Le traitement thermique est le même que précédemment : une rampe $\dot{T} = 10 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ pour atteindre un palier à 125 °C pendant 15 min suivi d'une montée à 300 °C pour obtenir l'ignition du mélange. Le tableau ci-dessous récapitule les essais réalisés sur solutions solides.

Mélange réactionnel	Richesse ϕ	Masse $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (mg)	Masse $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mg)	Masse Combustible (mg)	Température d'ignition	Masse de produit final (mg)
U(25%)-Ce(75%) /glycine	0,5	75,4	243	40	240 °C	163
	1,18	75,6	244,9	97,3	205 °C	162
	1,7	76,8	246,3	142,3	215 °C	167
U(50%)-Ce(50%) /glycine	0	150,1	166	0	X	202
	0,5	148,8	164,9	38,4	235 °C	167
	0,75	151,5	166,7	57,1	225 °C	170
	1,0	151,1	164,2	78	215 °C	172
	1,35	151,5	160,5	101,7	215 °C	166
	1,7	150,1	166	130,2	225 °C	173
U(75%)-Ce(25%) /glycine	0,5	224,5	80,2	105,6	235 °C	185
	1,54	225,1	81	117,3	215 °C	165
	1,7	225,4	81,1	130,2	225 °C	172
U(25%)-Ce(75%) /acide citrique	0,5	75,2	244,4	52,2	210 °C	164
	0,625	74,1	244	66,5	195 °C	165
	0,75	75	241,1	79,3	185 °C	168
	1,0	77,4	241,5	106,4	190 °C	161
U(50%)-Ce(50%) /acide citrique	0,25	152	162	25,1	205 °C	168
	0,5	155,5	165,4	50,6	200 °C	169
	0,75	152,4	166,6	72,6	190 °C	169
	1,0	151,2	161,3	98	185 °C	171
U(75%)-Ce(25%) /acide citrique	0,75	227,4	84,2	66,8	185 °C	171
	0,825	226,3	81	73,1	185 °C	167
	1,0	223,3	82,2	88,4	195 °C	170

Tableau 39 : Tableau récapitulatif des masses des différents mélanges U-Ce

3.1.6. Effet dénitrant du combustible avant la réaction SCS

Nous avons envisagé la possibilité d'une réaction entre le nitrate et le combustible avant que ne se produise la réaction SCS et l'ignition. L'effet dénitrant du combustible a été étudié par traitement thermique de mélanges acide nitrique à 5M + combustible (mélanges HNO_3 /glycine aux richesses 1 et 1,7 et HNO_3 /acide citrique aux richesses 0,5 et 1). Les mélanges ont été préparés par dissolution du combustible dans 20 mL d'acide nitrique, puis ont été traités thermiquement en chauffe ballon et montage à reflux 4 heures à 70 °C, 1 heure à 125 °C, ou 1 heure à 170 °C (températures situées avant, pendant, et après la formation du gel lors des synthèses avec les mélanges Gd/glycine et Gd/acide citrique). Les solutions obtenues avec ou sans traitement thermique ont été analysées à l'électrode aux nitrates par mesure directe ou en COT-mètre. Les analyses en COT-mètre nécessitent la préparation de solutions à 25 ppm en carbone par dilution des solutions initiales dans 25 mL d'eau. Les volumes prélevés sont de 33,4 μL pour le mélange HNO_3 /glycine à richesse 1, 18,5 μL pour le mélange HNO_3 /glycine à richesse 1,7, 57,9 μL pour le mélange HNO_3 /acide citrique à richesse 0,5 et 28,9 μL pour le mélange HNO_3 /acide citrique à richesse 1. Par la suite, deux solutions acide nitrique + glycine à

$\phi=1$ et acide nitrique + acide citrique à $\phi=1$ ont été analysés en ATG-ATD-MS après déshydratation. Les résultats obtenus sont présentés dans l'Annexe 0.

3.2. Techniques de caractérisation

3.2.1. Mesure du gonflement

Nous avons quantifié le gonflement du gel au moyen d'une éprouvette graduée de 25 mL placée dans un four à moufle (Nabertherm LE 14/11/P300). Un thermocouple portatif (sonde type K) a été introduit dans l'éprouvette pour mesurer la température réelle du mélange. Le volume a été mesuré par observation visuelle sur la graduation de l'éprouvette.

3.2.2. Spectroscopie UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible ont été obtenus par un spectrophotomètre UV-visible de la marque Shimadzu modèle UV-3600. Les spectres sont réalisés sur des échantillons placés dans des cuves en quartz de 1 mm d'épaisseur, le dispositif employé comporte une fente de 8 mm et un emplacement pour le standard (ici, de l'eau), et les intensités absorbées ont été mesurées pour des longueurs d'onde entre 190 et 2600 nm.

3.2.3. Spectroscopie FT-IR

Les analyses ont été réalisées en mode ATR qui permet de mesurer les liquides et les solides. Sur le principe, la spectroscopie d'absorption Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FT-IR) permet de caractériser la structure moléculaire des échantillons et plus particulièrement d'identifier les liaisons chimiques qui les constituent. Le rayonnement infra-rouge moyen ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) a la particularité de mettre en vibration ou en rotation les liaisons des molécules et ce pour des fréquences spécifiques. Un mode vibrationnel est actif en infra-rouge lorsque le moment dipolaire de la molécule est modifié. La transformée de Fourier permet de convertir les données brutes en données spectrales lisibles pour l'expérimentateur. Le principe consiste à faire passer un faisceau de lumière infra-rouge au travers de l'échantillon et d'analyser la lumière transmise à différentes longueurs d'ondes.

L'appareil FT-IR utilisé est un Spectrum-100 de la marque PerkinElmer. Les spectres sont réalisés par une accumulation de 10 scans réalisés sur un intervalle de 300 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de balayage de 4 cm^{-1} avec application d'une pression de 35 Pa dans le cas des poudres. La ligne de base des spectres obtenus a été systématiquement corrigée à partir du logiciel d'analyse Spectrum. L'identification des liaisons associées aux bandes de vibration observées a été faite par comparaison avec les références issues de sources bibliographiques.

3.2.4. Analyse thermogravimétrique en ATG-ATD-MS

L'analyse a été effectuée sur le gel et non sur le mélange initial. Pour cela, les réactifs ont été mélangés dans un bécher (nitrate métallique et combustible dans le solvant). Dans le cas des analyses ATG-DSC-Mettler, 50 μL sont prélevés et versés dans un creuset en alumine de 150 μL muni d'un couvercle et préalablement calciné sous air. Pour les analyses ATG-ATD-MS-Setaram, 10 μL de solution a été prélevé et placé dans un creuset en alumine de 75 μL . Le creuset est ensuite chauffé sur plaque chauffante à 95 °C pendant 15 min afin d'obtenir un gel. La masse de l'échantillon est généralement comprise entre 3 et 10 mg (selon la composition du mélange).

Dans le cas des mélanges nitrate de lanthanide + glycine, une augmentation de volume a été observé avant ignition et ce gonflement fait déborder l'échantillon du creuset et peut faire tomber le couvercle, ce qui peut entraîner une pollution du four lors de l'ignition (phénomène observé même en diminuant le volume de mélange prélevé). Dans le cas des mélanges préparés avec de la glycine, l'échantillon a été chauffé à 175 °C, puis stoppé lors du début du gonflement, l'échantillon est ensuite placé dans le creuset ATG. Ce protocole permet de limiter le gonflement du gel lors de l'analyse en ATG. De plus, les analyses ont été effectuées avec une masse de gel inférieure à 3 mg. L'échantillon est enfin refroidi à l'air ambiant, puis pesé, et placé dans l'analyseur.

a. ATG-DSC-Mettler

L'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à la calorimétrie différentielle (DSC) permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température ainsi que l'énergie associée à ces transformations. Les premiers essais en ATG ont été réalisés sur un METTLER TOLEDO et les résultats ont été traités via le logiciel STARe Default D8 V13.00 Software.

b. ATG-ATD-MS-Setaram

Des analyses plus poussées ont été effectuées en ATG-ATD-MS afin d'effectuer un suivi de gaz et avec un protocole adapté aux mélanges contenant de la glycine. L'analyse thermogravimétrique (ATG) et thermodifférentielle (ATD) permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température ainsi que l'énergie associée à ces transformations. Les mesures ont été réalisées sur un SETSYS EVO 16 de chez Setaram couplé à un spectromètre de masse Hiden QGA300 pour l'analyse des gaz. Le thermocouple utilisé est de type S (Pt/Pt 10%Rh). L'analyse ATG a été effectuée sur le gel obtenu avec une montée en température de 10 °C.min⁻¹ jusqu'à 700 °C sous air (débit 20 mL/min). Les spectres de masse ont été enregistrés en mesurant les gaz de rapports m/z égaux à 18 pour H₂O, 44 pour le dioxyde de carbone, CO₂ et 46 pour le dioxyde d'azote, NO₂.

3.2.5. Diffraction et diffusion des rayons X

a. DRX et DRX-HT

La diffraction des rayons X est utilisée pour identifier la structure cristallographique des matériaux ainsi que leur composition. L'échantillon est bombardé par un faisceau de rayons X et l'intensité diffractée est mesurée. Seuls les échantillons cristallins vont pouvoir être caractérisés de par la présence de plans réticulaires qui permettent la diffraction des rayons X lorsque la loi de Bragg est vérifiée :

$$n\lambda = 2d_{(h,k,l)} \sin(\theta)$$

Avec λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X, n l'ordre de réflexion, $d_{(h,k,l)}$ la distance inter-réticulaire entre les plans (h, k, l) et θ l'angle d'incidence des rayons X

La diffraction des rayons X a été réalisée sur des échantillons solides (poudre et pastilles) au moyen d'un diffractomètre D8-Advance de marque Brücker. Les diffractogrammes ont été réalisés à température ambiante en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) à une puissance de 40kV - 40mA. Les diffractogrammes issus des mesures ont été exploités avec le logiciel DiffracPlus EVA (V7.0 – année 2010) commercialisée par Brücker. L'identification des phases présentes a été réalisée par comparaison des fiche JCPDS de la base de données du logiciel EVA. Les échantillons ont été déposés sur un support bas bruit de fond (commercialisé par Brücker). Le balayage a été effectué entre 5° et 100° en 2 θ , avec une durée d'analyse de 2h47min. Le détecteur utilisé est un détecteur LynxEye haute résolution, avec une fente de 8 mm.

Les analyses en DRX à haute température ont été effectuées *in situ*. La poudre a été disposée et pressée dans un support en alumine dédié, puis placée dans une chambre avec thermocouple connectée au réseau de distribution de gaz et couplée au diffractomètre évoqué précédemment. Les échantillons ont été chauffés à $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous un flux d'air, puis maintenus à température d'analyse durant 15 minutes pour stabiliser le four avant analyse. Un programme identique aux analyses standard a été appliqué pour enregistrer les diffractogrammes.

b. Taille des cristallites

La taille moyenne des cristallites a été calculée en appliquant la formule de Debye-Scherrer.

$$d \text{ (en nm)} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta * \cos\theta}$$

(Avec $\lambda = 1,5604 \text{ \AA}$ la longueur d'onde de la source ; k un facteur de correction ($k=0,89$) ; β la largeur du pic de diffraction à mi-hauteur en rad ; θ la valeur d'angle de diffraction du pic étudié en rad)

L'affinement de profil de diffraction par la méthode dite de type Le Bail via le logiciel Fullprof – Winplotr² a permis de déterminer la taille moyenne des cristallites dans le domaine cohérent ainsi que le paramètre de maille. La fonction de Thompson Cox Hastings pseudo Voigt modifiée TCH-Z³ a été choisie (modèle de taille de cristallites isotrope et contributions des micro contraintes négligées)

c. SAXS

L'analyse SAXS (Small Angle X-Rays Scattering) exploite la diffusion inélastique des rayons X par la matière. Appliqué aux petits angles, la diffusion des rayons X caractérise des objets nanométriques dispersés dans une matrice volumique. En pratique, le SAXS consiste à collecter tous les signaux du rayonnement diffusé sur un détecteur bidimensionnel, donnant après un regroupement isotrope accès à une courbe d'intensité en fonction de l'angle de diffusion, ou dite vecteur de transfert : $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$

L'appareil SAXS utilisé en laboratoire comprend les éléments suivants : un tube à rayon X émettant un faisceau monochromatique à $\lambda=0,71\text{\AA}$ et $E=17,4\text{keV}$ grâce à une anode molybdène ; un collimateur ; le support des échantillons analysés ; un stoppeur (beam stop) devant la matrice des détecteurs pour éviter que le faisceau direct endommage le détecteur et que la rétrodiffusion par le détecteur cache le signal ; et, une matrice constituée de détecteurs CCD enregistrant l'intensité diffusée dans les directions x-y

L'intensité diffusée par une dispersion de nano-objets ou de particules est exprimée par la formule suivante :

$$I(q) = N I_0 (\Delta\rho)^2 V_1^2 P(q) S(q)$$

(Avec I_0 l'intensité du faisceau direct ; V_1 le volume de chaque nano-objet ; N le nombre de particules illuminées ; $\Delta\rho$ le contraste de densité entre les objets – ici, le gadolinium et son environnement chimique – et la matrice – ici, l'eau et les autres réactifs ; $P(q)$ le facteur de forme, qui est lié à la forme des objets ; $S(q)$ le facteur de structure, qui est lié à la distance de corrélation entre les objets).

d. Affinement par méthode Rietveld

Les paramètres de maille des différents oxydes mixtes ont été affinés par ajustement de profil selon la méthode « Le Bail » sur le profil global⁴. Cette méthode d'affinement de profil avec contrainte

² Rodriguez-Carvajal J., Abstracts of the satellite meeting on powder diffraction, XVth congress of the International Union of Crystallography, Toulouse (1990).

³ Thompson P., Cox D.E. and Hastings J.B., J.Appl. Cryst. 20, 79-83

⁴ Le Bail, Powder Diffr., 20 (2005) 316–326

de maille, décrite par A. Le Bail, est appliquée à l'aide du programme Fullprof⁵. Les variables affinées sont les variables de « position des raies » et de « profil des raies ». Il n'existe pas de contrainte sur les intensités qui sont calculées par itérations successives. Le fond continu est séparé de la diffraction de Bragg et est pointé manuellement au préalable à l'aide du logiciel WinPlotr.

L'affinement des paramètres de profil est réalisé suivant l'ordre indiqué ci-dessous :

1. Décalage de zéro ou Sycos
2. Paramètres de maille
3. W, terme non-dépendant de θ dans la fonction de Caglioti qui détermine la largeur à mi-hauteur (**H**) de chaque pic par l'équation suivante :

$$\mathbf{H} = (\mathbf{U} \tan^2\theta + \mathbf{V} \tan\theta + \mathbf{W})^{1/2} \text{(eq 1)}$$

4. Shape1, facteur de mélange de la fonction Pseudo-Voigt.
5. V, terme dépendant de θ dans la fonction de Caglioti.
6. Paramètre d'assymétrie.

La qualité d'un affinement de profil type « Le Bail » est définie à l'aide de plusieurs facteurs de confiance :

- facteur R_p de profil : $R_{\text{Profile}} = \frac{\sum_i |y_{\text{iobs}} - y_{\text{icalc}}|}{\sum_i y_{\text{iobs}}}$ où y_{iobs} et y_{icalc} sont les intensités observée et

calculée, au $i^{\text{ème}}$ pas du diagramme ;

- facteur R_{wp} de profil pondéré : $R_{\text{Weighted-Profile}} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{\text{iobs}} - y_{\text{icalc}})^2}{\sum_i w_i y_{\text{iobs}}^2} \right]^{1/2}$ avec $w_i = 1/\sigma_i^2$, w_i

est le poids associé à l'intensité y_i au $i^{\text{ème}}$ pas du diagramme et σ_i est la variance associée à l'observation y_i ;

- facteur R_{exp} de confiance espéré : $R_{\text{Expected}} = \left[\frac{N - P}{\sum_i w_i y_{\text{iobs}}^2} \right]^{1/2}$ où N et P sont respectivement le nombre

d'informations utilisées (points de mesure) et le nombre de paramètres affinés ;

- " goodness-of-fit " χ^2 : $\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2$.

⁵ FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis", by J. Rodríguez-Carvajal, at the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV IUCr Congress, 127

3.2.6. Analyses élémentaires carbone et azote sur solide

Les analyses carbonées ont été effectuées avec un appareil LECO CS-230. Les échantillons sont présentés sous forme de poudre (ou pastille) et sont placés dans un creuset en céramique. Pour améliorer la fusion de l'échantillon, deux fondants sont ajoutés (Lecocel II présent dans tout type d'échantillon et Iron Chip ajouté pour les matériaux réfractaires). L'échantillon est ensuite placé dans un four pour atteindre une température supérieure à 2500°C par induction sous oxygène. Le carbone libéré est ensuite converti en CO₂ par oxydation par l'O₂ et analysé par une cellule infra-rouge. Pour les matériaux réfractaires, il faut une masse d'environ 20 mg d'échantillon.

Les analyses azote ont été effectuées sur un LECO TCH-600. Les échantillons sont analysés dans un creuset en graphite. Les fondants aidant à la fusion sont le nickel et une capsule en étain. L'échantillon est fondu à une température supérieure à 2500 °C, l'hélium est le gaz vecteur. L'azote est mesuré par une méthode de fusion avec mesure par différence de conductivité des gaz.

3.2.7. Analyse de surface spécifique

La technique permettant de déterminer la surface spécifique (en m².g⁻¹) utilisée se base sur l'adsorption de molécules gazeuses, telles que N₂, à la surface du matériau. La quantité de gaz adsorbée, qui est généralement un volume, est tracée en fonction de la pression relative P/P₀ à température constante (77 K) où P est la pression relative d'équilibre du gaz (N₂) et P₀ est la pression de vapeur saturante (de N₂).

La méthode la plus utilisée pour déterminer la surface spécifique se base sur le modèle Brunauer-Emmett-Teller (modèle BET) qui modélise l'adsorption d'une monocouche de gaz adsorbable (tel que N₂) et est valable dans le domaine 0,05 – 0,3 du domaine des pressions relatives. La surface spécifique peut alors être déterminée selon l'équation transformée BET suivante :

$$\frac{1}{V\left(\frac{P_0}{P} - 1\right)} = \frac{C_{BET} - 1}{V_m C_{BET}} * \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C}$$

Avec V le volume de gaz adsorbé ; C la constante liée à l'énergie d'adsorption de la première couche E₁, à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbable E_i, à la température T et à la constante molaire des gaz R ($C = \exp \frac{E_1 - E_i}{RT}$) et, V_m le volume de gaz formant une monocouche

En traçant $\frac{P/P_0}{V(1 - \frac{P_0}{P})}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ et en réalisant une régression linéaire, il est possible de déterminer C et V_m. En effet, grâce à la pente s et à l'ordonnée à l'origine b, les inconnus s'expriment selon $C = \frac{s}{b} + 1$ et $V_m = \frac{1}{b \times C}$

La surface spécifique S_{BET} est finalement calculée par la formule :

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V_L} * N_A \sigma_m$$

Avec V_L le volume molaire du gaz soit 22,4 L/mol ; N_A le nombre d'Avogadro égal à $6,022 \cdot 10^{23}$; σ_m la surface occupée par chaque molécule de gaz adsorbée qui dépend du gaz utilisé et qui est égal à 0,16257 nm² par molécule d'azote à 77K.

L'appareil utilisé est un Tristar 3020 de chez Micromeritics. Les conditions de dégazage sont 24h à 125 °C. La mesure BET se fait dans le domaine 0,05 – 0,3 sur 10 points.

3.2.8. Microscopie électronique

a. MEB

Un microscope électronique à balayage utilise un faisceau d'électron qui balaie la surface de l'échantillon. Les électrons réémis par les couches superficielles en surface du matériau sont alors collectés pour former une image permettant d'étudier la morphologie du matériau.

Les images ont été obtenues à 15kV sur un microscope Philips Quanta 200 ESEM FEG de la marque FEI. Quelques milligrammes de poudre sont déposés sur un scotch carbone, lui-même fixé sur un plot d'analyse. Les échantillons n'ont pas été métallisés. Des analyses ont été effectuées grâce à la spectrométrie EDS (Energy Dispersive Spectrometry). Les atomes ont été excités par un faisceau d'électrons, ce qui entraîne la formation de photons X qui sont captés par une diode au silicium type SDD (détecteur), créant des paires électron-trou qui sont détectées par un courant de 10 keV entre anode et cathode. En couplant cette analyse avec des images réalisées à partir d'électrons rétrodiffusés (dépendants du numéro atomique de l'atome), il est possible de déterminer l'homogénéité chimique d'un matériau et d'avoir une estimation quantitative de sa composition à l'échelle micrométrique.

b. MET

Les différents clichés MET ont été réalisés sur un microscope JEOL 1200 EXII, disponible à l'Université des Sciences de Montpellier. L'échantillon analysé sous forme de poudre a été dispersé dans l'éthanol par ultrasons, puis une goutte a été déposée sur une grille porte-échantillon recouverte d'un film carbone, et on a laissé l'éthanol s'évaporer. Le principe de la microscopie électronique à transmission repose sur la capacité d'un faisceau d'électrons à se transmettre à travers un échantillon. Les électrons transmis sont alors analysés par un détecteur qui permet l'obtention d'une image en contraste de l'échantillon. Les tailles des nanocristallites ont été mesurées lors du traitement informatique des images. Ces valeurs ont été utilisées pour le calcul de la surface spécifique (en considérant que le matériau est constitué de grains quasi-sphériques).

$$S_A = \frac{6}{d * \rho}$$

(Avec d le diamètre des cristallites, et ρ la densité de l'oxyde égale à $7,41 \text{ g/cm}^3$ pour l'oxyde de gadolinium et $10,97 \text{ g/cm}^3$ pour l'oxyde d'uranium)

3.2.9. Frittage des pastilles

Les pastilles ont été préparées par pressage uni axial d'une masse approximative de 350 mg de poudre, broyée manuellement et sans autre composé ajouté (liant ou autre), à une pression de 2 atm pour un diamètre de matrice de 8,10 mm. La densification des pastilles a été étudiée sur un dilatomètre modèle Setaram Setsys Evolution sous argon hydrogéné ($\text{Ar} + 4\% \text{ H}_2$) à $\dot{T} = 2 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$. La montée en température a été effectuée de 25 à $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ et avec un palier de 8 heures à $1500 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'évolution de la densité a été étudiée par mesure de la variation de hauteur mesurée comparée à la hauteur initiale de la pastille. Les pastilles avant et après frittage ont été mesurées géométriquement et les densités ont été calculées puis comparées à la densité théorique de l' UO_2 ($10,97 \text{ g/cm}^3$). L'effet du traitement thermique sur la densification des pastilles a été étudié en dilatomètre. Les mesures ont été effectuées sur un appareil modèle Setsys Setaram Evolution, sous un flux d'argon hydrogéné ($\text{Ar}/5\%\text{H}_2$), sur des pastilles crues tenues entre deux plaquettes en alumine pour éviter le contact entre l'échantillon, la nacelle, et le piston.

Annexe 4. Spectroscopie UV-visible

Des analyses ont été effectuées en spectroscopie UV-visible sur les solutions Gd/glycine, Gd/acide citrique, et Gd/urée pour comparer les interactions entre les réactifs seuls et dans les mélanges réactionnels.

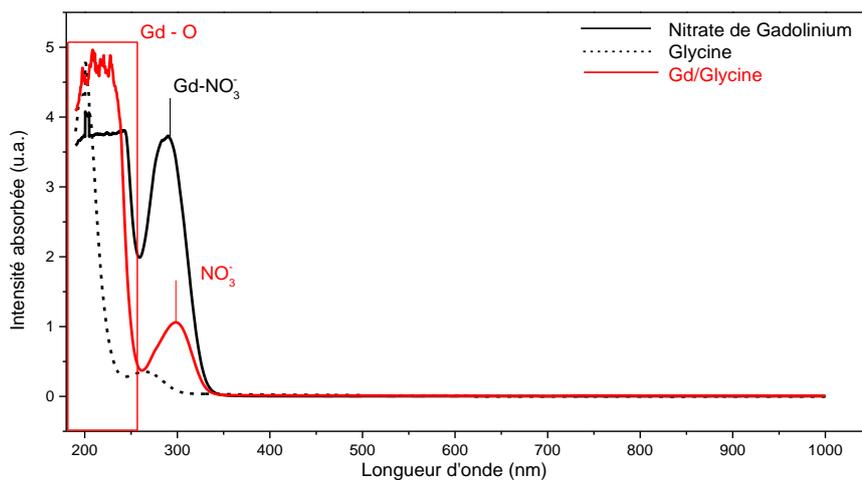


Figure 107 : Spectres UV des réactifs et du mélange Gd/glycine pris séparément

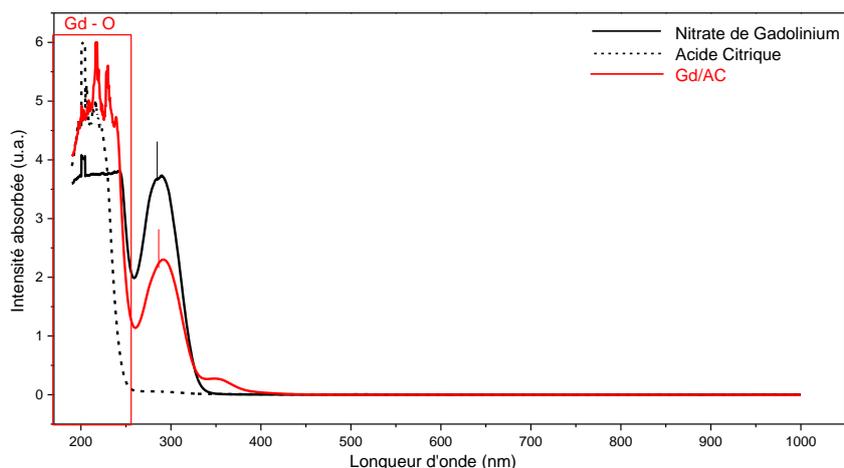


Figure 108 : Spectres UV des réactifs et du mélange Gd/acide citrique pris séparément

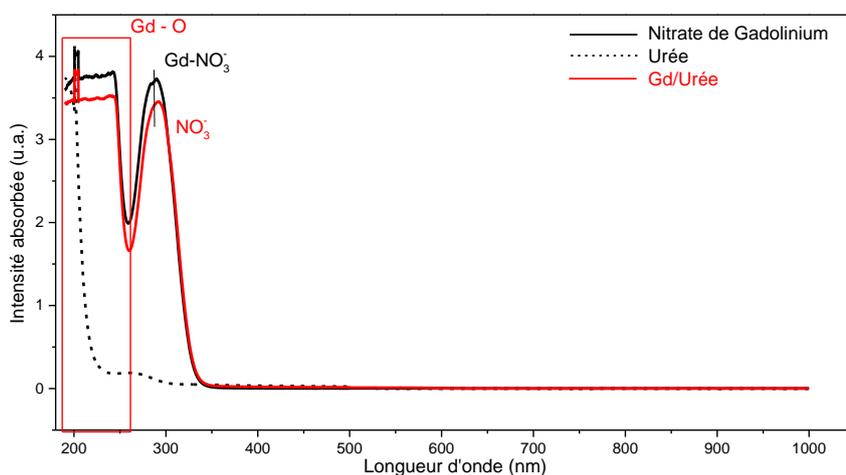


Figure 109 : Spectres UV des réactifs et du mélange Gd/urée pris séparément

Dans le cas des mélanges Gd/glycine (Figure 107), nous avons montré un changement d'interaction entre gadolinium et nitrates dans le mélange due à la formation du complexe Gd-glycine-nitrate. Ce complexe est à l'origine des changements de bande d'absorbance de l'ion gadolinium (190 à 250 nm) et des groupements nitrates (260 et 340 nm). Un changement similaire a pu être constaté pour le mélange Gd/acide citrique (Figure 108). Dans le cas du mélange Gd/urée (Figure 109), le spectre UV du mélange est identique à celui du nitrate de gadolinium, ce qui corrobore l'hypothèse d'une absence de complexation du gadolinium par l'urée due à l'absence de groupements carboxylates. [96, 97, 134]

Annexe 5. Spectroscopie IR : tableaux récapitulatifs des bandes de vibration

5.1. Glycine

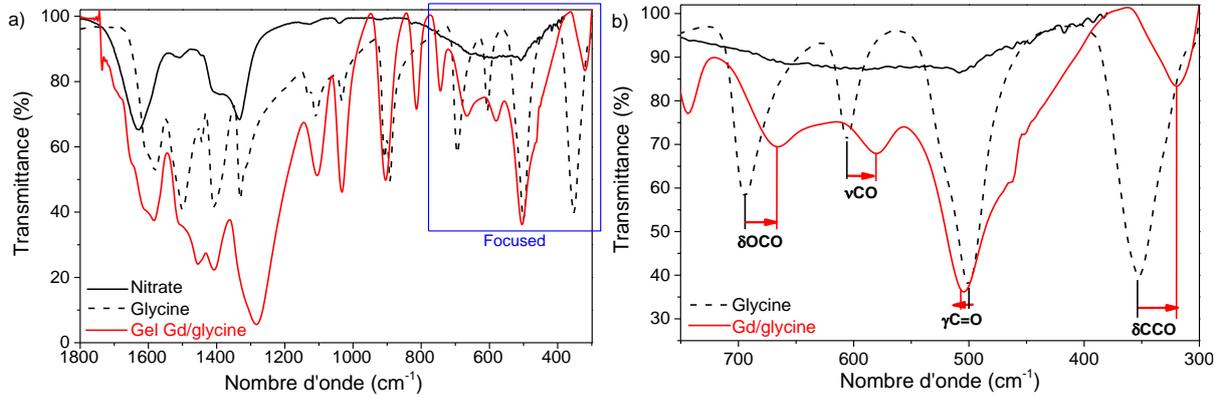


Figure 110 : Spectre IR des réactifs et du gel Gd/glycine

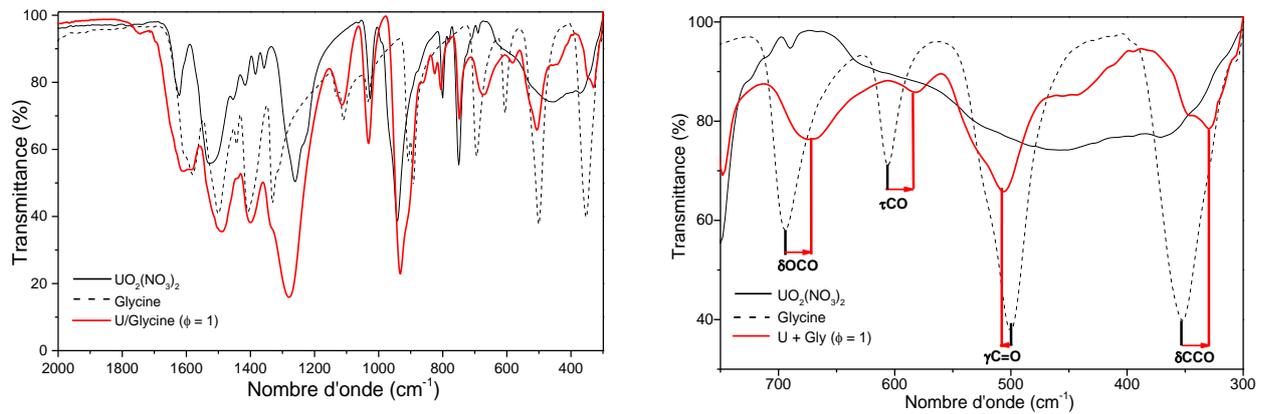


Figure 111 : Spectre IR des réactifs nitrate d'uranyle et glycine seuls, et du gel obtenu avec le mélange U/glycine à $\phi=1$

Figure 112 : Spectre IR des réactifs nitrate d'uranyle et glycine seuls, et du gel obtenu avec le mélange U/glycine à $\phi=1$ – Grossissement sur la zone entre 750 et 300 cm^{-1}

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Liaison détectée
1600	$\nu\text{C=O}$
1500	δNH
1450	δCH_2
1410	$\delta\text{COH} + \nu\text{CO}$
1340	νCO
1245	$\nu\text{CO} + \delta\text{COH}$
1060	δNH
1050	νCN
960	νCC
900	γCH_2
890	δNH
820	$\delta\text{CO}_2 + \nu\text{CC}$
690	$\delta\text{O-CO}$
600	$\tau\text{C-O}$
500	$\gamma\text{C=O}$
350	$\delta\text{C-CO}$

Tableau 40 : Bandes de vibration observées – Nombres d'onde et liaisons associées

Lors des analyses par spectroscopie IR des gels Gd/glycine et U/glycine, nous nous sommes intéressés à l'évolution des pics associés aux liaisons de la glycine en comparant les spectres IR du combustible seul et du gel déshydraté. Dans les deux cas, il n'est pas possible de distinguer de différences majeures entre les bandes de vibration du combustible et du mélange, excepté dans le cas des bandes de déformation entre 750 et 300 cm⁻¹, pour lesquelles on observe un décalage des pics des groupements carboxylates. Ce décalage en présence du nitrate métallique a été associé à une perturbation des groupements carboxylates par formation du complexe métal-glycine. [135-138]

5.2. Acide Citrique

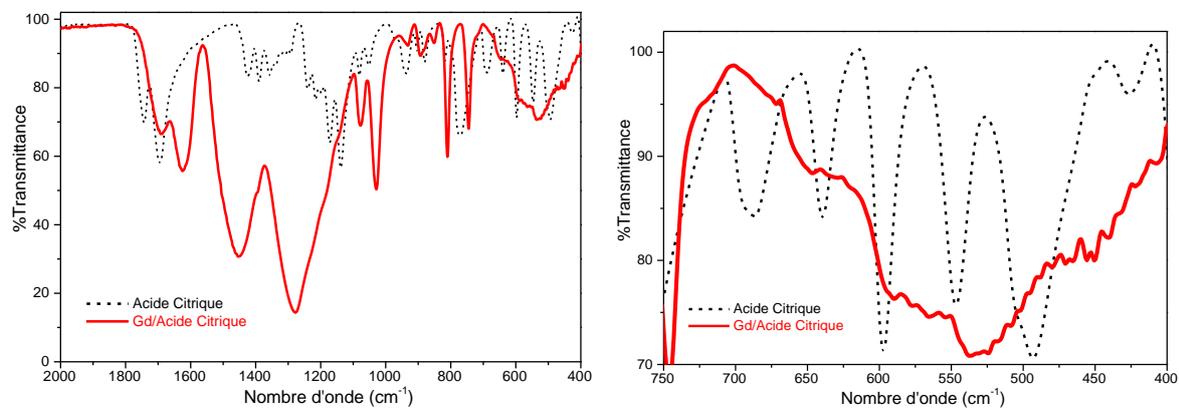


Figure 113 : Spectre IR des réactifs et du gel Gd/acide citrique

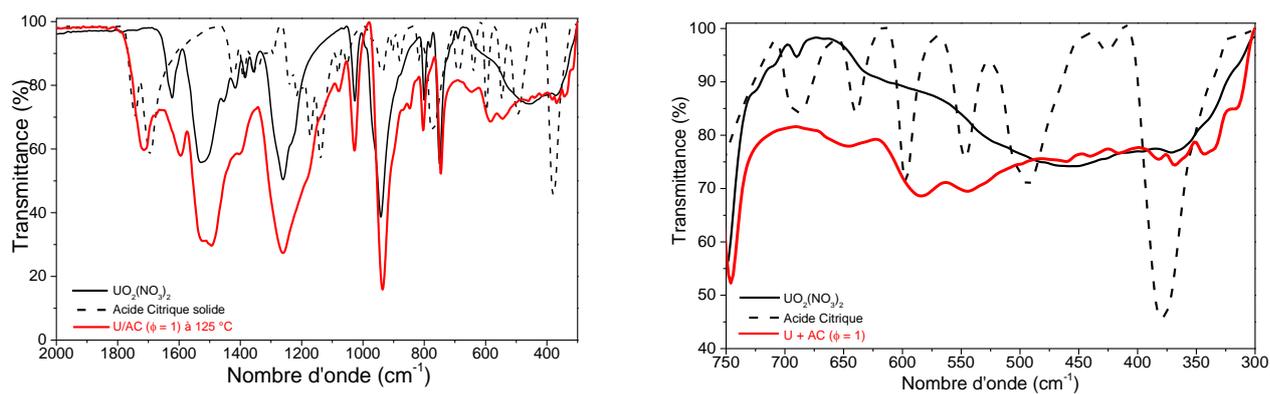


Figure 114 : Spectre IR du nitrate d'uranyle, de l'acide citrique, et du gel obtenu par déshydratation du mélange des réactifs

Figure 115 : Zoom sur les spectres IR du nitrate d'uranyle, de l'acide citrique, et du gel obtenu par mélange des réactifs

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Liaison détectée
1750	$\nu\text{C}=\text{O}$
1700	$\nu\text{C}=\text{O}$
1425	δCH_2
1390	δCOH
1360	νCO
1340	νCO
1300	γCOH
1240	$\nu\text{CO} + \delta\text{COH}$
1220	νCO
1170	$\nu\text{C}-\text{OH}$
1140	νCO
1080	νCC
1050	νCC
935	νCO
900	νCC
880	τCH_2
820	γCH_2
775	νCC
690	γCOO
640	$\tau\text{O}-\text{H}$
600	$\tau\text{C}-\text{O} + \tau\text{O}-\text{H}$
550	$\tau\text{O}-\text{H}$
490	$\gamma\text{C}=\text{O}$
430	δCOO

Tableau 41 : Bandes de vibration observées – Nombres d'onde et liaisons associées

Il est difficile d'obtenir des informations sur les interactions entre les réactifs dans le gel par spectroscopie IR, car les liaisons des nitrates et du combustible sont détectées simultanément. On observe un décalage des deux pics associés aux bandes de vibration des liaisons C=O des groupements carboxylates de l'acide citrique (à 1725 et 1700 cm⁻¹) qui pourrait confirmer une interaction entre le gadolinium et l'acide citrique. On constate également une grande différence entre les spectres IR dans le domaine des bandes d'élongation de 750 à 400 cm⁻¹, avec une disparition des pics et apparition d'une bande étendue et inégale. Ces différences entre acide citrique seul et mélange Gd/acide citrique peut également indiquer que l'acide citrique a complexé le gadolinium ce qui, comme pour le mélange Gd/glycine, aurait provoqué l'ignition du mélange durant le traitement thermique. [139]

5.3. Urée

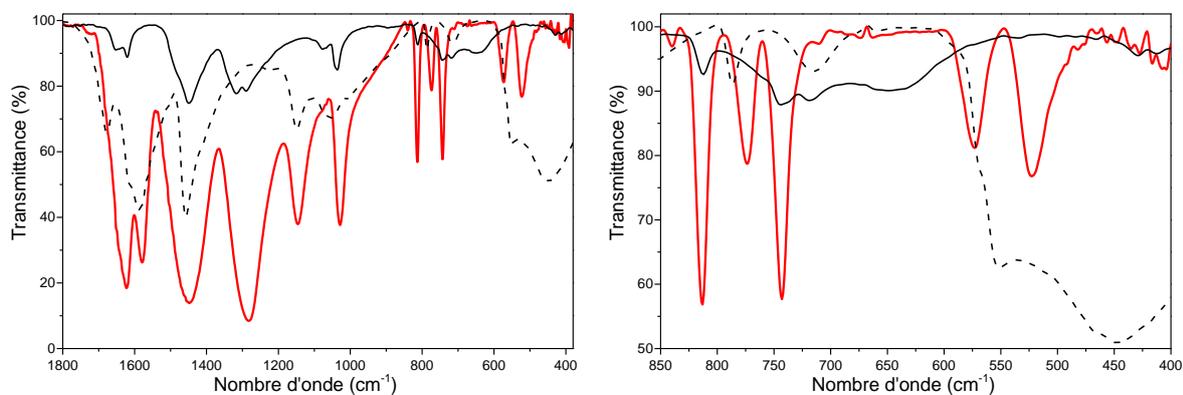


Figure 116 : Spectre IR des réactifs et du gel Gd/urée

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Liaison détectée
1680	vCO
1620	δNH
1590	vCO & δNH
1450	vCN
1140	δNH ₂
1070	δNH ₂
1040	vCN
775	γCO – NH ₂
720	γCO + CN
575	Gd-O
525	Gd-O
450	γCO

Tableau 42 : Bandes de vibration observées – Nombres d'onde et liaisons associées

A nouveau, les liaisons des nitrates et de l'urée ont été détectées simultanément, ce qui rend difficile l'interprétation des spectres IR obtenus, mais l'absence de disparition de pics confirme que les nitrates et l'urée sont toujours présents dans le gel. On observe également la présence de pics entre 825 et 725 cm⁻¹ associés aux interactions nitrate – gadolinium dans le précurseur seul et dans le gel, mais qui sont plus nets dans le gel, ce qui est dû à une influence de l'environnement chimique du précipité sur ces liaisons.

Cependant, on constate la formation de deux pics à 575 et 525 cm^{-1} qui diffèrent des liaisons présentes dans les réactifs seuls. En nous appuyant sur les résultats des analyses en spectroscopie UV (Figure 109), on associe ces pics à des liaisons Gd-O par formation d'un précipité de nitrate de gadolinium où l'urée est présente dans l'environnement chimique des nitrates. Il y a donc une absence de complexe Gadolinium – Combustible comme pour les combustibles Glycine et Acide Citrique, ce qui explique les différences de réactivité avec les autres mélanges étudiés.

Références :

[140].

https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_57-13-6_IR2.htm

https://www.researchgate.net/figure/Fig-3-FTIR-spectra-of-a-Mg-Al-LDH-b-urea-and-c-Urea-LDH_fig3_277134466

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pola.22577#accessDenialLayout>

Annexe 6. Réaction du combustible en milieu nitrique

Dans le but d'étudier les réactions entre le nitrate et la glycine avant l'ignition du gel, des essais expérimentaux ont été effectués sur des mélanges acide nitrique + glycine de richesses 1 et 1,7 (sur-stœchiométrique) (cf. Annexe 2. 3.1.6).

Echantillon	Traitement thermique	Concentration carbone	Concentration nitrates
Glycine ($\phi = 1$) 1,07 g dans 20 mL [C] \approx 1,56M	Aucun traitement	1,48M	4,6M
	4h à 70 °C	1,47M	4,7M
	1h à 125 °C	1,45M	4,7M
	1h à 170 °C	1,50M	4,8M
Glycine ($\phi = 1,7$) 1,78 g dans 20 mL [C] \approx 2,81M	Aucun traitement	2,77M	4,7M
	4h à 70 °C	2,82M	4,8M
	1h à 125 °C	2,67M	5,0M
	1h à 170 °C	2,57M	4,8M
HNO₃ 5M	Aucun traitement	X	5,0M

Tableau 43 : Concentration en carbone et en nitrates de mélanges glycine/acide nitrique chauffés en montage à reflux

Lorsque l'on compare les concentrations en carbone et en nitrates des solutions après traitement thermique, on constate une très faible différence entre la solution initiale et la solution finale, et entre

les résultats obtenus entre les différentes températures de traitement. Ceci confirme que les nitrates et la glycine sont toujours présents dans le gel nitrate métallique/glycine lorsque survient l'ignition.

La réaction entre les nitrates et la glycine a été étudiée en ATG-ATD-MS avec le mélange acide nitrique 5M + glycine à richesse 1 déshydraté (prétraitement en plaque chauffante à 125 °C).

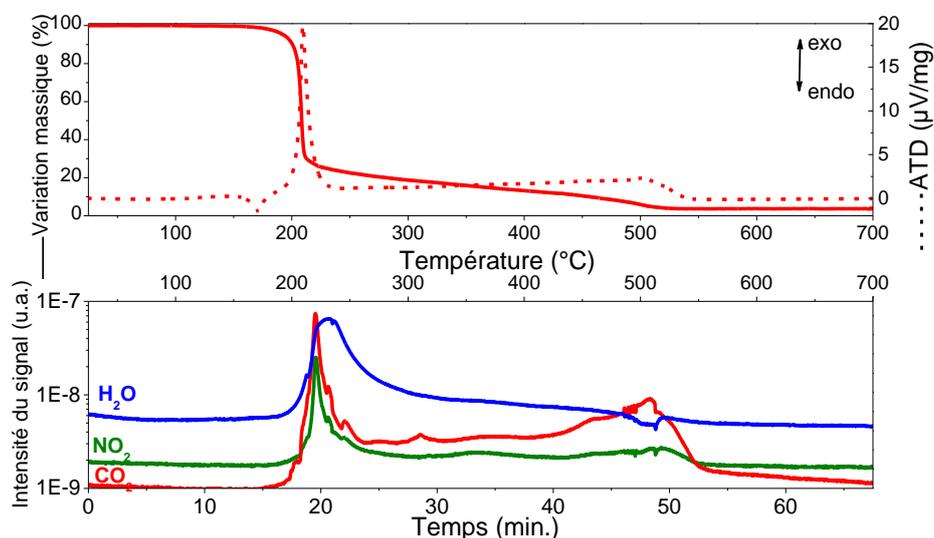


Figure 117 : Courbe ATG-ATD (a) et spectre de masse des gaz H₂O, CO₂, et NO₂ formés (b) – Analyses effectuées sur le mélange déshydraté HNO₃/glycine de richesse $\phi=1$

Sur les courbes ATG-ATD-MS, on observe une perte de masse de 5% à 170 °C liée à une évaporation de l'eau ou de l'acide nitrique, une réaction exothermique avec perte de masse de 65% instantanée à 215 °C accompagnée d'une émission de gaz H₂O, NO₂ et CO₂ et une perte de masse étendue d'environ 10% de 220 à 525 °C avec émission de NO₂ et CO₂.

Dans le cas des mélanges HNO₃/glycine, on observe une réaction semblable à la combustion du gel Gd/glycine, avec une décomposition des réactifs lors d'une réaction exothermique survenant à des températures inférieures à la décomposition de la glycine seule. Cette réaction peut être expliquée par une réaction entre le groupement amine et le carbone de la glycine avec le nitrate. Une interaction amine – nitrate identique est présente dans le complexe Gd-glycine-nitrate, et ces résultats montrent que l'ignition observée lors de la réaction SCS est possible grâce à une réaction exothermique entre les nitrates et la glycine dans le mélange.

Comme pour la glycine, on suppose qu'il peut y avoir une réaction entre les nitrates et l'acide citrique, ce qui a conduit à une étude de la réactivité de mélanges acide nitrique 5M/acide citrique durant un chauffage sur montage à reflux (Tableau 44).

Echantillon	Traitement thermique	Concentration carbone	Concentration nitrates
Acide Citrique ($\phi=0,5$) 0,56 g dans 20 mL [C] \approx 0,90M	Aucun traitement	1,02M	5,0M
	4h à 70 °C	0,96M	5,0M
	1h à 125 °C	1,09M	5,0M
	1h à 170 °C	1,04M	5,0M
Acide Citrique ($\phi=1$) 1,12 g dans 20 mL [C] \approx 1,80M	Aucun traitement	1,77M	5,0M
	4h à 70 °C	1,64M	4,9M
	1h à 125 °C	1,81M	5,0M
	1h à 170 °C	1,85M	5,0M
HNO ₃ 5M	Aucun traitement	X	5,0M

Tableau 44 : Concentration en carbone et en nitrates de mélanges acide citrique/acide nitrique chauffés en montage à reflux

Comme pour le mélange acide nitrique/glycine, les résultats des mesures ne montrent pas d'effet du traitement thermique sur les nitrates et l'acide citrique, ce qui signifie que les réactifs sont toujours présents lorsque survient l'ignition du mélange Gd/acide citrique.

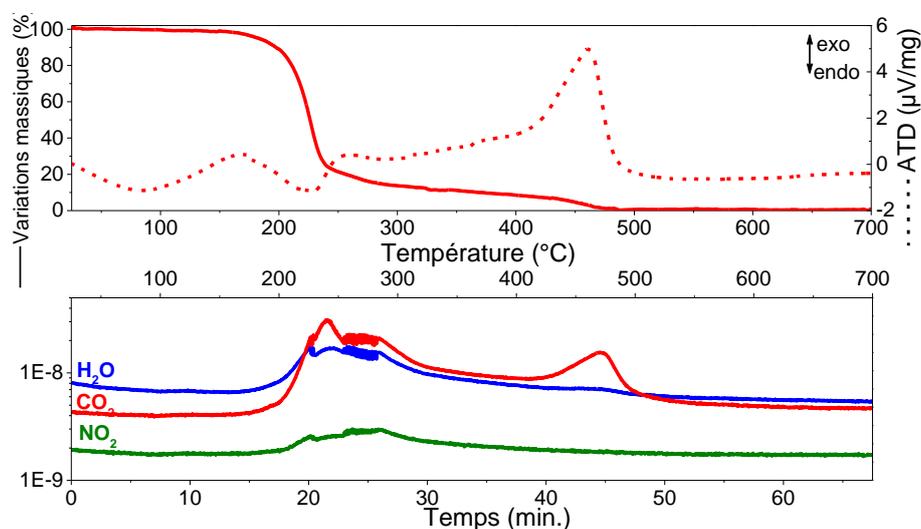


Figure 118 : Courbe ATG-ATD (a) et spectre de masse des gaz H₂O, CO₂, et NO₂ produits (b) – Analyses effectuées sur le mélange acide nitrique 5M/acide citrique à $\phi=1$ déshydraté de 25 à 700 °C à 10 °C.min⁻¹

La courbe ATG-ATD du gel (Figure 118) montre un pic endothermique de 25 à 150 °C à faible perte de masse due à la déshydratation complète du mélange, absence de pic endothermique à 160 °C dû au fait que l'acide citrique est déjà présent à l'état liquide, une perte de masse de 80% associée à un

phénomène endothermique entre 180 et 270 °C analogue à celle observée avec l'acide citrique seul, et une perte de masse exothermique de 18% à 450 °C par élimination des résidus organiques.

Il y a des différences de réactivité par rapport à l'acide citrique seul, mais rien de significatif ou semblant lié à la réaction SCS. Contrairement au mélange acide nitrique/glycine, il n'y a pas de réaction exothermique entre acide nitrique et acide citrique, ce qui s'explique par l'absence de groupements amine sur l'acide citrique.

On sait que la formation des acides aconitique, itaconitique et citraconitique par décomposition de l'acide citrique nécessite une réaction entre les acides carboxyliques. En sachant que ces groupements fonctionnels sont à l'origine des propriétés complexantes de l'acide citrique, on peut expliquer la réaction SCS des mélanges nitrate métallique/acide citrique par la formation d'un complexe métal – acide citrique, qui modifie la réaction entre nitrates et combustible dans le gel. Ceci signifie que, contrairement aux mélanges contenant de la glycine, la formation du complexe est indispensable à la réaction SCS des mélanges contenant de l'acide citrique.

Annexe 7. Essais avec NH₃ et HNO₃

Lors des essais effectués avec les mélanges Gd/acide citrique, on a pu observer une ignition du mélange réactionnel due à la formation d'un complexe gadolinium-citrate. Dans ce cas, la réaction SCS a amené à la formation d'une poudre contenant l'oxyde de gadolinium et une teneur en carbone élevée. Une hypothèse permettant d'expliquer les teneurs en carbone mesurée serait la présence de groupements acide carboxylique non-complexant au pH de la solution initiale (pH=4,5-5) qui ne participe pas à la réaction car ils ne complexent pas le gadolinium. Cette hypothèse pourrait également expliquer le fait que la réaction soit optimale à $\phi=0,5$ (formation Gd₂O₃ monoclinique). Des synthèses ont été effectuées en ajoutant de l'ammoniaque à des solutions Gd/acide citrique à $\phi=0,5$ et $\phi=1$ (pH=8) et les poudres obtenues après réaction SCS ont été analysées en DRX.

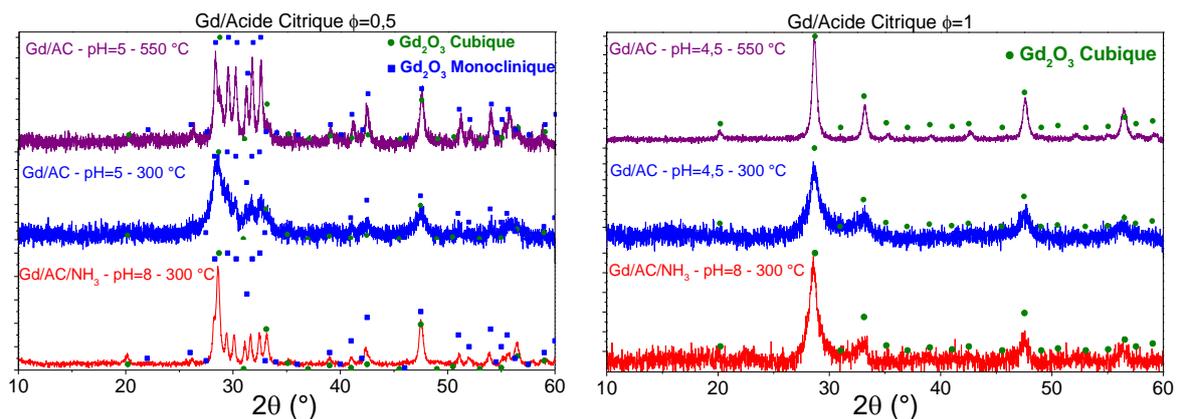


Figure 119 : Diffractogrammes des poudres obtenues par réaction SCS des mélanges Gd/acide citrique $\phi=0,5$ (gauche) et $\phi=1$ (droite) – essais réalisés dans l'eau (pH=4,5-5) ou dans NH₃ (pH=8) et traitement thermique sous air de 25 à 300 °C puis 550 °C à $\dot{T}=10$ °C.min⁻¹

Les diffractogrammes obtenus à pH=8 ont été comparés avec ceux des produits des réactions SCS à pH=4,5-5 et montrent que l'on obtient toujours un oxyde de gadolinium après réaction SCS. De plus, l'oxyde de gadolinium est de structure cubique à $\phi=1$ et monoclinique-cubique à $\phi=0,5$. Enfin, on constate que les diffractogrammes des poudres obtenues à pH=8 présentent une meilleure cristallinité que ceux des poudres obtenues à 300 °C, ce qui indique une diminution des T_C et T_N des poudres finales. Ces résultats montrent qu'une augmentation du pH favorise la complexation du gadolinium par les groupements carboxylates et améliore la décomposition de ces groupements fonctionnels durant la réaction.

Des analyses ont été effectuées en ATG-ATD-MS sur des gels Gd/acide citrique à $\phi=1$ issus de solutions préparées dans l'eau (pH=4,5) (Figure 120), dans l'acide nitrique à 1M (pH=0) (Figure 121), et dans l'ammoniaque (pH=8) (Figure 122). En effectuant ces analyses, on cherche à déterminer s'il y a un effet du pH sur l'ignition et si, pour chacun des cas, on observe un départ des nitrates avant ignition.

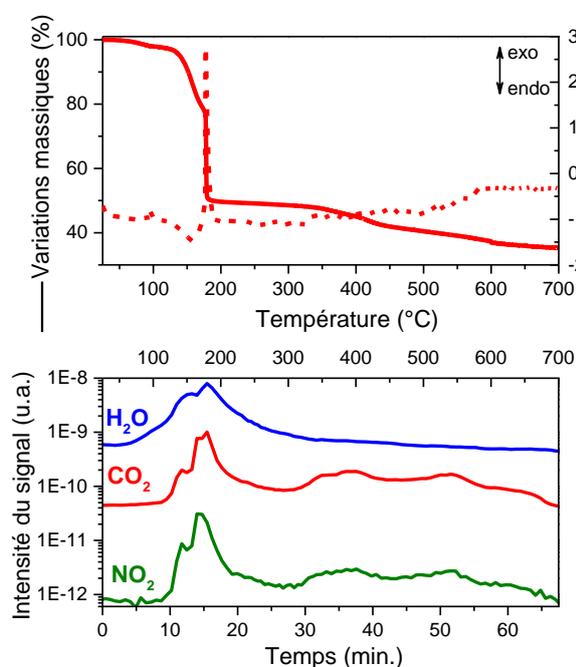


Figure 120 : (a) Courbe ATG-ATD et (b) spectre de masse des gaz H₂O, CO₂, et NO₂ produits – Analyse effectuée sur le gel Gd/acide citrique dans l'eau à $\phi=1$ de 25 à 700 °C à $\dot{T}=10$ °C.min⁻¹

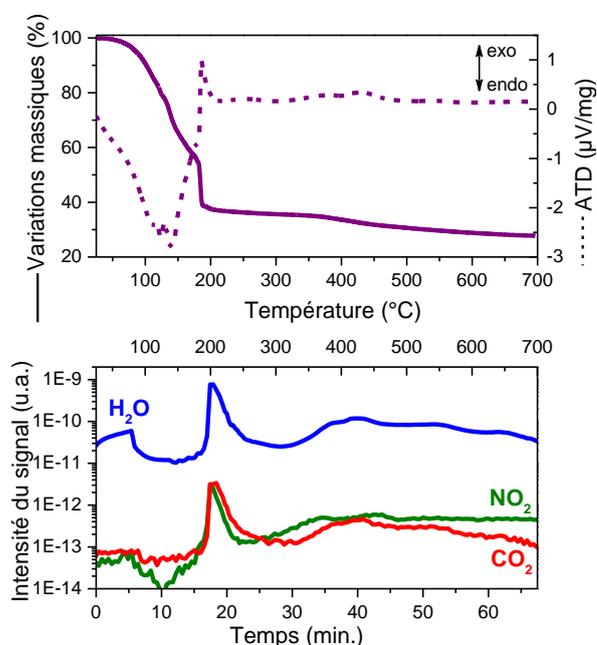


Figure 121 : (a) Courbe ATG-ATD et (b) spectre de masse des gaz H₂O, CO₂, et NO₂ produits – Analyse effectuée sur le gel Gd/acide citrique dans HNO₃ 1M (pH=0) à $\phi=1$ de 25 à 700 °C à $\dot{T}=10$ °C.min⁻¹

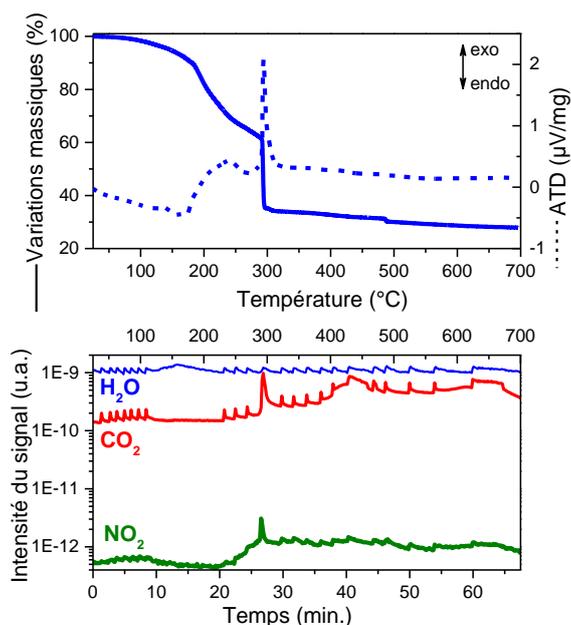


Figure 122 : (a) Courbe ATG-ATD et (b) spectre de masse des gaz H₂O, CO₂, et NO₂ produits – Analyse effectuée sur le gel Gd/acide citrique dans NH₃ (pH=8) à $\phi=1$ de 25 à 700 °C à $\dot{T}=10$ °C.min⁻¹

Sur les courbes ATG-ATD du mélange Gd/acide citrique à pH=4,5 (Figure 120), on observe une perte de masse d'environ 3% entre 25 et 140 °C associés à la déshydratation du mélange, une perte de masse de 20% de 140 à 185 °C, puis une perte de masse de 27% instantanée à 185 °C causée par l'ignition du gel, et une perte de masse totale de 65% à 700 °C (perte de masse théorique de 64%). Grâce aux analyses effectuées en ATD et en MS, on observe que la perte de masse observée entre 140 et 180 °C est faiblement endothermique et est accompagnée d'une émission importante de gaz NO₂, et d'une faible émission de H₂O et CO₂. Ce départ de NO₂ indique qu'une partie des nitrates s'évapore avant la réaction SCS, ce qui signifie que la richesse du mélange a augmenté et que l'on a $\phi > 1$ lors de l'ignition.

Sur les courbes ATG-ATD du mélange Gd/acide citrique à pH=0 (Figure 121), on observe un ensemble de pertes de masse d'un total de 47% entre 100 et 185 °C, puis une perte de masse instantanée de 17% à 185 °C, et une perte de masse totale de 70% à 700 °C. Les résultats des analyses ATD et MS montrent que les pertes de masses observées entre 100 et 185 °C sont fortement endothermiques, ce qui laisse penser qu'il y a une évaporation d'eau et d'acide nitrique, qui sont des réactions endothermiques survenant dans cette gamme de température. Cependant, l'aspect des spectres de masse ne permet pas de le confirmer. Par la suite, on observe un pic d'émission des gaz H₂O, CO₂, et NO₂ durant la réaction exothermique à 185 °C, ce qui montre qu'il y a ignition du mélange malgré le pH de la solution initiale. Enfin, les courbes montrent une perte de masse de 7% entre 300 et 700 °C avec émission de gaz CO₂ et NO₂ due à l'élimination du carbone et de l'azote restant dans la poudre.

Enfin, sur les courbes ATG-ATD du mélange Gd/acide citrique à pH=8 (Figure 122), on observe une perte de masse de 8% entre 25 et 175 °C, puis une perte de 29% entre 175 et 285 °C, une perte de masse instantanée de 32% à 285 °C, et une perte de masse totale de 72% à 700 °C. Les résultats des

analyses ATD et MS montrent que la perte de masse entre 25 et 175 °C est due à la déshydratation du mélange sans évaporation du nitrate. La seconde perte de masse entre 175 et 285 °C semble être exothermique et accompagnée d'une émission de NO₂ et H₂O, ce qui indiquerait une réaction impliquant les nitrates pouvant être expliquée par la décomposition d'un nitrate d'ammonium formé lors de la déshydratation. La décomposition de ce composé serait à l'origine du décalage de la température d'ignition observée en ATG.

En comparant entre eux les résultats des différentes analyses ATG-ATD-MS, on constate que le pH de la solution initiale influence peu la réaction SCS des mélanges Gd/acide citrique. En effet, l'ignition apparaît optimale à pH=4,5, mais cette différence peut s'expliquer par la présence de l'acide nitrique à pH=0 et de l'ammoniaque à pH=8, qui affectent la masse totale de l'échantillon. A pH=0, la perte de masse endothermique avant ignition est beaucoup plus élevée qu'à pH=4,5, ce qui valide l'hypothèse d'une évaporation des nitrates avant ignition et explique pourquoi on observe une ignition à pH=0 alors que le pH du milieu ne permet pas la formation du complexe. Ainsi, l'ignition observée à pH=0 peut être attribuée à la décomposition du complexe gadolinium-acide citrique formé après évaporation de l'acide nitrique.

Annexe 8. DRX-HT : (U,Ce)O₂

Comme vu précédemment, l'UO₂ est susceptible de s'oxyder et de former l'oxyde U₃O₈ durant le traitement thermique. Ainsi, une analyse en DRX-HT a été effectuée sur une poudre U_{0,5}Ce_{0,5}O₂ pour évaluer l'effet de la présence du cérium IV sur la chimie redox de l'uranium IV.

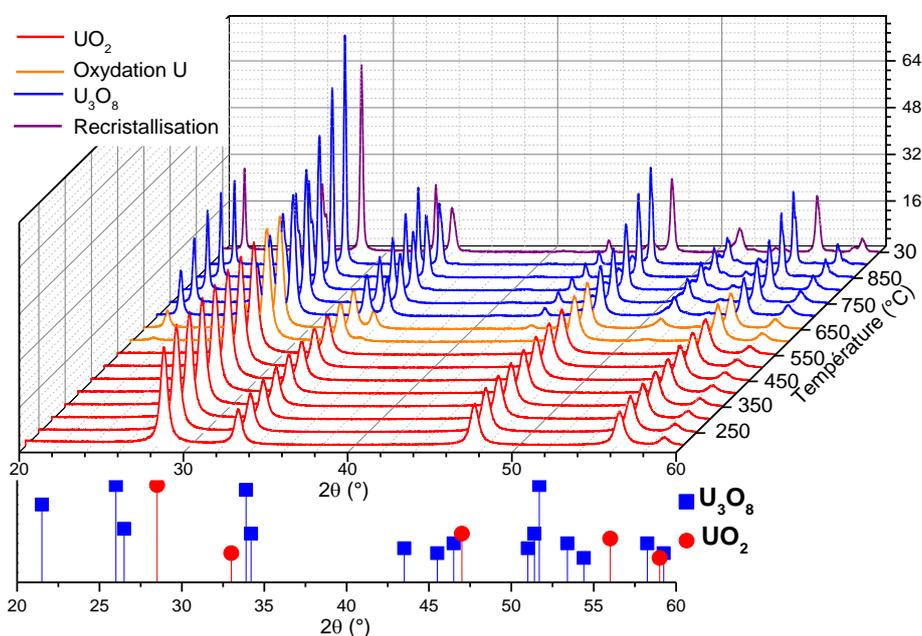


Figure 123 : Thermodiffractogramme de l'oxyde mixte U_{0,5}Ce_{0,5}O₂ obtenus par réaction SCS. Analyses effectuées sous air entre 200 et 900 °C puis retour à température ambiante ; rampe de montée de 10 °C.min⁻¹ ; un diffractogramme a été enregistré tous les 50 °C (U₃O₈ - JCPDS n° 00-047-1493 et UO₂ - JCPDS n° 00-036-0089)

Le thermodiffractogramme montre que l'uranium s'oxyde durant le traitement thermique, ce qui conduit à la formation d'une poudre constituée d' U_3O_8 et de CeO_2 par traitement thermique de l'oxyde mixte à 600 °C. Dans le cas de l'oxyde d'uranium UO_2 seul, on avait pu constater que l'oxydation de l'uranium s'effectuait à partir de 325 °C. Il y a donc un effet stabilisant du cérium IV sur l'oxyde d'uranium IV, qui permet de conserver un oxyde mixte uranium-cérium malgré un traitement thermique à température élevée. Sur la base de ces résultats, on peut supposer que la présence du cérium dans le mélange réactionnel va favoriser la formation de l'uranium IV et d'un oxyde mixte stable lors de la combustion du mélange.

Annexe 9. SCS et dénitruration U,Ce

Des analyses ont été effectuées en ATG-ATD sur les précurseurs seuls et sur les gels U,Ce/glycine à $\phi=1,7$ et U,Ce/acide citrique à $\phi=1$ pour comparer les différentes réactions de décomposition ayant lieu durant le traitement thermique.

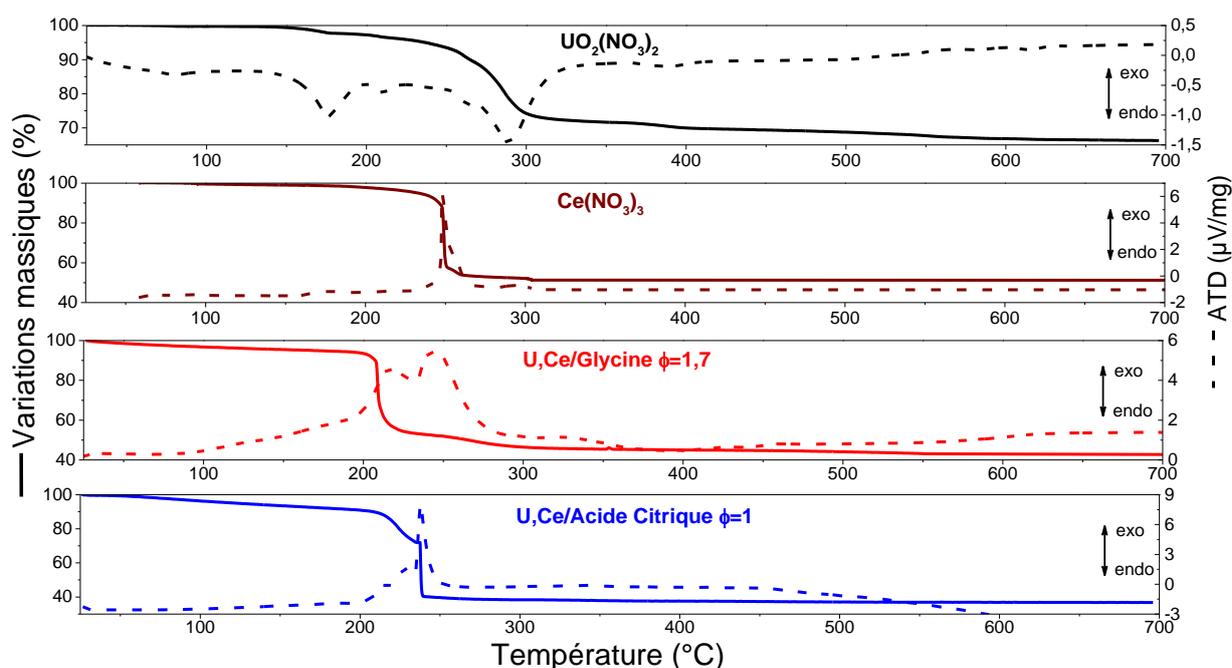


Figure 124 : Courbe ATG-ATD des nitrates d'uranyle et de cérium et de gels U(50%)-Ce(50%)/glycine à $\phi=1,7$ et U(50%)-Ce(50%)/acide citrique à $\phi=1$ durant un traitement thermique à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 25 à 700 °C

Nom	Réaction	m _p /m _i (%) Théorique	m _p /m _i (%) Mesuré	Température (°C)
E21	$\frac{1}{2}UO_2(NO_3)_2 + \frac{1}{2}Ce(NO_3)_3, 6H_2O + \frac{12,5}{9}\phi NH_2CH_2CO_2H + \left(\frac{5}{2}\phi - 3\right) O_2$ $\rightarrow U_{0,5}Ce_{0,5}O_2 + \frac{25}{9}\phi CO_2 + \left(\frac{62,5}{18}\phi + 6\right) H_2O + \left(\frac{12,5}{18}\phi + \frac{5}{4}\right) N_2$	41,1 (à $\phi = 1,7$)	42,7 (à $\phi = 1,7$)	215
E22	$\frac{1}{2}UO_2(NO_3)_2 + \frac{1}{2}Ce(NO_3)_3, 6H_2O + \frac{12,5}{18}\phi C_6O_7H_8 + \left(\frac{5}{2}\phi - 3\right) O_2$ $\rightarrow U_{0,5}Ce_{0,5}O_2 + \frac{25}{6}\phi CO_2 + \left(\frac{10}{3}\phi + 6\right) H_2O + 2,5N_2$	40,4 (à $\phi = 1$)	38,8 (à $\phi = 1$)	225
E17	$2UO_2(NO_3)_2, 2H_2O \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + UO_2(OH)(NO_3) + H_2O$	75,9	90,9	200 – 250
E18	$UO_2(NO_3)_2 + UO_2(OH)(NO_3) \rightarrow 2UO_3$	53,8	71,6	250 – 350
E23	$Ce(NO_3)_3 \rightarrow CeO_2$	52,8	48,7	225 – 300

Tableau 45 : Perte de masse théorique et mesurée en ATG-ATD lors du traitement thermique du nitrate d'uranyle, du nitrate de cérium, et du gel U,Ce/glycine à $\phi=1,7$

La comparaison des courbes ATG-ATD des précurseurs seuls et des gels U,Ce fournit différentes informations. En premier lieu, on constate que les réactions SCS s'effectuent à des températures inférieures à la dénitrification des précurseurs seuls, malgré l'oxydation exothermique du cérium, ce qui est dû à la combustion des mélanges par réaction entre combustible et nitrates. Par la suite, on constate que la seconde réaction exothermique du mélange U,Ce/glycine se manifeste à la même température que celle de l'oxydation du cérium, mais présente des différences de réactivité que l'on attribue à la réduction de l'uranyle s'effectuant également à ces températures. Enfin, dans le cas du mélange U,Ce/acide citrique, la réaction exothermique à 235 °C associée à l'ignition présente un aspect similaire à l'oxydation du cérium, ce qui montre que cette réaction s'effectue conjointement à la réduction de l'uranium durant la combustion.

Les résultats présentés ci-dessus montrent des similarités entre les mécanismes réactionnels des réactions SCS avec le nitrate d'uranyle seul ou avec un mélange U,Ce. Lorsque la glycine est utilisée comme combustible, les éléments métalliques réagissent lors d'une réaction post-ignition faisant intervenir l'excès de combustible. Avec l'acide citrique, les deux éléments métalliques réagissent pendant la combustion, ce qui implique que ces éléments participent à la combustion du mélange. Dans les deux cas, le fait que les deux éléments réagissent simultanément favorise la formation d'un oxyde mixte avec une répartition homogène du cérium et de l'uranium dans le matériau final.

Annexe 10. SCS U-Ce : effet de la richesse pour différentes compositions

L'effet de la richesse a également été abordé pour les mélanges U(75%)-Ce(25%)/glycine et U(25%)-Ce(75%)/glycine. Pour ces deux mélanges, l'un des éléments est majoritaire, et les propriétés chimiques de cet élément devraient donc être déterminantes pour la formation de l'oxyde mixte.

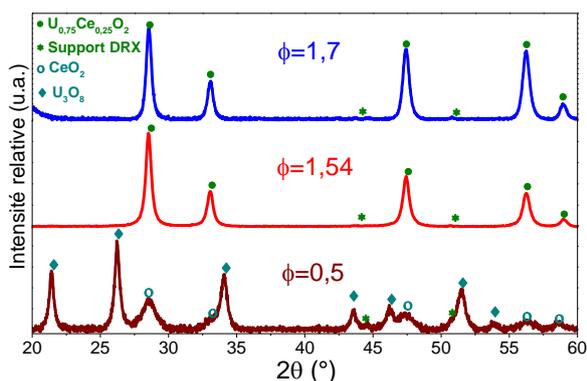


Figure 125 : Diffractionnogrammes des produits des réactions SCS de mélanges U(75%),Ce(25%)/glycine à $\phi=0,5$, $\phi=1,54$ et $\phi=1,7$ ($U_{0,75}Ce_{0,25}O_2$ – JCPDS N° 01-075-0123)

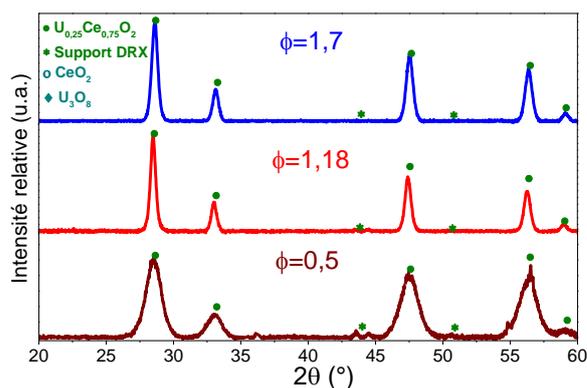


Figure 126 : Diffractionnogrammes des produits des réactions SCS de mélanges U(25%),Ce(75%)/glycine à $\phi=0,5$, $\phi=1,18$ et $\phi=1,7$ ($U_{0,25}Ce_{0,75}O_2$ – JCPDS N° 01-075-0131)

Les diffractionnogrammes des oxydes mixtes $U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2+x}$ montrent un effet de la richesse sur l'oxyde final, avec une absence de réduction de l'uranium lorsque la richesse du mélange est de 0,5. La formation de l' U_3O_8 s'explique par une large sous-stœchiométrie de la richesse ne permettant pas la réduction de l'uranium, mais est aussi une conséquence de la faible présence du cérium (IV), dont la quantité n'est pas suffisante pour influencer la formation de l'uranium (IV). Ainsi, en augmentant la fraction de cérium dans le mélange, on devrait pouvoir observer la formation de l'oxyde mixte à richesse faible, ce qui a été observé avec l'oxyde mixte $U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}$.

Les diffractionnogrammes des oxydes mixtes $U_{0,25}Ce_{0,75}O_{2+x}$ montrent la formation de l'oxyde mixte et la réduction de l'uranium pour chacune des richesses étudiées, ce qui est dû à l'utilisation d'une large quantité de cérium qui s'oxyde en cérium IV durant la réaction. Cet excès de cérium va conditionner la composition de l'oxyde final en contraignant la formation de l'oxyde d'uranium IV. Cependant, on observe un effet de la richesse sur la largeur des pics de diffraction ce qui indique que, malgré la présence d'une quantité de cérium majoritaire, la richesse du mélange va influencer la décomposition des réactifs et les propriétés morphologiques de l'oxyde final.

Les teneurs en carbone et en azote des différents produits de la réaction SCS ont été mesurées, ce qui a permis de déterminer les fractions de matière organique éliminées par la réaction.

Composition	Richesse ϕ	Ratio molaire C/(U+Ce)	Ratio molaire N/(U+Ce)	T _C %mass	T _N %mass
U(75%)-Ce(25%)	0,5	0,04	0,04	0,4	0,4
	1,54	0,03	0,02	0,3	0,2
	1,7	0,15	0,08	1,3	0,8
U(50%)-Ce(50%)	0	X	0,71	X	8,8
	0,5	0,05	0,06	0,6	0,8
	0,75	0,04	0,04	0,4	0,5
	1,0	0,03	0,02	0,3	0,3
	1,35	0,17	0,11	1,6	1,4
	1,7	0,24	0,13	2,7	1,6
U(25%)-Ce(75%)	0,5	0,04	0,05	0,4	0,5
	1,18	0,07	0,04	0,6	0,4
	1,7	0,15	0,07	1,3	0,7

Tableau 46 : Teneur en carbone et azote des produits des réactions SCS de différents mélanges U-Ce/glycine en fonction de la richesse et de la composition

Les résultats obtenus montrent un effet de la richesse sur la décomposition des réactifs et sur la formation de résidus organiques avec, pour chaque composition, la décomposition des réactifs est optimale pour des richesses définies comme idéales. On constate que les valeurs mesurées sont faibles comparées à celles mesurées pour les autres mélanges, ce qui peut s'expliquer par la participation de l'uranium VI et du cérium III qui réagissent lors de la réaction de combustion. Ainsi, les résultats suggèrent que les mélanges U-Ce/glycine de richesse optimale sont plus appropriés pour la synthèse d'oxydes mixtes (U-Ce)O_{2+x} destinés au frittage.

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par *D. Maji et al* [141], qui a étudié la réaction SCS de mélanges U-Ce/acide citrique de ratios combustible/nitrate différents. Dans leur publication, *D. Maji et al* ont observé la formation de l'oxyde mixte et la réduction de l'uranyle en uranium IV pour chaque mélange, mais avec un effet du ratio sur la cristallinité de l'oxyde final. Alors que l'on a observé une différence entre les résultats obtenus avec le mélange U/acide citrique et ceux présentés par *D. Sanjay Kumar et al* [142], les résultats présentés ci-dessus sont similaires à ceux d'études antérieures.

Composition	Richesse	DRX	Taille des cristallites calculée en DRX (nm)	Taille des cristallites mesurée en MET (nm)	S _A calculée (m ² .g ⁻¹)	S _A mesurée (m ² .g ⁻¹)	T _C (%mass)
U(75%)- Ce(25%)	1,7	U _{0,75} Ce _{0,25} O _{2+x}	17,5			15,7	1,3
	1,54		19,0			14,4	0,3
	0,5	U ₃ O ₈ + CeO ₂	7,5			19,4	0,4
U(50%)- Ce(50%)	1,7	U _{0,5} Ce _{0,5} O _{2+x}	17,5	20,8	13,1	18,7	2,7
	1,35		24,2	22,2	12,3	18,0	1,6
	1,0	19,9			19,7	0,3	
	0,75	11,3			22,0	0,4	
	0,5	4,1			10,3	0,6	
0	X			2,5	X		
U(25%)- Ce(75%)	1,7	U _{0,25} Ce _{0,75} O _{2+x}	16,5			17,7	1,3
	1,18		17,7			14,1	0,6
	0,5	6,5			20,8	0,4	

Tableau 47 : Taille moyenne des cristallites et surface spécifique calculée et mesurée des oxydes mixtes U_yCe_{1-y}O_{2+x} obtenus par réaction SCS de mélanges U-Ce/glycine en fonction de la richesse et de la composition

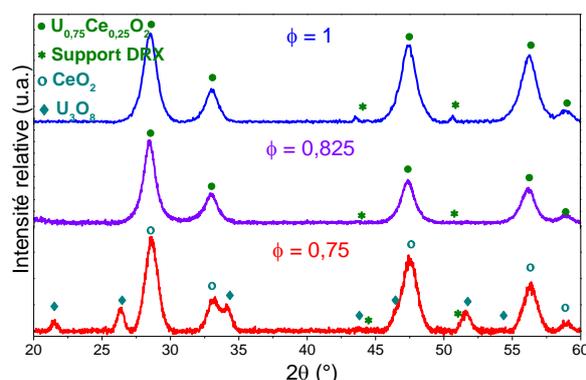


Figure 127 : Diffractogramme des produits des réactions SCS de mélanges U(75%)-Ce(25%)/acide citrique à $\phi=0,75$, $\phi=0,825$, et $\phi=1$ (U_{0,75}Ce_{0,25}O₂ – JCPDS N° 01-075-0123)

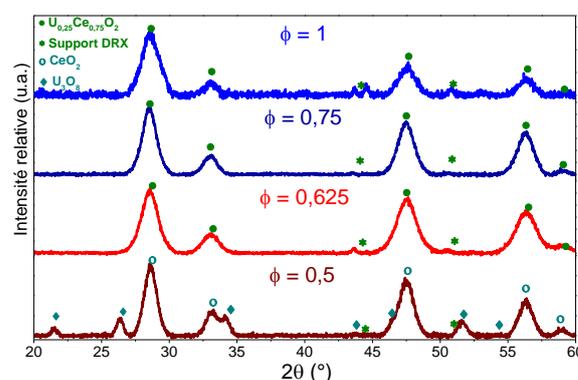


Figure 128 : Diffractogramme des produits des réactions SCS de mélanges U(25%)-Ce(75%)/acide citrique à $\phi=0,5$, $\phi=0,625$, $\phi=0,75$ et $\phi=1$ (U_{0,25}Ce_{0,75}O₂ – JCPDS N° 01-075-0131)

Dans le cas de l'oxyde mixte U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2+x}, où l'uranium est majoritaire, il y a un effet de la richesse sur la réduction de l'uranium par la réaction semblable à celui observé pour les mélanges U/Acide Citrique, avec formation de l'oxyde U₃O₈ lorsque la richesse diminue. Cet effet a également été observé avec l'oxyde mixte U_{0,25}Ce_{0,75}O_{2+x} pour lequel il y a réduction de l'uranium durant la réaction à richesse $\phi=0,5$. Ces différents résultats montrent que l'effet stabilisant du cérium sur la formation de l'oxyde d'uranium IV dépend de la quantité de cérium présente dans le mélange. De plus, il est intéressant de noter que, contrairement à l'oxyde mixte U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}, les autres oxydes mixtes peuvent donner lieu à la formation de l'U₃O₈.

Les teneurs en carbone et en azote des différents oxydes obtenus ont été mesurées, ce qui a permis de déterminer les fractions de carbone et d'azote éliminées lors de la réaction.

Composition	Richesse ϕ	Ratio molaire C/(U+Ce)	Ratio molaire N/(U+Ce)	T _C %mass	T _N %mass
U(75%)-Ce(25%)	0,75	0,08	0,03	0,7	0,3
	0,875	0,05	0,02	0,4	0,2
	1,0	0,10	0,04	0,9	0,4
U(50%)-Ce(50%)	0	X	0,71	X	8,8
	0,25	0,30	0,20	2,6	2,0
	0,5	0,20	0,15	2,1	1,9
	0,75	0,03	0,02	0,3	0,2
	1,0	0,08	0,07	0,8	0,9
U(25%)-Ce(75%)	0,5	0,10	0,08	0,8	0,7
	0,625	0,06	0,03	0,5	0,3
	0,75	0,06	0,02	0,5	0,2
	1,0	0,09	0,05	0,8	0,5

Tableau 48 : Teneur en carbone et azote des produits des réactions SCS de différents mélanges U-Ce/acide citrique en fonction de la composition et de la richesse

On constate que la richesse du mélange initial influence la quantité de résidus organiques formés dans le matériau final et les fractions de carbone et d'azote initiales éliminées par la réaction. On observe, pour chaque mélange, une amélioration de la décomposition des réactifs par la réaction lorsque l'on passe d'une richesse $\phi=1$ à une richesse optimale (calculées précédemment), puis une augmentation des quantités de carbone présentes pour des richesses inférieures à $\phi=0,75$. Ces résultats viennent confirmer que la composition en cérium et uranium va affecter la valeur de la richesse permettant une décomposition optimale des réactifs durant la réaction de combustion.

Composition	Richesse	DRX	Taille des cristallites calculée en DRX (nm)	Taille des cristallites mesurée en MET (nm)	S _A calculée (m ² .g ⁻¹)	S _A mesurée (m ² .g ⁻¹)	T _C (%mass)
U(75%)-Ce(25%)	1,0	U _{0,75} Ce _{0,25} O _{2+x}	7,1			35,2	0,9
	0,875		7,2			22,3	0,4
	0,75	U ₃ O ₈ + CeO ₂	7,9			24,8	0,7
U(50%)-Ce(50%)	1,0	U _{0,5} Ce _{0,5} O _{2+x}	5,8	9,4	29,1	39,1	0,8
	0,75		6,2	8,1	33,1	27,0	0,3
	0,5		5,6			22,8	2,1
	0,25		3,3			8,9	2,6
	0		X				2,5
U(25%)-Ce(75%)	1,0	U _{0,25} Ce _{0,75} O _{2+x}	5,8			31,9	0,8
	0,75		5,8			22,9	0,5
	0,625		6,7			20,8	0,5
	0,5	U ₃ O ₈ + CeO ₂	8,3			23,3	0,8

Tableau 49 : Taille moyenne des cristallites et surface spécifique calculée et mesurée des oxydes mixtes U_yCe_{1-y}O_{2+x} obtenus par réaction SCS de mélanges U-Ce/acide citrique en fonction de la composition et de la richesse

En observant l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la richesse pour l'oxyde mixte U_{0,5}Ce_{0,5}O_{2+x}, on constate que les cristallites de tailles maximales sont formées pour les richesses optimales des mélanges. Cet effet de la richesse sur la taille des cristallites est associé à un effet diluant du réactif en excès sur les complexes formés dans le mélange, et a déjà été observé lors des expériences menées sur le gadolinium et l'uranium seuls. Toutefois, dans le cas des oxydes U_{0,75}Ce_{0,25}O_{2+x} et U_{0,25}Ce_{0,75}O_{2+x}, la taille de cristallite maximale est obtenue pour une richesse de $\phi=0,5$, qui est une richesse inférieure à la stœchiométrie et à la richesse optimale calculée. Lors de l'étude de l'effet de la richesse sur les mélanges U/acide citrique, on avait pu observer la formation de l'U₃O₈ et une taille de cristallites maximale à $\phi=0,5$. Ainsi, l'augmentation de taille des cristallites observée avec les oxydes mixtes peut être associée à la formation de l'U₃O₈.

Références bibliographiques

1. Lafontaine, E. and M. Comet, *Les nanothermites - préparation, propriétés, applications, et perspectives*. 2016: p. 102-105.
2. *ASTRID, un démonstrateur technologique pour la quatrième génération de réacteurs nucléaires*
3. *French National Plan for the management of Radioactive Materials and Waste 2016 - 2018*.
4. Goldschmidt, H. and C. Vautin, *Aluminum as a heating and reducing agent*. J. Soc. Chem. Ind., 1898. **19**: p. 543.
5. Goldschmidt, H., *Zentralbehörden und Beamtenum im Kurfürstentum Mainz vom 16.-18. Jh*. Iron Age, 1908. **82**: p. 232.
6. Merzhanov, A.G., I.P. Borovinskaya, and V.M. Shkiro, U.S.S.R. Inventors certificate N°255221, 1967. **225**.
7. Merzhanov, A.G., *Self-developing high-temperature synthesis of refractory compounds*. Vestn. Akad. Nauk SSSR N 10, 1976: p. 76-84.
8. Merzhanov, A.G., *SHS-process: combustion theory and practice*. Arch. Combust., 1981. **191**: p. 23-48.
9. Dr. Blair, R.G. and R.B. Prof. Kaner, Chemfiles. **5**(Article 13).
10. Varma, A., A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, and K.V. Manukyan, *Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials*. Chem. Rev., 2016. **116**: p. 14493–14586.
11. Aruna, S.T. and K.S. Rajam, *Mixture of fuels approach for the solution combustion synthesis of Al₂O₃-ZrO₂ nanocomposite*. Materials Research Bulletin, 2004. **39** (2): p. 157-167.
12. Wen, W. and J.M. Wu, *Nanomaterials via solution combustion synthesis a step nearer to controllability*. Rsc Advances, 2014. **4**(101): p. 58090-58100.
13. Patil, K.C., S.T. Aruna, and T. Mimani, *Combustion synthesis an update*. Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2002. **6**(6): p. 507-512.
14. Patil, K.C., M.S. Hegde, T. Rattan, and S.T. Aruna, *Chemistry of Combustion Synthesis, Properties and Applications Nanocrystalline Oxide Materials*. World Scientific Publishing Company, 2008. **1st ed**.
15. Hwang, C.C., J.S. Tsai, and T.H. Huang, *Combustion synthesis of Ni-Zn ferrite by using glycine and metal nitrates—investigations of precursor homogeneity, product*. Materials Chemistry and Physics, 2005. **93**(2-3): p. 330-336.
16. Cross, A., S. Roslyakov, K.V. Manukyan, S. Rouvimov, A.S. Rogachev, D. Kovalev, E.E. Wolff, and A.S. Mukasyan, *In Situ Preparation of Highly Stable Ni-Based Supported Catalysts by Solution Combustion Synthesis*. Journal of Physical Chemistry C, 2014. **118**(45): p. 26191-26198.
17. Peter Soldani, G., *Approche structurale et phénoménologique de la conversion directe ou modifiée de nitrates d'actinide(s) en oxyde*. Thèse - Université de Lille, 2013.
18. Varma, A. and A.S. Mukasyan, *Combustion synthesis of advanced materials: Fundamentals and applications*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2004. **21**(2): p. 527-536.
19. Hwang, C.C., T.H. Huang, J.S. Tsai, C.S. Lin, and C.H. Peng, *Combustion synthesis of nanocrystalline ceria (CeO₂) powders by a dry route*. Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, 2006. **132**(3): p. 229-238.
20. Wu, K.H., C.H. Yu, Y.C. Chang, and D.N. Horng, *Effect of pH on the formation and combustion process of sol-gel auto-combustion derived NiZn ferrite/SiO₂ composites*. Journal of Solid State Chemistry, 2004. **177**: p. 4119-4125.
21. Toniolo, J., A.S. Takimi, M.J. Andrade, R. Bonadiman, and C.P. Bergmann, *Synthesis by the solution combustion process and magnetic properties of iron oxide (Fe₃O₄ and α -Fe₂O₃) particles*. Journal of Materials Science, 2007. **42**(13): p. 4785-4791.

22. Ashok, A., A. Kumar, R.R. Bhosale, M.A.H. Saleh, U.K. Ghosh, M. Al-Marri, F.A. Almomani, M.M. Khader, and F. Tarlochan, *Cobalt oxide nanopowder synthesis using cellulose assisted combustion technique*. *Ceramics International*, 2016. **42(11)**: p. 12771-12777.
23. Manukyan, K.V., A. Cross, S. Roslyakov, S. Rouvimov, A.S. Rogachev, E.E. Wolf, and A.S. Mukasyan, *Solution Combustion Synthesis of Nano-Crystalline Metallic Materials: Mechanistic Studies*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013. **117(46)**: p. 24417-24427.
24. Hwang, C.C. and T.Y. Wu, *Synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders by a novel combustion synthesis method*. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 2004. **111(2-3)**: p. 197-206.
25. Chandradass, J., M.H. Kim, and D.S. Bae, *Influence of citric acid to aluminium nitrate molar ratio on the combustion synthesis of alumina-zirconia nanopowders*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. **470(1-2)**: p. L9-L12.
26. Jiang, Y.W., S.G. Yang, Z.H. Hua, J.F. Gong, and X.N. Zhao, *Sol-gel auto-combustion synthesis of totally immiscible NiAg alloy*. *Materials Research Bulletin*, 2011. **46(12)**: p. 2531-2536.
27. Mukasyan, A.S., P. Epstein, and P. Dinka, *Solution combustion synthesis of nanomaterials*. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007. **31**: p. 1789-1795.
28. Deganello, F., G. Marci, and G. Deganello, *Citrate-nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009. **29(3)**: p. 439-450.
29. Guo, R.S., Q.T. Wei, H.L. Li, and F.H. Wang, *Synthesis and properties of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ cathode by gel combustion*. *Materials Letters*, 2006. **60(2)**: p. 261-265.
30. Vajargah, S.H., H.R.M. Hosseini, and Z.A. Nemati, *Synthesis of nanocrystalline yttrium iron garnets by sol-gel combustion process: The influence of pH of precursor solution*. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 2006. **129(1-3)**: p. 211-215.
31. Hwang, C.C., T.Y. Wu, J. Wan, and J.S. Tsai, *Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders*. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 2004. **111(1)**: p. 49-56.
32. Bai, J.H., F.T. Meng, C.C. Wei, Y.X. Zhao, H.H. Tan, and J.C. Liu, *Solution Combustion Synthesis and Characteristics of Nanoscale MgO Powders*. *Ceramics – Silikáty*, 2011. **55(1)**: p. 20-25.
33. Deshpande, K., A. Mukasyan, *Direct Synthesis of Iron Oxide Nanopowders by the Combustion Approach Reaction Mechanism and Properties*. *Chemistry of Materials*, 2004. **16(24)**: p. 4896-4904.
34. Striker, T. and J.A. Ruud, *Effect of Fuel Choice on the Aqueous Combustion Synthesis of Lanthanum Ferrite and Lanthanum Manganite*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010. **93(9)**: p. 2622-2629.
35. Lenka, R.K., T. Mahata, P.K. Sinha, and A.K. Tyagi, *Combustion synthesis of gadolinia-doped ceria using glycine and urea fuels*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008. **466(1-2)**: p. 326-329.
36. Vita, A., C. Italiano, C. Fabiano, M. Lagana, and L. Pino, *Influence of Ce-precursor and fuel on structure and catalytic activity of combustion synthesized NiCeO₂ catalysts for biogas oxidative steam reforming*. *Materials Chemistry and Physics*, 2015. **163**: p. 337-347.
37. Mukasyan, A. and P. Dinka, *Novel Approaches to Solution-Combustion Synthesis of Nanomaterials*. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2007. **16**: p. 23-35.
38. Purohit, R.D., B.P. Sharma, K.T. Pillai, and A.K. Tyagi, *Ultrafine ceria powders via glycine-nitrate combustion*. *Materials Research Bulletin*, 2001. **36(15)**: p. 2711-2721.

39. Martirosyan, K.S., L. Wang, A. Vicent, and D. Luss, *Synthesis and performance of bismuth trioxide nanoparticles for high energy gas generator use*. Nanotechnology 2009. **20(40)**.
40. Anuradha, T.V., S. Ranganathan, T. Mimani, and K.C. Patil, *COMBUSTION SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED BARIUM TITANATE*. Scripta Materialia, 2001. **44(8-9)**: p. 2237-2241.
41. Yulin, L., Y. Jun, L. Xiaoci, H. Weiya, T. Yu, and Z. Yuanming, *Combustion synthesis and stability of nanocrystalline La₂O₃ via ethanolamine-nitrate process*. Journal of Rare Earths, 2012. **30(1)**: p. 48-52.
42. Patro, P.K., A.R. Kulkarni, and C.S. Harendranath, *Combustion synthesis of Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb₂O₆ and effect of fuel on its microstructure and dielectric properties*. Materials Research Bulletin, 2003. **38(2)**: p. 249-259.
43. Esmaeili, E., M. Salavati-Niasari, F. Mohandes, F. Davar, and H. Seyghalkar, *Modified single-phase hematite nanoparticles via a facile approach for large-scale synthesis*. Chemical Engineering Journal, 2011. **170(1)**: p. 278-285.
44. Valefi, M., C. Falamaki, T. Ebadzadeh, and M.S. Hashjin, *New Insights of the Glycine-Nitrate Process For the Synthesis of Nano-Crystalline 8YSZ*. Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90(7)**: p. 2008-2014.
45. Srinatha, N., V.D. Kumar, N.K.G. M., and B. Angadi, *The effect of fuel and fuel-oxidizer combinations on ZnO nanoparticles synthesized by solution combustion technique*. Advanced Powder Technology, 2015. **26(5)**: p. 1355-1363.
46. Ianos, R., I. Lazau, C. Pacurariu, and P. Barvinschi, *Fuel mixture approach for solution combustion synthesis of Ca₃Al₂O₆ powders*. Cement and Concrete Research, 2009. **39(7)**: p. 566-572.
47. Tahmasebi, K. and M.H. Paydar, *The effect of starch addition on solution combustion synthesis of Al₂O₃-ZrO₂ nanocomposite powder using urea as fuel*. Materials Chemistry and Physics, 2008. **109(1)**: p. 156-163.
48. Schafer, J., W. Sigmund, S. Roy, and A. Aldinger, *Low temperature synthesis of ultrafine Pb(Zr, Ti)O₃ powder by sol-gel combustion*. J. Mater. Res., 1997. **12**: p. 2518-2521.
49. Purohit, R.D., S. Saha, and A.K. Tyagi, *Nanocrystalline thoria powders via glycine-nitrate combustion*. Journal of Nuclear Materials 2001. **288(1)**: p. 7-10.
50. Barenblatt, G., V. Librovich, and G. Makhviladze, *The Mathematical Theory of Combustion and Explosions*. Consultants Bureau, NewYork, 1985. **331**.
51. Shiryayev, A., J. Eng. Phys. Thermophys. , 1993. **65**: p. 957-962.
52. Mukasyan, A.S. and P. Dinka, *Novel Approaches to Solution-Combustion Synthesis of Nanomaterials*. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2007. **16**: p. 23-35.
53. Kumar, A., E.E. Wolf, and A.S. Mukasyan, *Solution combustion synthesis of metal nanopowders: Nickel—Reaction pathways*. AIChE Journal, 2011. **57(8)**: p. 2207-2214.
54. Kumar, A., E.E. Wolf, and A.S. Mukasyan, *Solution combustion synthesis of metal nanopowders: Copper and copper/nickel alloys*. AIChE Journal, 2011. **57(12)**: p. 3473-3479.
55. Erri, P., J. Nader, and A. Varma, *Controlling Combustion Wave Propagation for Transition Metal Alloy Cermet Foam Synthesis*. Advanced Materials, 2008. **20(7)**: p. 1243.
56. Mukasyan, A.S., C. Costello, K.P. Sherlock, D. Lafarga, and A. Varma, *Perovskite membranes by aqueous combustion synthesis and properties*. Separation and Purification Technology, 2001. **25(1-3)**: p. 117-126.
57. Nair, S.R., R.D. Purohit, A.K. Tyagi, P.K. Sinha, and B.P. Sharma, *Role of glycine-to-nitrate ratio in influencing the powder characteristics of La(Ca)CrO₃*. Materials Research Bulletin, 2008. **43(6)**: p. 1573-1582.
58. Legorreta Garcia, F., A. Peigney, and C. Laurent, *Tetragonal-(Zr,Co)O₂ solid solution Combustion synthesis, thermal stability in air and reduction in H₂, H₂-CH₄ and H₂-C₂H₄ atmospheres*. Materials Research Bulletin, 2008. **43**: p. 3088-3099.

59. Mukherjee, S.T., V. Bedekar, A. Patra, P.U. Sastry, and A.K. Tyagi, *Study of agglomeration behavior of combustion-synthesized nano-crystalline ceria using new fuels*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **466(1-2)**: p. 493-497.
60. Yang, J., X. Li, J. Zhoua, Y. Tanga, Y. Zhanga, and Y. Li, *Factors controlling pure-phase magnetic BiFeO₃ powders synthesized by solution combustion synthesis*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**: p. 9271- 9277.
61. Jung, C.H., S. Jalota, and S.B. Bhaduri, *Quantitative effects of fuel on the synthesis of Ni NiO particles using a microwave-induced solution combustion synthesis in air atmosphere*. Materials Letters, 2005. **59(19-20)**: p. 2426-2432.
62. Wang, Q.G., R.R. Peng, C.R. Xia, W. Zhu, and H.T. Wang, *Characteristics of YSZ synthesized with a glycine-nitrate process*. Ceramics International, 2008. **34(7)**: p. 1773-1778.
63. Murugan, B., A.V. Ramaswamy, D. Srinivas, C.S. Gopinath, and V. Ramaswamy, *Effect of fuel and its concentration on the nature of Mn in MnCeO₂ solid solutions prepared by solution combustion synthesis*. Acta Materialia, 2008. **56(7)**: p. 1461-1472.
64. Peng, C. and Z. Zhang, *Nitrate-citrate combustion synthesis of Ce_{1-x}GdxO_{2x2} powder and its characterization*. Ceramics International, 2007. **33(6)**: p. 1133-1136.
65. Ananthasivan, K., S. Anthonysamy, C. Sudha, A.L.E. Terrance, and P.R.V. Rao, *Thoria doped with cations of group VB-synthesis and sintering*. Journal of Nuclear Materials, 2002. **300(2-3)**: p. 217-229.
66. Rogachev, A.S. and A.S. Mukasyan, *Combustion of Heterogeneous Nanostructural Systems (Review)*. Combustion Explosion and Shock Waves, 2010. **46(3)**: p. 243-266.
67. Kumar, A., A.S. Mukasyan, and E.E. Wolff, *Combustion synthesis of Ni, Fe and Cu multi-component catalysts for hydrogen production from ethanol reforming*. Applied Catalysis A: General, 2011. **401**: p. 20-28.
68. Banerjee, S., A. Kumar, and P.S. Devi, *Preparation of nanoparticles of oxides by the citrate-nitrate process*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2011. **104(3)**: p. 859-867.
69. Venkata Krishnan, R., R. Manikandan, H. Jena, and K. Nagarajan, *Heat capacity of La₆UO₁₂, Sm₆UO₁₂ and Eu₆UO₁₂ by DSC*. Thermochemica Acta, 2008. **472(1-2)**: p. 95-98.
70. Venkata Krishnan, R., G. Panneerselvam, P. Manikandan, M.P. Antony, and K. Nagarajan, *Heat Capacity and Thermal Expansion of Uranium-Gadolinium Mixed Oxides*. Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences, 2009. **10**: p. 19-26.
71. Venkata Krishnan, R., V.K. Mittal, R. Babu, A. Senapati, S. Bera, and K. Nagarajan, *Heat capacity measurements and XPS studies on uranium-lanthanum mixed oxides*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509(7)**: p. 3229-3237.
72. Venkata Krishnan, R., G. Jogeswararao, G. Panneerselvam, M.P. Antony, and K. Ananthasivan, *Solid solubility and thermal expansion studies of uranium-europium mixed oxides*. Journal of Nuclear Materials, 2015. **465**: p. 719-723.
73. Venkata Krishnan, R. and K. Nagarajan, *Heat capacity measurements on uranium-cerium mixed oxides by differential scanning calorimetry*. Thermochemica Acta, 2006. **440(2)**: p. 141-145.
74. Jena, H., R. Asuvathraman, and K.V.G. Kutty, *Combustion synthesis and thermal expansion measurements of the rare earth-uranium ternary oxides RE₆UO₁₂*. Journal of Nuclear Materials, 2000. **280(3)**: p. 312-317.
75. Gupta, S.K., N. Pathak, and R.M. Kadam, *Probing local coordination and oxidation state of uranium in ThO₂ U nanostructured*. Journal of Molecular Structure, 2015. **1102**: p. 81-85.
76. Vauchy, R., R.C. Belin, A.-C. Robisson, F. Lebreton, L. Aurore, A.C. Scheinost, and P.M. Martin, *Actinide Oxidation State and OM Ratio in Hypostoichiometric Uranium-Plutonium-Americium U_{0.750}Pu_{0.246}Am_{0.004}O_{2-x} Mixed Oxides*. American Chemical Society, 2016. **55**: p. 2123-2132.

77. Zhuravlev, V.D., V.G. Bamburov, L.V. Ermakova, and N.I. Lobachevskaya, *Synthesis of Functional Materials in Combustion Reactions*. Physics of Atomic Nuclei, 2015. **78**(12): p. 1389-1405.
78. Sanjay Kumar, D., K. Ananthasivan, R. Venkata Krishnan, S. Amirthapandian, and A. Dasgupta, *Bulk synthesis of nanocrystalline urania powders by citrate gel-combustion method*. Journal of Nuclear Materials, 2016. **468**: p. 178-193.
79. Anthonysamy, S., K. Ananthasivan, V. Chandramouli, I. Kaliappan, and P.R.V. Rao, *Combustion synthesis of urania±thoria solid solutions*. Journal of Nuclear Materials, 2000. **278**(2-3): p. 346-357.
80. Maji, D., K. Ananthasivan, R. Venkata Krishnan, S. Balakrishnan, S. Amirthapandian, K. Joseph, and A. Dasgupta, *Nanocrystalline (U_{0.5}Ce_{0.5})O_{2±x} solid solutions through citrate gel-combustion*. Journal of Nuclear Materials, 2018. **502**: p. 370-379.
81. Chandramouli, V., S. Anthonysamy, P.R.V. Rao, R. Divakar, and D. Sundararaman, *Microwave synthesis of solid solutions of urania thoria a comparative study*. Journal of Nuclear Materials, 1998. **254**(1): p. 55-64.
82. Anthonysamy, S., K. Joseph, T. Gnanasekaran, and P.R.V. Rao, *Studies on the kinetics of oxidation of urania–thoria solid solutions in air*. Journal of Nuclear Materials, 2000. **280**(1): p. 25-32.
83. Venkata Krishnan, R., R. Babu, G. Panneerselvam, B.M. Singh, A. Senapati, K. Ananthasivan, M.P. Antony, and K. Nagarajan, *Solubility studies and thermophysical properties of uranium–neodymium mixed oxides system*. Ceramics International, 2014. **40**(3): p. 4395-4405.
84. Venkata Krishnan, R., G. Panneerselvam, M.P. Antony, and K. Nagarajan, *Solubility studies and thermal expansion coefficient of uranium–lanthanum mixed oxide system*. Journal of Nuclear Materials, 2010. **403**: p. 25-31.
85. Jain, A., K. Ananthasivan, S. Anthonysamy, and P.R.V. Rao, *synthesis and sintering of (U_{0.72}Ce_{0.28})O₂ solid solution*. Journal of Nuclear Materials, 2005. **345**(2-3): p. 245-253.
86. Sonzogni, A., *Synthèses d'oxydes d'uranium par combustion thermique (stage)*. CEA, 2015.
87. Hussein, K.B., *Study of Temperature Effect on Reaction Product of Some Lanthanide Metal Ions With Urea*. Wasit Journall for Science & Medicine, 2010. **3**(2): p. 29 - 36.
88. BRITAIN, H.G. and Z. KONTEATIS, *SOLUTION CHEMISTRY OF LANTHANIDE COMPLEXES--III SPECTROSCOPIC STUDIES OF LANTHANIDE COMPLEXES OF GLYCINE AND POLYGLYCINES*. J. inorg, nucl Chem., 1980. **43**: p. 1719-1723.
89. Kingsley, J.J. and K.C. Patil, *A NOVEL COMBUSTION PROCESS FOR THE SYNTHESIS OF FINE PARTICLE ALPHA-ALUMINA AND RELATED OXIDE MATERIALS*. Materials Letters, 1988. **6**(11-12): p. 427-432.
90. Chick, L.A., L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.L. Bates, L.E. Thomas, and G.J. Exarhos, *Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders*. MATERIALS LETTERS, 1990. **10**(1, 2).
91. Deshpande, K., A. Mukasyan, and A. Varma, *Direct synthesis of iron oxide nanopowders by the combustion approach: Reaction mechanism and properties*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(24): p. 4896-4904.
92. Toniolo, J.C., M.D. Lima, A.S. Takimi, and C.P. Bergmann, *Synthesis of alumina powders by the glycine–nitrate combustion process*. Materials Research Bulletin, 2005. **40**: p. 561-571.
93. Hwang, C.C., T.Y. Wu, J. Wan, and J.S. Tsai, *Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders*. Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, 2004. **111**(1): p. 49-56.
94. Ianos, R., I. Lazau, C. Pacurariu, and P. Barvinschi, *Fuel mixture approach for solution combustion synthesis of Ca₃Al₂O₆ powders*. Cement and Concrete Research, 2009. **39**(7): p. 566-572.

95. Singh, K.A., L.C. Pathak, and S.K. Roy, *Effect of citric acid on the synthesis of nano-crystalline yttria stabilized zirconia powders by nitrate–citrate process*. *Ceramics International*, 2007. **33**: p. 1463-1468.
96. Lépine, L., R. Gilbert, and G. Bélanger, *Ultraviolet Spectrophotometric Determination of Gadolinium in Concentrated Solutions of Nitrate Salts*. *Anal. Chem.*, 1986. **58**: p. 1152-1156.
97. Lima, P.P., R.A. Sa Ferreira, R.O. Freire, F.A. Almeida Paz, L. Fu, S. Alves Jr., L.D. Carlos, and O.L. Malta, *Spectroscopic Study of a UV-Photostable Organic–Inorganic Hybrids Incorporating an Eu³⁺ *b*-Diketonate Complex*. *ChemPhysChem* 2006. **7**: p. 735 - 746
98. Kishor Kumar, J., Gunasekaran S., S. Loganathan, G. Anand, and K. S., *The molecular structure, geometry, stability, thermal and fundamental modes of vibration of glycine dimer by DFT methods*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013. **115**: p. 730-737.
99. Wang, Q.G., R.R. Peng, C.R. Xia, W. Zhu, and H.T. Wang, *Characteristics of YSZ synthesized with a glycine-nitrate process*. *Ceramics International*, 2008. **34**(7): p. 1773-1778.
100. Liu, X., Y. Guo, Y. Wang, J. Ren, Y. Wang, Y. Guo, Y. Guo, G. Lu, Y. Wang, and Z. Zhang, *Direct synthesis of mesoporous Fe₃O₄ through citric acid-assisted solid thermal decomposition*. *J Mater Sci*, 2010. **45**: p. 906-910.
101. Locke M. J. and M.R. T., *Effect of Solvation on the Acid/Base Properties of Glycine*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1983. **105**: p. 4226-4232.
102. Huang, M., S. Lu, and C. Zhoua, *Thermal decomposition kinetics of glycine in nitrogen atmosphere*. *Thermochimica Acta*, 2013. **552**: p. 60- 64.
103. Nair, S.R., R.D. Purohit, A.K. Tyagi, P.K. Sinha, and B.P. Sharma, *Role of glycine-to-nitrate ratio in influencing the powder characteristics of La(Ca)CrO₃*. *Materials Research Bulletin*, 2008. **43**(6): p. 1573-1582.
104. Valefi, M., C. Falamaki, T. Ebadzadeh, and M.S. Hashjin, *New insights of the glycine-nitrate process for the synthesis of nano-crystalline δ YSZ*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007. **90**(7): p. 2008-2014.
105. Ohyoshi, A. and K. Ueno, *STUDIES ON ACTINIDE ELEMENTS VI : PHOTOCHEMICAL REDUCTION OF URANYL ION IN CITRIC ACID SOLUTION* J. *Inorganic Nuclear Chemistry*, 1974. **36**: p. 379-384.
106. Fuentes, R.O. and R.T. Baker, *Synthesis of Nanocrystalline CeO₂-ZrO₂ Solid Solutions by a Citrate Complexation Route: A Thermochemical and Structural Study*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009. **113**(3): p. 914-924.
107. Seyyed Ebrahimi, S.A. and S.M. Masoudpanah, *Effects of pH and citric acid content on the structure and magnetic properties of MnZn ferrite nanoparticles synthesized by a sol–gel autocombustion method*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014. **357**: p. 77-81.
108. Katz, J.J. and G.T. Seaborg, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements* 2006. **1-6**.
109. Belbeoch, B. and J.C. Boivineau, *Changements de structure de l'oxyde U₄O₉*. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 1967. **XC**: p. 558-563.
110. Sheft, I., S. Fried, and N. Davidson, *Preparation of Uranium Trioxide*. *Journal of the American Chemical Society*, 1950. **72**: p. 2172-2173.
111. Wheeler, V.J., R.M. Dell, and E. Wait, *Uranium trioxide and the UO₃ hydrates*. *J. Inorganic Nuclear Chemistry*, 1964. **26**: p. 1829-1845.
112. Kozlova, R.D., V.A. Matyukha, and N.V. Dedov, *Mechanism and kinetics of thermal decomposition of uranyl nitrate hexahydrate under the nonisothermal conditions*. *Radiochemistry*, 2007. **49**: p. 130-134.
113. Aronson, S., R.B. Roof Jr., and J. Belle, *Kinetic study of the oxidation of uranium dioxide*. *The Journal of Chemical Physics*, 1957. **27**(1): p. 137-144.
114. Mc Eachern, R.J. and P. Taylor, *A review of the oxidation of uranium dioxide at temperatures below 400°C*. *Journal of Nuclear Materials* 1998. **254**: p. 87-121.

115. Sanjay Kumar, D., K. Ananthasivan, R. Venkata Krishnan, D. Maji, and A. Dasgupta, *A novel gel combustion procedure for the preparation of foam and porous pellets of UO₂*. Journal of Nuclear Materials, 2017. **483**: p. 199-204.
116. Ayodele, B.V., M.A. Hossain, S.L. Chong, J.C. Soh, S. Abdullah, M.R. Khan, and C.K. Cheng, *Non-isothermal kinetics and mechanistic study of thermal decomposition of light rare earth metal nitrate hydrates using thermogravimetric analysis*. J Therm Anal Calorim, 2016. **125**: p. 423-435.
117. Melnikov, P.P., V.A. Nascimento, and L.Z. Zanoni Consolo, *Computerized Modeling of Intermediate Compounds Formed During Thermal Decomposition of Gadolinium Nitrate Hydrate*. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2012. **86**(11): p. 1659-1663.
118. Barbooti, M.M. and D.A. Al-Sammerrai, *Thermal Decomposition of Citric Acid*. Thermochemica Acta, 1986. **98**: p. 119-126.
119. Boudouard, O., *Sur la decomposition de loxyde de carbone en presence des oxydesmetalliques*. CR Acad Sci, 1899.
120. Belbeoch, B., E. Laredo, and P. Perio, *Examen par rayons X, après trempe, d'oxydes d'uranium de type UO₂*. Journal of Nuclear Materials, 1964. **13**: p. 100-106.
121. Nigon J.-L., Le Bastard G., *Fabrication des combustibles au plutonium pour les RNR*. Techniques de l'Ingénieur, 2003. Réf. : BN3632 v1
122. *Une monographie de la Direction de l'Energie Nucléaire - Les combustibles nucléaires*. ISBN 978-2-281-11325-9
123. Chambon, C., S. Vaudez, and J.-M. Heintz, *De-densification mechanisms of yttria-doped cerium oxide during sintering in a reducing atmosphere*. J Am Ceram Soc., 2018. **101**: p. 4956-4967.
124. Yang, J.H., K.W. Song, Y.W. Lee, J.H. Kim, K.W. Kang, K.S. Kim, and Y.H. Jung, *Microwave process for sintering of uranium dioxide*. Journal of Nuclear Materials, 2004. **325** p. 210-216.
125. Grandjean, S., A. Bérés, C. Maillard, and J. Rousselle, *Procédé de coprécipitation d'actinides à des états d'oxydation distincts et de préparation de composés mixtes d'actinides*. 2004(Brevet CEA-AREVA FR/04 51058).
126. Schneider, V. and W.G. Druckenbrodt, Transactions of the American Nuclear Society, 1982. **40**: p. 50-52.
127. Morkovnikov, V.E., L.S. Raginskiy, A.P. Pavlinov, V.A. Chernov, V.V. Revyakin, V. Varikhanov, and V.N. Revnov, *Plutonium Futures-the Science*. K.K.S. Pillay, K.C. Kim (Eds.), Amer Inst Physics, Melville, 2000: p. 199.
128. Eckenrode, M.D., *An analysis of plutonium accountability in th COPRECAL process*. Thesis submitted to the Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, 1985.
129. Faron, R. and G. Schaal, *Procédé d'obtention de trioxyde d'uranium par denitration thermique directe de nitrate d'uranyle*. 1996(Brevet EP0713479A1).
130. Davied, S., R. Faron, and G. Schall, *Procédé d'obtention d'un mélange d'oxydes métalliques pulvérulents, appartenant à la filière nucléaire, à partir de leurs nitrates* 1998(Brevet EP0866772A1).
131. Hobbs, R.J. and P. Parkes, ATALANTE 2000, Avignon, France, 2000.
132. Toumanov, I., *Plasma and High Frequency Processes for Obtaining and Processing Materials in the Nuclear Fuel Cycle*. Nova science, New York, 2001.
133. Bykhovski, D., K. Guilbeau, J. Ibragimov, V. Saprykin, T. Thieblemont, and A. Hanssens, ATALANTE 2000, Avignon, France, 2000.
134. Kishor Kumar, J., S. Gunasekaran, S. Loganathan, G. Anand, and S. Kumaresan, *The molecular structure, geometry, stability, thermal and fundamental modes of vibration of glycine dimer by DFT methods*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2013. **115**: p. 730-737.

135. Gómez-Zavaglia, A. and R. Fausto, *Low-temperature solid-state FTIR study of glycine, sarcosine and N,N-dimethylglycine: observation of neutral forms of simple α -amino acids in the solid state*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003(15): p. 3154–3161.
136. Fischer, G., X. Cao, N. Cox, and M. Francis, *The FT-IR spectra of glycine and glycylglycine zwitterions isolated in alkali halide matrices*. *Chemical Physics*, 2005. **313** p. 39-49.
137. Horikawa, Y., T. Tokushima, O. Takahashi, Y. Harada, A. Hiraya, and S. Shin, *Effect of amino group protonation on the carboxyl group in aqueous glycine observed by O 1s X-ray emission spectroscopy*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018(36).
138. Gao, Y. and Y. Zhang, *Formation and photochemical properties of aqueous brown carbon through glyoxal reactions with glycine*. *RSC Advances*, 2018(67).
139. Bichara, L.C., H.E. Lanús, E.G. Ferrer, M.B. Gramajo, and S.A. Brandán, *Vibrational Study and Force Field of the Citric Acid Dimer Based on the SQM Methodology*. *Advances in Physical Chemistry*, 2011.
140. Music', S., M. Maljkovic, and I. Czakb-Nagy, *Effect of urea on the hydrolysis of Fe³⁺ ions in aqueous solutions at elevated temperature*. *Materials Letters* 31, 1997: p. 43-48.
141. Maji, D., K. Ananthasivan, R.V. Krishnan, S. Balakrishnan, S. Amirthapandian, K. Joseph, and A. Dasgupta, *Nanocrystalline (U_{0.5}Ce_{0.5})O₂ +/- X solid solutions through citrate gel-combustion*. *Journal of Nuclear Materials*, 2018. **502**: p. 370-379.
142. Sanjay Kumar, D., K. Ananthasivan, R. Venkata Krishnan, and Abhiram Senapati, *Reaction mechanism and kinetic analysis of citrate gel-combustion synthesis of nanocrystalline urania*. *J Therm Anal Calorim* 2018. **131**: p. 2467-2476.