



Incorporation d'actinides tétravalents au sein de céramiques de structure monazitique : synthèse, frittage et comportement à long-terme

Alison El Monjid

► To cite this version:

Alison El Monjid. Incorporation d'actinides tétravalents au sein de céramiques de structure monazitique : synthèse, frittage et comportement à long-terme. Chimie. Université de Montpellier, 2024. Français. ⟨NNT : >. ⟨tel-04977689⟩

HAL Id: tel-04977689

<https://theses.hal.science/tel-04977689v1>

Submitted on 5 Mar 2025

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.



HAL Authorization

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

En Chimie et Physico-Chimie des Matériaux

École doctorale Sciences Chimiques Balard N°459

Unité de recherche Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM)

Incorporation d'actinides tétravalents au sein de céramiques de structure monazitique : synthèse, frittage et comportement à long-terme

Présentée par Alison (ROCHE) EL MONJID
Le 17 juillet 2024

Sous la direction de Nicolas DACHEUX

Devant le jury composé de

Damien BREGIROUX, Maître de Conférences, Sorbonne Université
Jean-Marc MONTEL, Professeur des Universités, Université de Lorraine
Fabienne AUDUBERT, Directrice de recherche CEA, CEA Cadarache
Claire LE NAOUR, Chargée de Recherche CNRS, IJCLab
Sophie MONGE-DARCOS, Professeure des Universités, Université de Montpellier
Nicolas DACHEUX, Professeur des Universités, Université de Montpellier
Stéphanie SZENKNECT, Directrice de recherche CEA, CEA Marcoule

Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examinatrice
Présidente du jury
Directeur de thèse
Encadrante



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

A ma famille,

A Yassine,

A Alya

REMERCIEMENTS

En écrivant ces lignes, je réalise que ces remerciements marquent la fin de ce long et intense parcours. C'est avec un mélange d'émotions, de soulagement et de satisfaction que je mets un point final à cette thèse. C'est bien plus qu'une simple formalité pour moi, il s'agit de la conclusion d'une aventure exigeante, mais également enrichissante, dont chaque étape m'a permis d'évoluer, tant sur le plan intellectuel que personnel.

Je souhaite commencer par exprimer ma profonde gratitude à Messieurs **Damien Brégiroux** et **Jean-Marc Montel** pour avoir accepté de rapporter ce travail de thèse. Mes remerciements vont également à Mesdames **Fabienne Audubert**, **Claire Le Naour** et **Sophie Monge-Darcos** pour leur contribution à ce jury. Leurs observations éclairées, critiques constructives et les discussions qui ont suivi la soutenance ont indéniablement enrichi la qualité de ce rapport.

Je tiens à adresser mes remerciements les plus sincères à **Nicolas Dacheux**, mon directeur de thèse, et à **Stéphanie Szenknect**, mon encadrante. Leur expertise, rigueur et confiance m'ont permis de développer une réflexion approfondie et d'achever ce travail dans les meilleures conditions.

Nicolas, je te remercie de m'avoir ouvert les portes d'un domaine que je ne connaissais pas, le nucléaire, qui a éveillé en moi l'envie de poursuivre mes études au-delà de la licence. Merci également pour la confiance que tu m'as accordée au cours de ces huit dernières années.

Stéphanie, ta présence tout au long de cette aventure a été essentielle, et je tiens à te remercier pour ton soutien sans faille, ta patience et tes conseils qui m'ont aidé à avancer à chaque étape. Ta bonne humeur et ton implication ont sans aucun doute marqué ces années.

Je souhaite également exprimer ma gratitude à mes co-bureaux, **Nicolas Clavier** et **Laurent Claparede**, pour tous leurs conseils précieux. Je remercie particulièrement **Nicolas** pour son soutien inestimable sur la partie frittage de mes recherches. Son expertise et sa disponibilité m'ont été d'une grande aide.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans l'aide de nombreuses personnes à l'ICSM. Je tiens tout particulièrement à exprimer ma profonde gratitude à **Joseph Lautru**, **Renaud Podor**, **Xavier Le Goff**, **Béatrice Baus-Lagarde**, **Cyrielle Rey** et **Alban Jonchere** pour leur précieux soutien durant la formation et l'accompagnement sur les divers équipements de l'ICSM.

Je remercie également **Myrtille Hunault** et **Denis Menut** pour leur aide précieuse lors de la réalisation de mes expériences au synchrotron SOLEIL (HERFD-XANES et DRX). Merci également à toutes les personnes avec qui j'ai eu la chance de partager ces différents runs : **Rafael**, **Stéphanie**, **Lucas**, **Paul**, **Philippe**, **Priscilla**.

Je tiens aussi à remercier les deux stagiaires que j'ai eu le plaisir d'encadrer durant ce travail de thèse : **Armand Meiller** et **Ervin Prozsa**, pour leur précieuse aide.

Je souhaite également adresser mes remerciements à l'ensemble des stagiaires, doctorants et chercheurs que j'ai eu l'occasion de côtoyer au cours de ces 3,5 années, et qui ont contribué aux nombreux moments agréables vécus à Marcoule. Je pense tout particulièrement aux membres du LIME : **Lucas, Lara, Thomas, Sofian, Arthur, Maxime et Camille**, ainsi qu'aux membres du LHYS : **Raphaël, Anthony, Jérôme, Sabrine, Jérémy, Mathéo, Romain et Younes**. Je n'oublie pas non plus toutes les autres personnes qui ont enrichi cette expérience, qu'elles soient au bout du couloir ou à l'étage : **Sandra, Anna, Manon et Moana**. Merci à vous tous pour ces précieux moments partagés.

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus sincères à mes amis, dont le soutien et les encouragements m'ont été d'une aide précieuse tout au long de cette aventure.

Lorenzo, je tiens à te remercier pour ton soutien moral inestimable. Tu as été présent lorsque j'en avais le plus besoin. Je te suis également très reconnaissante pour ton aide dans la dernière ligne droite de ce parcours (avec la complicité de notre petit **Arthur**).

Claire, je tiens à te remercier du fond du cœur pour ton soutien sans faille depuis notre rencontre au début de ta thèse. Tu as su me rassurer, m'encourager et me faire rire, rendant cette période bien plus agréable. Ta gentillesse et ton énergie positive ont fait toute la différence, et je suis profondément reconnaissante de t'avoir eue à mes côtés.

Tennessee, Mathilde et Ilyes, je tiens à vous exprimer mes plus sincères remerciements. Votre soutien indéfectible et votre amitié authentique ont été des piliers tout au long de cette aventure. Les moments de joie, de rires et de complicité que nous avons partagés ont rendu cette expérience plus douce. Merci d'avoir toujours été là pour me motiver, m'encourager et me rappeler l'importance de l'amitié. Je suis profondément reconnaissante de vous avoir à mes côtés.

Je souhaite également exprimer ma profonde gratitude à ma **famille** et mes **amis** que je n'ai pas cités, qui ont toujours été là pour me soutenir durant cette aventure. Votre présence, vos conseils et vos encouragements ont été essentiels pour moi.

Je remercie tout particulièrement **Yassine et Alya**, qui ont été mes soutiens les plus précieux. Votre amour et votre compréhension m'ont donné la force nécessaire pour surmonter les défis. Merci d'avoir toujours été là pour m'encourager et me réconforter. Votre présence a été une source inestimable de sérénité et de motivation, et je n'aurais pas pu arriver jusqu'ici sans vous.

Je vais conclure mes remerciements ici, car ils ont déjà été assez longs. Je m'excuse sincèrement pour tous ceux que j'ai pu oublier. Je souhaite également bon courage à tous ceux qui vont lire ce manuscrit.

SOMMAIRE

Introduction	1
Références de l'introduction	6
Chapitre 1 : Incorporation d'U(IV) : du précurseur rhabdophane à la monazite-chérolite	9
I. Etat de l'art	11
1. Les orthophosphates de terre rare	11
2. La monazite	12
A. Description structurale	13
B. Flexibilité structurale	13
C. Différentes voies de synthèse de la monazite	15
a. Synthèse par voie sèche	15
b. Préparation par voie humide	16
i. Méthodes de synthèse par co-précipitation	17
ii. Méthode de synthèse par voie sol-gel	17
iii. Synthèse par voie hydrothermale	17
o Synthèse du précurseur de la monazite-chérolite : le rhabdophane	18
o Conversion thermique des rhabdophanes en solutions solides	19
II. Matériels et méthodes	21
1. Détermination de la composition élémentaire en solution	21
2. Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)	21
A. DRX sur poudre en utilisant le Bruker D8 Advance	21
B. DRX synchrotron	22
3. Microscopie à balayage électronique (MEB)	22
4. ATD/ATG	22
5. Spectroscopies vibrationnelles	23
A. Spectroscopie Infrarouge	23
B. Spectroscopie Raman	23
6. HERFD-XANES	23
7. Démarche expérimentale et protocole de synthèse	24
III. Résultats expérimentaux	26
1. Préparation des précurseurs de type rhabdophane	26
A. Rendements de précipitation	26
B. Caractérisation des précurseurs de type rhabdophane	27
a. Détermination de la composition moyenne	27
b. Analyse structurale par DRX	28
c. Observations morphologiques par MEB	29
2. Etude de la conversion thermique du précurseur rhabdophane en monazite-chérolite	30
A. Influence de l'atmosphère de conversion sur les principales propriétés chimiques des solutions solides U-monazite-chérolite.	30
a. Impact de la nature de l'atmosphère sur les températures de déshydrations et de changement de phase	30
b. Impact de la nature de l'atmosphère sur les paramètres de maille	34
c. Impact de la nature de l'atmosphère sur la morphologie	38
d. Impact de la nature de l'atmosphère sur la spéciation de l'uranium	38
B. Etude du mécanisme de conversion par DRX	46
a. Analyse DRX ex-situ	46

b. Analyses par DRX in-situ	50
c. Coefficient d'expansion thermique	55
Bilan du Chapitre 1	58
Références du Chapitre 1	60
Chapitre 2 : Aptitude au frittage des U-monazites-chéralites	65
I. Etat de l'art	67
1. Définition du frittage et des principaux paramètres d'intérêts	67
A. Processus de frittage et mécanismes	67
B. Définition des paramètres d'intérêts	69
a. La surface spécifique	69
b. La densité relative	70
c. La porosité	70
d. La taille des grains	71
2. Etude du comportement au frittage des composés de structure monazitique	72
A. Les monazite LnPO_4	73
B. Les monazites : $\text{LnLn}'\text{PO}_4$	74
C. Les solutions solides de monazite-chéralite	75
II. Matériels et méthodes	77
1. Réactivité des poudres	77
2. Mise en forme des pastilles	77
3. Etude dilatométrique	77
4. Polissage des échantillons frittés	78
5. Microscopie électronique à balayage et traitement d'image	78
6. Démarche expérimentale et protocole de frittage	79
III. Résultats expérimentaux sur le frittage	80
1. Réactivité des poudres	80
2. Etude dilatométrique	81
3. Propriétés microstructurales des pastilles frittées	84
A. Densité relative	84
B. Observations microstructurales par MEB	86
C. Cartographies élémentaires	88
D. Distribution de la taille des grains	91
4. Trajectoire de frittage	95
Bilan chapitre 2	97
Références du chapitre 2	99
Chapitre 3 : Durabilité chimique des u-monazites-chéralites	101
I. Etat de l'art	103
1. La dissolution de matériaux céramiques	103
A. Évolution caractéristique des relâchements élémentaires issus d'un matériau céramique à faible solubilité	103
B. Définition des principaux paramètres d'intérêt	105
a. La perte de masse normalisée	105

b. Vitesse de dissolution normalisée	105
c. Energie d'activation	106
d. Equilibre de solubilité et produit de solubilité associé	106
2. Durabilité chimique des céramiques de structure monazitique	108
A. Les monazite LnPO_4	108
B. Les monazites : $\text{LnLn}'\text{PO}_4$	109
C. Les solutions solides de monazite-chéralite	109
3. Solubilité des phases néoformées	110
II. Matériel et méthodes	112
1. Techniques de caractérisation	112
A. Caractérisation des solides	112
B. Mesure de pH et de potentiel rédox	112
2. Protocole expérimental	113
A. Étape de pré-lixiviation pour les composés convertis sous air	113
B. Protocole de dissolution	114
3. Détermination des concentrations des espèces intervenant dans l'équilibre de dissolution	115
III. Résultats expérimentaux	116
1. Etape de pré-lixiviation	116
2. Partie cinétique : détermination des vitesses de dissolution normalisées	118
A. Dissolution des composés U-monazites-chéralites convertis sous air	118
a. Congruence de la dissolution	118
b. Influence du milieu sur la vitesse de dissolution normalisée	124
c. Influence de la température sur la vitesse de dissolution normalisée	126
B. Dissolution des solides de U-monazites-chéralites convertis sous argon	131
3. Partie thermodynamique : analyse des phénomènes de saturation	133
A. Caractérisation des résidus de dissolution	136
B. Solubilité de la phase U-monazite-chéralite	139
C. Formation d'une couche passivante	145
Bilan Chapitre 3	148
Références du chapitre 3	151
Chapitre 4 : Incorporation simultanée de Th et d'U(iv) dans la monazite-chéralite	155
Introduction	157
I. Préparation et caractérisation des rhabdophanes	158
A. Synthèse des précurseurs U-Th-rhabdophane	158
B. Caractérisation des poudres obtenues lors de la synthèse des précurseurs incorporant de l'uranium et du thorium	159
a. Détermination de la composition moyenne	159
b. Analyse structurale par DRX	160
c. Observations morphologiques par MEB	161
II. Conversion thermique des U-Th-rhabdophanes en U-Th-monazites-chéralites	163
A. Détermination des températures de déshydratations et de changement de phase	163
B. Etude du mécanisme de conversion par DRX <i>in-situ</i>	165
C. Caractérisation des solutions solide U-Th-monazite-chéralite	169

a. Impact de l'incorporation simultanée d'uranium et de thorium sur la structure cristalline et les paramètres de maille associés _____	169
b. Impact de l'incorporation simultanée d'uranium et de thorium sur la morphologie des solutions solides _____	171
c. Détermination de la spéciation de l'uranium dans les solutions solides incorporant simultanément l'uranium et le thorium _____	172
III. Aptitude au frittage des U-Th-monazites-chéralites _____	176
1. Etude dilatométrique _____	176
2. Propriétés microstructurales des pastilles frittées _____	177
A. Densité relative _____	177
B. Observations microstructurales par MEB _____	179
C. Distribution granulométrique _____	181
3. Trajectoire de frittage _____	183
IV. Etude de la durabilité chimique _____	185
A. Pré-lixiviation des solutions solides _____	185
B. Détermination des vitesses de dissolution _____	185
C. Caractérisation des résidus de dissolution _____	189
Bilan du Chapitre 4 _____	193
Références du chapitre 4 _____	196
Conclusions et Perspectives _____	197
Références des Conclusions et Perspectives _____	205
Annexes _____	206

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Représentation des rayons ioniques effectifs [2] (en coordinence 6) des ions Ln^{3+} et Y^{3+} en fonction du nombre d'électrons dans la couche 4f.	11
Figure 2 : Schéma représentatif de l'abondance naturelle de la monazite et du xénotime en fonction du cation incorporé [3].	12
Figure 3 : Représentation du polyèdre de coordination de l'ion terre rare dans la structure monazitique (❶) et de la structure de la monazite selon l'axe c (❷) [13]. Les pentagones verts correspondent aux oxygènes directement liés à l'ion lanthanide, tandis que les tétraèdres bleus représentent les groupements phosphates.	13
Figure 4 : Protocole de synthèse des monazites par voie solide [3].	16
Figure 5 : Protocole de synthèse de rhabdophane hydraté incorporant du thorium, de formule $\text{Ln}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4, n\text{H}_2\text{O}$ [56].	19
Figure 6 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre obtenus pour les précurseurs rhabdophane de formule $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{U}_x\text{PO}_4, n\text{H}_2\text{O}$, préparés par voie hydrothermale. Les pics de référence associées au rhabdophane $\text{SmPO}_4, 0,667 \text{ H}_2\text{O}$ [51] sont représentées par les barres verticales noires.	28
Figure 7 : Micrographies réalisées par MEBE des précurseurs de type rhabdophane préparés par voie hydrothermale ($\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{U}_x\text{PO}_4, n\text{H}_2\text{O}$).	29
Figure 8 : Analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles enregistrées lors de la conversion du rhabdophane $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4, n\text{H}_2\text{O}$ effectuée sous argon (❶) et sous air (❷).	31
Figure 9 : Variation de la température de transition de phase du rhabdophane à la solution solide de monazite-chérolite en fonction du rayon ionique moyen en coordinence 9. Les données pour les pôles purs de la monazite ont été extraites de Kijkowska et al. [60], Jonasson et Vance [58], les données pour la Th-monazite-chérolite ont été extraites de Qin et al. [67].	33
Figure 10 : Diffractogrammes des rayons X obtenus après conversion thermique de U-rhabdophane en monazite-chérolite à 1100 °C pendant 6 heures sous atmosphère inerte (❶) ou sous air (❷). Les pics de références associées à la phase monazite NdPO_4 [72] sont représentés par les barres verticales noires, tandis que les étoiles noires et blanches indiquent respectivement le dôme du support et les pics attribués à la phase secondaire (i.e. $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$).	35
Figure 11 : Résultat d'affinement par la méthode de Rietveld du diffractogramme RX des solutions solides de monazite-chérolite de formule $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ converties sous argon (❶) ou sous air (❷).	36
Figure 12 : Volumes de maille affinés pour les solutions solides de monazite-chérolite de formule $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{U}_x\text{PO}_4$ préparées sous argon (❶) ou sous air (❷). Les points rouges correspondent aux volumes de maille des pôles purs reportés dans la littérature [10,28,52,61,69,73–75]. La ligne continue correspond à la loi de Retger ajustée, tandis que la zone verte correspond à l'intervalle de confiance à 95 %.	37
Figure 13 : Micrographies réalisées par MEBE de échantillons de monazite-chérolite de formule $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ préparés par conversion de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4, n\text{H}_2\text{O}$ sous atmosphère d'argon (❶) ou sous air (❷).	38

- Figure 14 : Spectres Raman enregistrés sur le domaine 200-1200 cm^{-1} dans le cas des solutions solides de monazite-chérolite de formule $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{U}_x\text{PO}_4$ préparées par conversion thermique sous atmosphère d'argon ① ou sous air ② (a) et spectres d'absorption infrarouge correspondant, enregistrés sur le domaine 400-4000 cm^{-1} (b). 39
- Figure 15 : Spectre HERFD-XANES mesuré au seuil d'absorption M_4 de l'uranium pour l'échantillon $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ converti sous air. Les spectres de référence des phosphates de U(IV) et de U(VI) ont été enregistrés en utilisant respectivement $(\text{U}_2\text{O})_2(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. La ligne en pointillé correspond à l'ajustement du spectre obtenue pour $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ par combinaison linéaire des deux références. 43
- Figure 16 : Diagramme DRX sur synchrotron obtenu pour la monazite $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ convertie sous air à 1100 °C pendant 6 heures. Les barres verticales noires correspondent aux pics de références obtenus pour la monazite NdPO_4 [72] alors que les étoiles blanches correspondent aux pics supplémentaires observés à l'issue de l'expérience. 44
- Figure 17 : Diagrammes DRX sur synchrotron (①) et spectres HERFD-XANES mesurés au seuil d'absorption M_4 de l'uranium (②) obtenus pour la monazite $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ convertie sous air avant et à l'issue de l'étape de lavage. Sur le diffractogramme RX, les barres verticales noires et les étoiles blanches correspondent respectivement aux pics associés à la référence NdPO_4 [72] ainsi qu'aux pics caractéristiques de la phase secondaire. 45
- Figure 18 : Diffractogrammes des rayons X obtenus pour $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ obtenu après conversion thermique pendant 6 heures pour chaque couple température/atmosphère. Les étoiles noires et blanches indiquent respectivement les raies caractéristiques du dôme du support et celles attribuées à la phase secondaire $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$ 48
- Figure 19 : Volume de maille obtenu après affinements de Rietveld des diffractogrammes de la monazite-chérolite de formule $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ obtenus après conversion thermique sous argon (①) et sous air (②). Les cercles rouges mettent en évidence l'existence d'un mélange rhabdophane anhydre + monazite-chérolite. 50
- Figure 20 : Diffractogrammes des rayons X enregistrés en température in-situ obtenus lors de la calcination de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sous argon ① et sous air ②. Les structures cristallines sont représentées par différentes couleurs : verte pour le rhabdophane hydratée, turquoise pour le rhabdophane hémihydraté, bleu pour le rhabdophane anhydre, bordeaux pour un mélange de rhabdophane anhydre et de monazite-chérolite, et enfin rouge pour la monazite-chérolite. 51
- Figure 21 : Variation du volume de maille en fonction de la température d'enregistrement du diagramme RX, obtenus lors de l'analyse DRX in-situ de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sous argon ① et sous air ②. Le volume de chaque phase a été normalisé à trois motifs par maille de manière à pouvoir les comparer directement. 54
- Figure 22 : Variation des paramètres de maille (a, b et c) obtenue à l'issue des affinements Rietveld des diagrammes DRX in-situ réalisés sur la monazite-chérolite $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ traitée sous argon (①) ou sous air (②). Les données reportées en rouge correspondent aux paramètres de maille

où la conversion est incomplète. Elles n'ont donc pas été prises en compte pour le calcul des différents coefficients.....	56
Figure 23 : Représentation schématique des différentes étapes constitutives du frittage lors d'un traitement thermique isotherme(adapté de [1]).	68
Figure 24 : Schéma des différents mécanismes de diffusion intervenant lors de la première étape du frittage en phase solide d'un matériau(adapté de [1]).	69
Figure 25 : Schéma illustrant l'inclinaison de la pastille dans la chambre du microscope pour l'acquisition des images en mode BSE à différents angles de tilt.....	72
Figure 26 : Variation de la surface spécifique du rhabdophane $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\square$), et de la monazite-chérolite $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ ($\diamond$) en fonction de la température de calcination.....	80
Figure 27 : Courbe dilatométrique et dérivée associée, enregistrées pour une pastille de rhabdophane ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), frittée pendant 6 heures à 1200 °C sous air.	82
Figure 28 : Variation de la densité relative en fonction de la température (①) ou de la durée du palier isotherme (②) pour les U-monazites-chérolites ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$). Les données représentées par des symboles vides sont celles obtenues par Qin [20] lors du frittage de Th-monazite-chérolite ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$).....	85
Figure 29 : Micrographies réalisées en mode BSE, des pastilles polies de U-monazite-chérolite ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$), frittées sous air à différentes températures et pour différentes durées de palier isotherme.	87
Figure 30 : Cartographie obtenue par MEB-EDS, d'une pastille $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ frittée sous air pendant 6 heures à 1250 °C.	89
Figure 31 : Cartographie obtenue par MEB-EDS, d'une pastille $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ frittée sous air pendant 12 heures à 1250 °C. Les régions entourées en rose représentent les zones où la densité électronique est la plus importante.	89
Figure 32 : Série d'images MEB enregistrées en mode BSE à différents angles d'inclinaison, afin de permettre une variation de contraste entre les grains et permettre ainsi de les entourer automatiquement.	91
Figure 33 : Exemple d'images obtenues à l'issue de la segmentation semi-automatique (①) et après validation du traitement d'images (②). Les pores et les joints de grains sont représentés en rouge ou en blanc.....	92
Figure 34 : Distribution cumulative de la taille des grains obtenue pour les pastilles de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ à 1250 °C.	92
Figure 35 : Variation de la taille moyenne des grains en fonction de la température (①), ou de la durée du palier isotherme (②) obtenue pour les U-monazites-chérolites ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$). Les données représentées par des symboles vides ont été obtenues par Qin et al. [20] pour le frittage de Th-monazite-chérolite ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$).	94
Figure 36 : Trajectoire de frittage direct obtenue pour la U-monazite-chérolite de formule $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ à partir d'un précurseur de type rhabdophane. Les données représentées par des symboles vides sont celles obtenues par Qin [20] dans le cas d'un frittage direct de Th-monazite-chérolite ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$).	95

- Figure 37 : Représentation de l'évolution de la perte de masse normalisée $N_L(i)$ d'un élément i lors de la dissolution d'une matrice céramique dans un système fermé [2]. 104
- Figure 38 : Evolution des pertes de masse relative $\Delta m/m_0$ obtenues au cours de l'étape de pré-lixiviation à 29 °C (①), 43 °C (②), 63 °C (③) et 90 °C (④), dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ (◆) et HCl 0,1 mol.L⁻¹ (◇), de la solution solide $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ convertie sous air. Les valeurs de $\Delta m/m_0$ associées à Nd, à Ca, à U et à P sont respectivement représentées par des losanges gris (◆), rouges (◆), bleus (◆) et verts (◆). 116
- Figure 39 : Evolution des pertes de masses normalisées $N_L(i)$ obtenues lors de la dissolution de $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$ à 29 °C (①), 40 °C (②), 60 °C (③) et 90 °C (④) dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹. Les valeurs de $N_L(\text{Nd})$, de $N_L(\text{Ca})$, de $N_L(\text{U})$ et de $N_L(\text{P})$ sont respectivement représentées par des losanges gris (◆), rouges (◆), bleus (◆) et verts (◆). 119
- Figure 40 : Evolution des pertes de masses normalisées $N_L(i)$ obtenues lors de la dissolution de $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$ à 29 °C (①), 40 °C (②), 60 °C (③) et 90 °C (④) dans HCl 0,1 mol.L⁻¹. Les valeurs de $N_L(\text{Nd})$, de $N_L(\text{Ca})$, de $N_L(\text{U})$ et de $N_L(\text{P})$ sont respectivement représentées par des losanges gris (◆), rouges (◆), bleus (◆) et verts (◆). 120
- Figure 41 : Evolution des pertes de masses normalisées $N_L(i)$ obtenues lors de la dissolution de $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$ à 29 °C (①), 40 °C (②), 60 °C (③) et 90 °C (④) dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹. Les domaines jaunes permettent de visualiser les données sélectionnées pour déterminer les vitesses de dissolution normalisées $R_{L,0}(i)$. Les valeurs de $N_L(\text{Nd})$, de $N_L(\text{Ca})$, de $N_L(\text{U})$ et de $N_L(\text{P})$ sont respectivement représentées par des losanges gris (◆), rouges (◆), bleus (◆) et verts (◆). 121
- Figure 42 : Evolution des pertes de masses normalisées $N_L(i)$ obtenues lors de la dissolution de $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$ à 29 °C (①), 40 °C (②), 60 °C (③) et 90 °C (④) dans HCl 0,1 mol.L⁻¹. Les domaines jaunes permettent de visualiser les données sélectionnées pour déterminer les vitesses de dissolution normalisées $R_{L,0}(i)$. Les valeurs de $N_L(\text{Nd})$, de $N_L(\text{Ca})$, de $N_L(\text{U})$ et de $N_L(\text{P})$ sont respectivement représentées par des losanges gris (◆), rouges (◆), bleus (◆) et verts (◆). 122
- Figure 43 : Evolution des pertes de masses normalisées $N_L(i)$ obtenues lors de la dissolution de $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$ (traité sous air) dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ (◆) et HCl 0,1 mol.L⁻¹ (◇) à 29 °C (①), 43 °C (②), 63 °C (③) et 90 °C (④). Les valeurs de $N_L(\text{Nd})$, $N_L(\text{Ca})$, $N_L(\text{U})$ et $N_L(\text{P})$ sont respectivement représentées par des losanges gris (◆), rouges (◆), bleus (◆) et verts (◆). 124
- Figure 44 : Diagramme de Pourbaix (V/ESH) de l'uranium à 25 °C et 1 bar ($[\text{U}] = 10^{-6}$ mol.L⁻¹) [36]. Le rectangle rouge indique la région où les expériences de dissolution ont été menées sur la U-monazite-chérolite dans le cadre de cette étude. 125
- Figure 45 : Evolutions des pertes de masse normalisées $N_L(\text{Nd})$ (①), $N_L(\text{Ca})$ (②), $N_L(\text{U})$ (③) et $N_L(\text{P})$ (④), obtenues en régime cinétique, lors de la dissolution de $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$ dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ à différentes températures : $T = 29$ °C (◆), $T = 43$ °C (◆), $T = 63$ °C (◆) et $T = 90$ °C (◆). 127

- Figure 46 : Evolutions des pertes de masse normalisées N_L (Nd) (①), N_L (Ca) (②), N_L (U) (③) et N_L (P) (④), obtenues en régime cinétique, lors de la dissolution de $Nd_{0,82}Ca_{0,1}U_{0,08}PO_4$ dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ à différentes températures : $T = 29\text{ °C}$ (◆), $T = 43\text{ °C}$ (◆), $T = 63\text{ °C}$ (◆) et $T = 90\text{ °C}$ (◆)..... 128
- Figure 47 : Variation de $\ln(R_{L,0}(i))$ en fonction de l'inverse de la température, obtenue à partir des résultats acquis lors de la dissolution de $Nd_{0,82}Ca_{0,1}U_{0,08}PO_4$, dans HNO_3 (①) et HCl 0,1 mol.L⁻¹ (②). Les valeurs de $R_{L,0}$ (Nd), $R_{L,0}$ (Ca), $R_{L,0}$ (U) et $R_{L,0}$ (P) sont respectivement représentées par des losanges gris (◆), rouges (◆), bleus (◆) et verts (◆). La droite représentée correspond à la régression linéaire obtenue à partir de l'ensemble des données expérimentales. 129
- Figure 48 : Evolution des pertes de masses normalisées N_L (i) obtenues lors de la dissolution à 29 °C dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ (◆) et dans HCl 0,1 mol.L⁻¹ (◆) de $Nd_{0,8}Ca_{0,1}U_{0,1}PO_4$ converti sous argon. Les valeurs de N_L (Nd), de N_L (Ca), de N_L (U) et de N_L (P) sont respectivement représentées par des losanges gris (◆), rouges (◆), bleus (◆) et verts (◆)..... 131
- Figure 49 : Evolution des concentrations élémentaires mesurées lors de la dissolution de $Nd_{0,82}Ca_{0,1}U_{0,08}PO_4$ à 29 °C (①), à 43 °C (②), à 63 °C (③) et à 90 °C (④) dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹. Les valeurs de concentrations [Nd], [Ca], [U] et [P] sont respectivement représentées par des losanges gris (◆), rouges (◆), bleus (◆) et verts (◆) tandis que les zones jaunes mettent en évidence les données considérées pour mener l'étude thermodynamique. 133
- Figure 50 : Evolution des concentrations élémentaires mesurées lors de la dissolution de $Nd_{0,82}Ca_{0,1}U_{0,08}PO_4$ à 29 °C (①), à 43 °C (②), à 63 °C (③) et à 90 °C (④) dans HCl 0,1 mol.L⁻¹. Les valeurs de concentrations [Nd], [Ca], [U] et [P] sont respectivement représentées par des losanges gris (◆), rouges (◆), bleus (◆) et verts (◆) tandis que les zones jaunes mettent en évidence les données considérées pour mener l'étude thermodynamique. 134
- Figure 51 : Micrographies des résidus de dissolution de $Nd_{0,82}Ca_{0,1}U_{0,08}PO_4$ après 120 jours dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ et HCl 0,1 mol.L⁻¹ à 29 °C (①), à 43 °C (②), à 63 °C (③) et à 90 °C (④). 136
- Figure 52 : Diagrammes DRX sur synchrotron enregistrés pour le solide lavé et les résidus de dissolution, à 29 °C ou à 90 °C , des échantillons de U-monazites-chérolite $Nd_{0,82}Ca_{0,1}U_{0,08}PO_4$ après environ 120 jours dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ ou dans HCl 0,1 mol.L⁻¹. 137
- Figure 53 : Diagrammes de répartition des espèces à base de néodyme (①), de calcium (②) d'uranium (③) et de phosphore (④), issus des simulations PHREEQC [30], lors des expériences de dissolution menée en conditions de sous-saturation (dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ à 29 °C), pour $Nd_{0,82}Ca_{0,1}U_{0,08}PO_4$ à l'équilibre. 141
- Figure 54 : Evolutions des pertes de masses normalisées N_L (i) obtenues lors de la dissolution de $Nd_{0,82}Ca_{0,1}U_{0,08}PO_4$ à 29 °C (①), à 43 °C (②), à 63 °C (③) et à 90 °C (④) dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ (◆) et dans HCl 0,1 mol.L⁻¹ (◆) en fonction de la racine carrée du temps. Les valeurs de N_L (Nd), de N_L (Ca), de N_L (U) et de N_L (P) sont respectivement représentées par des losanges gris (◆), rouges (◆), bleus (◆) et verts (◆). 146
- Figure 55 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre obtenus pour les précurseurs de U-Th-rhabdophane de formule $Nd_{0,8}Ca_{0,1}U_{0,1-y}Th_yPO_4 \cdot nH_2O$, synthétisés par voie hydrothermale.

Les pics associés au rhabdophane $\text{SmPO}_4 \cdot 0,667 \text{H}_2\text{O}$ [3] sont représentés par les barres verticales noires.	160
Figure 56 : Micrographies réalisées par MEB (en mode SE), des précurseurs U-Th-rhabdophane de formule $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1-y}\text{Th}_y\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, synthétisés par voie hydrothermale.	162
Figure 57 : Courbes d'ATG/ATD enregistrées lors de la conversion du rhabdophane $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ effectuée sous air.	163
Figure 58 : Variation de la température de transition de phase des rhabdophanes de formule $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1-y}\text{Th}_y\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en monazite-chérolite en fonction de la fraction molaire en Th.	165
Figure 59 : Diffractogrammes des rayons X in-situ obtenus lors de la conversion du précurseur rhabdophane de formule $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sous air . Les structures cristallines sont représentées par différentes couleurs : vert pour le rhabdophane hydraté, turquoise pour le rhabdophane hémihydraté, bleu pour le rhabdophane anhydre, bordeaux pour un mélange de rhabdophane anhydre et de monazite-chérolite, et enfin rouge pour la monazite-chérolite.	166
Figure 60 : Variation du volume de maille de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en fonction de la température. Le volume de chaque phase a été normalisé à trois motifs par maille de manière à pouvoir les comparer directement.	168
Figure 61 : Diffractogrammes des rayons X obtenus après conversion thermique de U-Th-rhabdophane en U-Th-monazite-chérolite à 1100 °C pendant 6 h sous air. Les pics de références associées à la monazite NdPO_4 [6] sont représentés par les barres verticales noires, tandis que l'étoile noire indique un pic appartenant au dôme du support.	169
Figure 62 : Variation du volume de maille affiné des solutions solides de monazite-chérolite $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1-y}\text{Th}_y\text{PO}_4$ préparées sous air à 1100 °C en fonction du rayon ionique moyen calculé à l'aide de l'équation (46) et des rayons ioniques effectifs reportés par Shannon [4].	170
Figure 63 : Micrographies obtenues par MEBE des monazites-chérolites de formule $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1-y}\text{Th}_y\text{PO}_4$ préparées par conversion du précurseur rhabdophane sous air pendant 6 h à 1100 °C.	171
Figure 64 : Spectres HERFD-XANES mesurés au seuil d'absorbance M_4 de l'uranium pour l'échantillon $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$ converti sous air. Les spectres de référence des phosphates d'uranium (IV) et d'uranium (VI) ont été obtenus en utilisant respectivement $(\text{U}_2\text{O})(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. La ligne en pointillé correspond à l'ajustement du spectre $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ par combinaison linéaire des deux références.	173
Figure 65 : Diagramme DRX sur synchrotron obtenu pour les monazites-chérolites $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1-y}\text{Th}_y\text{PO}_4$ ($y = 0$ et $0,05$) converties sous air à 1100 °C pendant 6 heures. Les barres verticales noires correspondent aux pics de références obtenus pour la monazite NdPO_4 [6], alors que les étoiles blanches correspondent aux pics supplémentaires observés lors de l'expérience. ..	174
Figure 66 : Volumes de maille affinis des solutions solides de monazite-chérolite de formule $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1-y}\text{Th}_y\text{PO}_4$ préparées sous air à 1100 °C en fonction du rayon ionique moyen calculé à l'aide de l'équation (46) et des rayons ioniques effectifs rapportés par Shannon [4].	175
Figure 67 : Courbes dilatométriques et courbes dérivées associées enregistrées pour des pastilles de rhabdophane de formule $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1-y}\text{Th}_y\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, frittées pendant 6 heures à 1200 °C sous air.	176

Figure 68 : Variation de la densité en fonction de la température (①) et de la durée de palier isotherme (②) pour les U-Th-monazite-chérolite ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$).	178
Figure 69 : Micrographies obtenues par MEB en mode BSE, des pastilles polies de U-Th-monazite-chérolite ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$) converties sous air à différentes températures et pour différentes durées de palier isotherme.	180
Figure 70 : Variation de la taille des grains en fonction de la température (①) ou de la durée du palier isotherme (②) pour les U-Th-monazite-chérolite ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$).	182
Figure 71 : Trajectoire de frittage direct obtenue pour la U-Th-monazite-chérolite, $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$ à partir d'un précurseur de type rhabdophane. Les données représentées par des symboles vides représentent les valeurs obtenues pour la U-monazite-chérolite ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$, présentée dans le chapitre 2).	183
Figure 72 : Evolution des pertes de masses normalisées $N_L(i)$ obtenues lors de la dissolution de $\text{Nd}_{0,81}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,04}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$ à 29 °C (①), à 40 °C (②), à 60 °C (③) et à 90 °C (④) dans HNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ (◆) et dans HCl 0,1 mol.L ⁻¹ (◇).	186
Figure 73 : Evolutions, en fonction de la racine carrée du temps, des pertes de masses normalisées $N_L(i)$ obtenues lors de la dissolution de $\text{Nd}_{0,81}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,04}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$ dans HNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ (◆) et dans HCl 0,1 mol.L ⁻¹ (◇), à 29 °C (①), à 43 °C (②), à 63 °C (③) ou à 90 °C (④)	188
Figure 74 : Diagrammes DRX sur synchrotron enregistrés pour le solide prélixivié avant dissolution et pour les résidus de dissolution des échantillons de U-Th-monazites-chérolites $\text{Nd}_{0,81}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,04}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$ après environ 30 jours dans HNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ ou dans HCl 0,1 mol.L ⁻¹ , à 29°C ou à 90°C.	189
Figure 75 : Schéma récapitulatif des différents composés obtenus à l'issue de la préparation des U-monazite-chérolite par précipitation hydrothermale des précurseurs rhabdophane, suivi d'un traitement thermique sous argon ou sous air.	200

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Rendements de précipitation moyens obtenus lors des synthèses de U-rhabdophane de formule $Nd_{1-2x}Ca_xU_xPO_4$, nH_2O préparés par voie hydrothermale.....	26
Tableau 2 : Composition chimique d'échantillons de type rhabdophane de formule $Nd_{1-2x}Ca_xU_xPO_4$, nH_2O , préparés par voie hydrothermale à 110°C pendant 4 jours.	27
Tableau 3 : Paramètres de maille extraits du fichier .cif après affinement de Rietveld de la structure des échantillons de type rhabdophane de formule $Nd_{1-2x}Ca_xU_xPO_4$, nH_2O	29
Tableau 4 : Températures de déshydratation et de transition obtenues à partir des expériences d'ATD et d'ATG pour les échantillons de $Nd_{1-2x}Ca_xU_xPO_4 \cdot nH_2O$ traités sous Ar (①) ou sous air (②).	32
Tableau 5 : Paramètres de maille extraits du fichier .cif à l'issue de l'affinement par la méthode de Rietveld de la structure des solutions solides de monazite-chérolite de formule $Nd_{1-2x}Ca_xU_xPO_4$ converties sous argon (①) ou sous air (②).	36
Tableau 6 : Position des bandes de vibration relevées sur les spectres infrarouges et Raman enregistrés pour les solutions solides de monazite-chérolite de formule $Nd_{1-2x}Ca_xU_xPO_4$, préparées par conversion thermique de U-rhabdophane sous argon ① ou sous air ②. Les données de la littérature reportées pour $GdPO_4$, nH_2O sont indiquées comme référence [77].	41
Tableau 7 : Détails des différents couple température/atmosphère considérés pour l'étude DRX en température ex-situ.	47
Tableau 8 : Volumes de maille déterminés à partir des paramètres de maille extraits du fichier .cif obtenu suite à l'affinement de Rietveld de la structure des échantillons monazite-chérolite de formule $Nd_{0,8}Ca_{0,1}U_{0,1}PO_4$ pour chaque couple température/atmosphère.	49
Tableau 9 : Paramètres de maille extraits du fichier .cif à l'issue de l'affinement par la méthode Rietveld des diagrammes RX des échantillons de rhabdophane de formule $Nd_{0,8}Ca_{0,1}U_{0,1}PO_4$, nH_2O analysés par DRX in-situ sous argon ① ou sous air ②.	53
Tableau 10 : Structure cristalline relevée en fonction de la température de calcination de l'échantillon au cours de l'analyse DRX in-situ [57].	54
Tableau 11 : Coefficients d'expansion thermique relatifs aux paramètres de maille a , b et c issus des expériences DRX en température in-situ.	56
Tableau 12 : Paramètres de maille a , b et c recalculés à l'aide de la formule (12), pour les données obtenues lors de l'analyse DRX in-situ sous air du composé $Nd_{0,8}Ca_{0,1}U_{0,1}PO_4$, nH_2O	57
Tableau 13 : Densités et porosités obtenues par mesures géométriques et pycnométriques des pastilles de monazite-chérolite de formule $Nd_{0,8}Ca_{0,1}U_{0,1}PO_4$ frittées sous air.	84
Tableau 14 : Pourcentages massiques des éléments présents dans les deux phases, mesurés par MEB-EDS, pour la pastille $Nd_{0,8}Ca_{0,1}U_{0,1}PO_4$ frittée sous air à 1250 °C pendant 12 heures.	90
Tableau 15 : Taille moyenne des grains, D_{50} et D_{95} des pastilles de monazite-chérolite de formule $Nd_{0,8}Ca_{0,1}U_{0,1}PO_4$ frittées sous air.	93
Tableau 16 : Vitesses de dissolution normalisées obtenues lors de la dissolution de $Nd_{0,82}Ca_{0,1}U_{0,08}PO_4$ dans HNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ et dans HCl 0,1 mol.L ⁻¹	122
Tableau 17 : Energies d'activation apparentes (E_a), reportées dans la littérature pour plusieurs monazites et monazites-chérolites.	130

Tableau 18 : Concentrations élémentaires moyennes obtenues à l'équilibre thermodynamique à l'issue des expériences de dissolution de $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$	135
Tableau 19 : Paramètres de maille extraits du fichier .cif obtenus à l'issue de l'affinement par la méthode de Rietveld des diffractogrammes RX du solide initial et des résidus recueillis à l'issue de la dissolution de $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$ dans HNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ et dans HCl 0,1 mol.L ⁻¹	138
Tableau 20 : Valeurs des indices de saturation, obtenues par simulation à l'aide du logiciel PHREEQC [30] des principales phases d'intérêts lors de la dissolution de $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$ dans HNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ et dans HCl 0,1 mol.L ⁻¹	139
Tableau 21 : Valeurs des constantes A, B, C, D, E et F utilisées pour le calcul des masses volumiques de HNO_3 et HCl en fonction de la température de la solution de lixiviation. Les valeurs de ces constantes sont appropriées pour des concentrations maximales de 0,5 g.L ⁻¹ pour HNO_3 et 0,36 g.L ⁻¹ pour HCl	142
Tableau 22 : Valeurs des masses volumiques de HNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ et de HCl 0,1 mol.L ⁻¹ considérées pour les différentes températures de dissolution.....	143
Tableau 23 : Valeurs des pH et des molalités calculées pour les espèces d'intérêt obtenues à l'équilibre thermodynamique lors des tests de dissolution de $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$ dans HNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ et dans HCl 0,1 mol.L ⁻¹	144
Tableau 24 : Valeurs de pH et activités calculées pour les espèces d'intérêt obtenues à l'équilibre thermodynamique lors des tests de dissolution de $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$ dans HNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ et dans HCl 0,1 mol.L ⁻¹	144
Tableau 25 : Produits de solubilité et constantes de solubilité standard calculées à l'équilibre thermodynamique lors des tests de dissolution de $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$ dans HNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ et dans HCl 0,1 mol.L ⁻¹ à différentes températures.....	145
Tableau 26 : Composition chimique d'échantillons de type U-Th-rhabdophane de formule $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1-y}\text{Th}_y\text{PO}_4, n\text{H}_2\text{O}$, synthétisés par voie hydrothermale à 110°C pendant 4 jours.	159
Tableau 27 : Paramètres de maille extraits du fichier .cif après affinement par la méthode Rietveld de la structure des échantillons U-Th-rhabdophanes de formule $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1-y}\text{Th}_y\text{PO}_4, n\text{H}_2\text{O}$	161
Tableau 28 : Températures de déshydratation et de transition obtenues à partir d'expériences ATD/ATG pour des solutions solides de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1-y}\text{Th}_y\text{PO}_4, n\text{H}_2\text{O}$ chauffées sous air.....	164
Tableau 29 : Paramètres de maille extraits du fichier .cif après affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes DRX in-situ sous air du composé $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	167
Tableau 30 : Paramètres de maille extraits du fichier .cif après affinement par la méthode Rietveld de la structure des solutions solides de U-Th-monazite-chérolite $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1-y}\text{Th}_y\text{PO}_4$ converties sous air.	170
Tableau 31 : Densités et porosités obtenues à l'issue des mesures géométriques et pycnométriques des pastilles de monazite-chérolite de formule $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$ frittées sous air à différentes températures et pour différentes durées de palier isotherme.	177
Tableau 32 : Taille des grains des pastilles de monazite-chérolite de formule $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$ frittées sous air, obtenues à l'aide de la méthode SEraMic [14].....	181
Tableau 33 : Vitesses de dissolution normalisées ($R_{L,0}$ et $R_{L,t}$) obtenues lors de la dissolution de $\text{Nd}_{0,81}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,04}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$ dans HNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ et dans HCl 0,1 mol.L ⁻¹ pour les 4 températures étudiées.....	187

Tableau 34 : Paramètres de maille extraits du fichier .cif obtenus à l'issue de l'affinement par la méthode de Rietveld des diffractogrammes RX du solide initial et des résidus recueillis à l'issue de la dissolution de $\text{Nd}_{0,81}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,04}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$ dans HNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ et dans HCl 0,1 mol.L ⁻¹	190
Tableau 35 : Concentrations élémentaires moyennes retenues pour les simulations menées à l'aide du logiciel PHREEQC à l'issue des expériences de dissolution de $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,04}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$	191
Tableau 36 : Valeurs des indices de saturation obtenues par simulation à l'aide du logiciel PHREEQC [15] des principales phases d'intérêts lors de la dissolution de $\text{Nd}_{0,81}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,04}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$ dans HNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ et dans HCl 0,1 mol.L ⁻¹	191

INTRODUCTION

L'énergie nucléaire occupe une place prépondérante dans le paysage énergétique français, représentant à la fois une source d'électricité fiable et à faible émission de dioxyde de carbone. Avec ses 56 réacteurs en exploitation, le parc nucléaire français fournit près de 70 % de l'électricité du pays, faisant de la France l'un des principaux producteurs mondiaux d'énergie nucléaire [1]. Cependant, cette contribution significative à la production d'électricité s'accompagne d'un enjeu majeur : la gestion et le stockage des déchets radioactifs.

Consciente de son devoir envers les générations futures, la France a entrepris des démarches ambitieuses pour développer des solutions de stockage à long terme. La législation française, initiée par la loi « Bataille » de 1991, a établi le stockage en couche géologique profonde comme la solution de référence pour les déchets de haute activité. Dans cette optique, le stockage en formation géologique profonde implique l'enfouissement des déchets de haute activité à vie-longue dans des alvéoles spécialement conçues au sein d'un environnement géologiquement stable [2,3]. Le concept multi-barrières développé pour le stockage de ce type de déchets permettra de prévenir la dispersion des radionucléides dans la biosphère [4–6]. En effet, le rôle principal de ces barrières est de restreindre et de retarder la migration potentielle des radionucléides libérés vers l'homme et son environnement, afin de bénéficier de leur décroissance sur une période aussi longue que possible [7].

Au cœur de ce dispositif, la matrice de confinement constitue la première barrière contre la libération des radionucléides dans l'environnement. Il est alors essentiel que les matrices de confinement sélectionnées présentent une flexibilité chimique adéquate afin de pouvoir intégrer efficacement différents radioéléments dans leur structure. De plus, elles doivent démontrer une excellente durabilité chimique ainsi qu'une grande capacité à résister à l'auto-irradiation afin de maintenir leurs propriétés de confinement initiales sur le long terme.

En France, le premier niveau de protection de ce concept repose sur l'utilisation d'une matrice vitreuse borosilicatée de type R7T7, considérée comme « universelle » puisqu'elle autorise l'incorporation de nombreux produits de fission et d'activation ainsi que des actinides mineurs. Cependant, dans le but d'optimiser la gestion des déchets nucléaires et éventuellement améliorer le traitement du combustible usagé, un conditionnement spécifique de certains radionucléides à vie longue a également été envisagé, au sein de matrices de confinement spécifiques depuis plusieurs décennies.

Les groupes de recherche se sont alors concentrés sur la conception de matériaux céramiques pour un conditionnement spécifique et efficace des actinides [8,9]. Quatre matrices céramiques ont alors été sélectionnées : les britholites $\text{Ca}_9\text{An}_{1-x}^{\text{III}}\text{An}_x^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$ [10–12], les solutions solides de monazite-chéralite $\text{Ln}_{1-x-2y}\text{An}_x^{\text{III}}\text{Ca}_y\text{An}_y^{\text{IV}}\text{PO}_4$ [13–20], le phosphate-diphosphate de thorium (β -PDT) et les solutions solides associées $\beta\text{-Th}_{4-x}\text{An}_x^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ [12,21–24] ainsi que les zirconolites $(\text{Ca}_{1-x}\text{An}_x^{\text{III}})(\text{Zr}_{1-y}\text{An}_y^{\text{IV}})\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_7$ [8,25]. La recherche sur ces matériaux céramiques s'est

également développée dans d'autres pays que la France, tels que les Pays-Bas, l'Allemagne, la Russie, les États-Unis, le Royaume-Uni et le Japon. Ces études portent bien évidemment sur le stockage des actinides mineurs mais également sur celui du plutonium issu du démantèlement d'armes nucléaires.

Dans le cadre de ce travail de thèse, les recherches ont été focalisées sur les matrices de type monazitique. En effet, la monazite LnPO_4 et ses dérivés sont étudiés depuis plusieurs décennies pour le conditionnement spécifique des actinides mineurs (Am, Cm, Np) et du plutonium [26–29]. En raison de sa flexibilité chimique, la structure de type monazite peut accueillir des éléments actinides sous des états d'oxydation trivalent et tétravalent, soit par substitution directe de Ln^{3+} , soit par substitution couplée de 2 Ln^{3+} par Ca^{2+} et An^{4+} [30]. La substitution couplée conduit à la formation de solutions solides $\text{Ln}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{An}_x\text{PO}_4$. Ce mécanisme est le plus documenté dans la littérature et permet une substitution complète du calcium, entraînant la formation de $\text{Ca}_{0,5}\text{An}_{0,5}\text{PO}_4$ ($\text{An} = \text{Th}, \text{U}, \text{Np}$) [8,13,15,16,31]. Par ailleurs, les recherches portant sur le frittage des monazites [9,13,32–36] démontrent que ce matériau réagit favorablement au processus de frittage, qui représente une caractéristique essentielle pour une matrice de confinement. En densifiant le matériau, le frittage renforce sa résistance mécanique, chimique et thermique, limitant ainsi la migration des radionucléides.

Alors que l'incorporation d'actinides trivalents est aisée par des voies humides et sèches, l'incorporation d'actinides tétravalents se limite généralement aux méthodes par voie sèche, en raison des difficultés persistantes dans les processus de précipitation simultanée d'éléments tri- et tétravalents. Néanmoins, les méthodes de synthèse par voie humide peuvent améliorer l'homogénéité chimique et la frittabilité des poudres de départ, ce qui pourrait ainsi renforcer leur durabilité chimique lors de leur stockage en formation géologique profonde. En s'appuyant sur les recherches de Du Fou de Kerdaniel [37], Gausse [38–40] et Qin [41–45], ce travail de thèse se concentre sur l'incorporation d'actinides tétravalents (U et Th) au sein de matrices céramiques de type monazite-chérolite en utilisant une synthèse par voie humide. L'uranium, considéré comme une matière valorisable et recyclée, ne fait pas partie des éléments cibles. Son utilisation dans cette étude vise à simuler le neptunium, qui contribue significativement à la radiotoxicité du combustible irradié. La phase $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{U}_x^{IV}\text{PO}_4$ pourrait ainsi être envisagée comme un simulant potentiel de la phase $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Np}_x^{IV}\text{PO}_4$. Cependant, l'incorporation de l'uranium au sein des solutions solides monazite-chérolite pose certains défis. En effet, contrairement au thorium, qui ne présente qu'un seul degré d'oxydation stable, l'uranium, tout comme le neptunium et le plutonium, présente plusieurs états d'oxydation stabilisés. Cette chimie redox peut entraîner la formation de nouvelles phases, affectant ainsi la stabilité thermodynamique et/ou la durabilité chimique des matrices hôtes.

Dans le premier chapitre, les précurseurs de type rhabdophane de formule $\text{Ln}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{U}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ seront synthétisés par voie humide, en adaptant le protocole de synthèse proposé par Qin [42] pour les Th-rhabdophanes. Après préparation et

caractérisation des précurseurs de U-rhabdophane, leur conversion thermique en solutions solides de monazite-chérolite sera étudiée sous deux atmosphères différentes (argon et air). Enfin, ce chapitre se clôturera par la caractérisation des matériaux obtenus à l'issue d'un traitement thermique des U-rhabdophanes sous deux atmosphères distinctes, en utilisant un large éventail de techniques analytiques.

Le deuxième Chapitre sera dédié à l'étude du processus de frittage des U-monazites-chérolites ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$) sous air. Une analyse dilatométrique initiale sera réalisée pour déterminer les paramètres optimaux de frittage. Les résultats obtenus en termes de densité relative et de taille moyenne de grains après frittage seront utilisés pour élaborer une carte de frittage.

Le troisième chapitre portera sur l'étude de la durabilité chimique des solutions solides de monazite-chérolite contenant de l'uranium, à travers une analyse multiparamétrique de la dissolution. À cette fin, des expériences de dissolution ont été menées dans différents milieux et à différentes températures. Dans le cadre de l'approche cinétique, l'impact du milieu et de la température sur la dissolution sera évalué. En revanche, dans le cadre de l'approche thermodynamique, des hypothèses seront formulées, puis examinées pour décrire l'existence de potentiels phénomènes de saturation lors de la dissolution des U-monazites-chérolites.

Le quatrième chapitre traitera de la synthèse de rhabdophanes incorporant à la fois de l'uranium et du thorium ($\text{Nd}_{1-x-y-z}\text{Ca}_x\text{U}_y\text{Th}_z\text{PO}_4, n\text{H}_2\text{O}$), en adaptant le protocole développé pour les échantillons à base d'uranium (IV). Dans un premier temps, la conversion thermique de ces précurseurs en U-Th-monazites-chérolites sera étudiée. Par la suite, l'étude du frittage et de la durabilité chimique des U-Th-monazites-chérolites sera menée afin d'évaluer l'effet de l'incorporation simultanée d'uranium et de thorium sur les solutions solides de monazite-chérolite.

Références de l'introduction

- [1] Le réseau de transport d'électricité, Bilan Electrique 2019, (2020).
- [2] OECD, N.E. Agency, Geological Disposal of Radioactive Waste, 1999.
- [3] J. S. Kim, S. K. Kwon, M. Sanchez, G. C. Cho, Geological storage of high level nuclear waste, *KSCE Journal of Civil Engineering*, 15 (2011) 721–737.
- [4] Nuclear Safety Guidelines Radioactive Waste Geological Disposal Facility, 2020.
- [5] Loi n° 2016-1015 du 25 Juillet 2016 précisant les modalités de création d'une installation de stockage réversible en couche géologique profonde des déchets radioactifs de haute et moyenne activité à vie longue, 2016.
- [6] Inventaire national des matières et déchets radioactifs, ANDRA, 2018.
- [7] P. Rigny, B. Bonin, J. M. Gras, Les déchets nucléaires et leur gestion, (2010).
- [8] N. Dacheux, N. Clavier, A. C. Robisson, O. Terra, F. Audubert, J. É. Lartigue, C. Guy, Immobilisation of actinides in phosphate matrices, *Comptes Rendus Chimie*, 7 (2004) 1141–1152.
- [9] O. Terra, N. Dacheux, F. Audubert, R. Podor, Immobilization of tetravalent actinides in phosphate ceramics, *Journal of Nuclear Materials*, 352 (2006) 224–232.
- [10] J. M. Montel, Minerals and design of new waste forms for conditioning nuclear waste, *Comptes Rendus Geoscience*, 343 (2011) 230–236.
- [11] L. Boyer, B. Piriou, J. Carpena, J. L. Lacout, Study of sites occupation and chemical environment of Eu^{3+} in phosphate-silicates oxyapatites by luminescence, *Journal of Alloys and Compounds*, 311 (2000) 143–152.
- [12] O. Terra, Incorporation d'actinides tétravalents dans trois matrices phosphatées: britholite, monazite/brabantite et Phosphate-Diphosphate de Thorium (Bêta-PDT), Thèse de l'Université Paris XI, 2005.
- [13] D. Bregiroux, O. Terra, F. Audubert, N. Dacheux, V. Serin, R. Podor, D. Bernache-Assollant, Solid-State Synthesis of Monazite-type Compounds Containing Tetravalent Elements, *Inorganic Chemistry*, 46 (2007) 10372–10382.
- [14] R. Podor, Synthèse et caractérisation des monazites uranifères et thorifères, Thèse de l'Université de Lorraine, 1994.
- [15] A. Tabuteau, M. Pagès, J. Livet, C. Musikas, Monazite-like phases containing transuranium elements (neptunium and plutonium), *Journal of Materials Science Letters*, 7 (1988) 1315–1317.
- [16] P. E. Raison, R. Jardin, D. Bouëxière, R. J. M. Konings, T. Geisler, C.C. Pavel, J. Rebizant, K. Popa, Structural investigation of the synthetic $\text{CaAn}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{An} = \text{Th}$ and Np) cheralite-like phosphates, *Physics and Chemistry of Minerals*, 35 (2008) 603–609.
- [17] J. G. Pepin, E. R. Vance, Crystal data for rare earth orthophosphates of the monazite structure-type, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 43 (1981) 2807–2809.
- [18] D. B. Kitaev, Y. F. Volkov, A. I. Orlova, Orthophosphates of Tetravalent Ce, Th, U, Np, and Pu with the Monazite Structure, *Radiochemistry*, 46 (2004) 211–217.
- [19] R. Podor, M. Cuney, Experimental study of Th-bearing LaPO_4 (780 °C, 200 MPa): Implications for monazite and actinide orthophosphate stability, *American Mineralogist*, 82 (1997), 765–771.
- [20] O. Terra, N. Dacheux, N. Clavier, R. Podor, F. Audubert, Preparation of Optimized Uranium and Thorium Bearing Brabantite or Monazite/Brabantite Solid Solutions, *Journal of the American Ceramic Society*, 91 (2008) 3673–3682.
- [21] N. Dacheux, N. Clavier, G. Wallez, V. Brandel, J. Emery, M. Quarton, M. Genet, Characterization of the thorium phosphate-hydrogenphosphate hydrate (TPHPH) and study of its transformation into the thorium phosphate-diphosphate (β -TPD), *Materials Research Bulletin*, 40 (2005) 2225–2242.

- [22] N. Clavier, Elaboration de phosphate-diphosphate de thorium et d'uranium (beta-PDTU) et de matériaux composites beta-PDTU/monazite à partir de précurseurs cristallisés. Etudes du frittage et de la durabilité chimique, Thèse de l'Université Paris XI, 2004.
- [23] N. Dacheux, B. Chassigneux, V. Brandel, P. Le Coustumer, M. Genet, G. Cizeron, Reactive Sintering of the Thorium Phosphate-Diphosphate Study of Physical, Thermal, and Thermomechanical Properties and Chemical Durability during Leaching Tests, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 2953–2961.
- [24] N. Clavier, N. Dacheux, R. Podor, Synthesis, Characterization, Sintering, and Leaching of β -TUPD/Monazite Radwaste Matrices, *Inorganic Chemistry*, 45 (2006) 220–229.
- [25] C. Guy, F. Audubert, J. E. Lartigue, C. Latrille, T. Advocat, C. Fillet, New conditionings for separated long-lived radionuclides, *Comptes Rendus. Physique*, 3 (2002) 827–837.
- [26] N. Dacheux, N. Clavier, R. Podor, Versatile Monazite: Resolving geological records and solving challenges in materials science: Monazite as a promising long-term radioactive waste matrix: Benefits of high-structural flexibility and chemical durability, *American Mineralogist*, 98 (2013) 833–847.
- [27] L. A. Boatner, G. W. Beall, M. M. Abraham, C. B. Finch, P. G. Huray, M. Rappaz, Monazite and Other Lanthanide Orthophosphates as Alternate Actinide Waste Forms, C. J. M. Northrup, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, Springer US, Boston, MA, 1980, 289–296.
- [28] R. C. Ewing, L. Wang, Phosphates as Nuclear Waste Forms, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 48 (2002) 673–699.
- [29] B. I. Omel'yanenko, T. S. Livshits, S. V. Yudintsev, B. S. Nikonov, Natural and artificial minerals as matrices for immobilization of actinides, *Geology of Ore Deposits*, 49 (2007) 173–193.
- [30] N. Clavier, R. Podor, N. Dacheux, Crystal chemistry of the monazite structure, *Journal of the European Ceramic Society*, 31 (2011) 941–976.
- [31] X. Deschanel, V. Picot, B. Glorieux, F. Jorion, S. Peugeot, D. Roudil, C. Jégou, V. Broudic, J. N. Cachia, T. Advocat, C. Den Auwer, C. Fillet, J. P. Coutures, C. Hennig, A. Scheinost, Plutonium incorporation in phosphate and titanate ceramics for minor actinide containment, *Journal of Nuclear Materials*, 352 (2006) 233–240.
- [32] D. Bregiroux, S. Lucas, E. Champion, F. Audubert, D. Bernache-Assollant, Sintering and microstructure of rare earth phosphate ceramics REPO_4 with $\text{RE}=\text{La}$, Ce or Y, *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (2006) 279–287.
- [33] D. Bregiroux, F. Audubert, D. Bernache-Assollant, Densification and grain growth during solid state sintering of LaPO_4 , *Ceramics International*, 35 (2009) 1115–1120.
- [34] T. Hernández, P. Martín, Effect of the phosphorous/cerium ratio in the properties of sintered Ce-monazite, *Journal of Alloys and Compounds*, 466 (2008) 568–575.
- [35] J. M. Montel, B. Glorieux, A. M. Seydoux-Guillaume, R. Wirth, Synthesis and sintering of a monazite–brabantite solid solution ceramic for nuclear waste storage, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67 (2006) 2489–2500.
- [36] B. Glorieux, J.M. Montel, M. Matecki, Synthesis and sintering of a monazite–brabantite solid solution ceramics using metaphosphate, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (2009) 1679–1686.
- [37] E. Du Fou de Kerdaniel, Etude de la dissolution de britholites et de solutions solides monazite / brabantite dopées avec des actinides, Thèse de l'Université Paris XI, 2007.
- [38] C. Gausse, Synthèse et dissolution de matrices phosphatées de structure monazitique, Thèse de l'Université de Montpellier, 2016.
- [39] C. Gausse, S. Szenknect, D. Qin, A. Mesbah, N. Clavier, S. Neumeier, D. Bosbach, N. Dacheux, Determination of the Solubility of Rhabdophanes $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ to Dy), *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016 (2016) 4615–4630.
- [40] C. Gausse, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, S. Neumeier, N. Dacheux, Dissolution kinetics of monazite LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{La}$ to Gd): A multiparametric study, *Applied Geochemistry*, 93 (2018) 81–93.
- [41] D. Qin, Incorporation d'actinides tétravalents dans des structures de type monazite : synthèse, frittage et comportement à long terme, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 2020.

- [42] D. Qin, A. Mesbah, C. Gausse, S. Szenknect, N. Dacheux, N. Clavier, Incorporation of thorium in the rhabdophane structure: Synthesis and characterization of $\text{Pr}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ solid solutions, *Journal of Nuclear Materials*, 492 (2017) 88–96.
- [43] D. Qin, A. Mesbah, N. Clavier, S. Szenknect, N. Dacheux, From Th-Rhabdophane to Monazite-Cheralite Solid Solutions: Thermal Behavior of $\text{Nd}_{1-2x}\text{Th}_x\text{Ca}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=0\text{--}0.15$), *Crystal Growth & Design*, 19 (2019) 2794–2801.
- [44] D. Qin, C. Gausse, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, N. Dacheux, Solubility product of the thorium phosphate hydrogen-phosphate hydrate ($\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)\text{H}_2\text{O}$, TPHPH), *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 114 (2017) 151–164.
- [45] D. Qin, A. Shelyug, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, N. Dacheux, A. Navrotsky, Chemical and environmental stability of monazite-cheralite solid solutions $\text{Ln}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$; $x = 0\text{--}0.15$): A thermodynamic study, *Applied Geochemistry*, 148 (2023) 105504.

CHAPITRE 1 :

INCORPORATION D'U(IV) : DU PRECURSEUR

RHABDOPHANE A LA MONAZITE-CHERALITE

I. Etat de l'art

1. Les orthophosphates de terre rare

Les phosphates de terres rares sont les principaux minéraux contenant des terres rares dans la géosphère [1]. Ils forment un groupe d'une quinzaine de minéraux en raison de la variété des éléments terres rares qu'ils contiennent. Chacun de ces composés peut présenter des propriétés légèrement différentes en fonction de l'élément terre rare impliqué. Parmi eux, les minéraux les plus abondants sont la monazite et le xénotime, qui appartiennent aux orthophosphates de terre rare, $\text{LnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, tout comme le rhabdophane et la churchite.

Les terres rares représentent un groupe d'éléments du tableau périodique comprenant les éléments de la famille des lanthanides, l'yttrium et le scandium. Par définition, les lanthanides sont les quinze éléments chimiques de numéro atomique 57 à 71, allant du lanthane jusqu'au lutétium. Bien qu'ils appartiennent tous les deux au groupe des métaux de transition, l'yttrium et le scandium sont associés aux éléments lanthanide pour former le groupe des éléments terre rare du fait de leur propriétés chimiques similaires. En effet, l'yttrium et les lanthanides possèdent le plus souvent, la même valence stable, des rayons ioniques voisins (Figure 1), ainsi qu'une électronégativité semblable à celles du dysprosium, de l'holmium et de l'erbium.

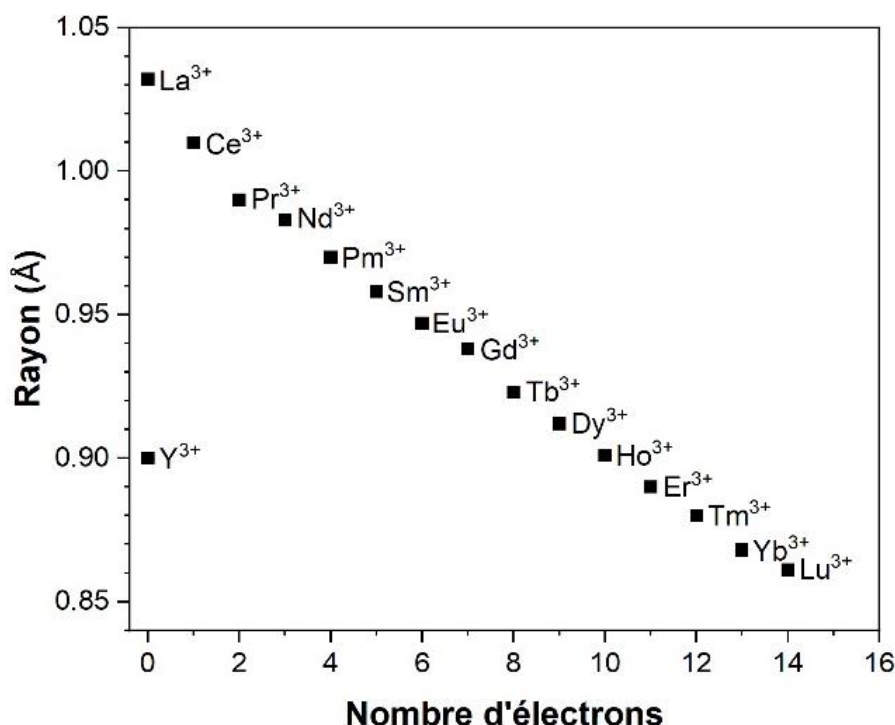


Figure 1 : Représentation des rayons ioniques effectifs [2] (en coordinence 6) des ions Ln^{3+} et Y^{3+} en fonction du nombre d'électrons dans la couche 4f.

Les éléments terre rare peuvent être séparés en deux sous-groupes principaux :

- les terres cériques (ou légères), comprenant les éléments chimiques allant du lanthane jusqu'au gadolinium ;
- les terres yttriques (ou lourdes), incluant les éléments à partir du terbium jusqu'au lutétium.

La Figure 2 illustre l'abondance naturelle des minéraux phosphatés les plus connus, à savoir la monazite et le xénotime en fonction de l'élément lanthanide incorporé. Cette dernière montre que la monazite se forme préférentiellement avec les terres rares cériques, tandis que le xénotime se forme préférentiellement avec les terres rares yttriques.

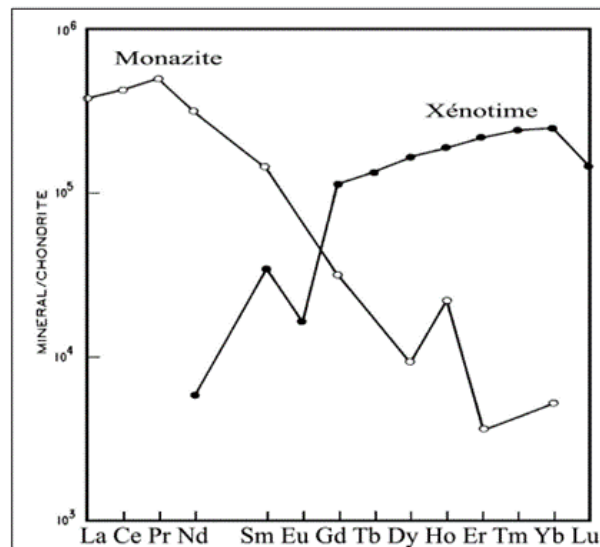


Figure 2 : Schéma représentatif de l'abondance naturelle de la monazite et du xénotime en fonction du cation incorporé [3].

2. La monazite

La monazite $LnPO_4$ est largement reconnue comme l'une des principales sources d'éléments lanthanide sur Terre. Ce minéral, notamment présent dans les dépôts alluviaux et les sables de plage, résulte de l'altération des roches hôtes telles que les granites, les gneiss et les pegmatites. Les minerais monazitiques, en plus des éléments lanthanides, renferment des quantités importantes d'uranium et de thorium. Cette phase est considérée comme étant la principale source de thorium sur Terre, puisque de nombreux gisements sont recensés en Australie, en Afrique du Sud, en Inde, au Brésil et au Canada. Certains échantillons de monazites naturelles ont démontré qu'ils pouvaient incorporer jusqu'à 50 %mass. de thorium ou d'uranium [4–6]. La capacité de cette structure à incorporer les radioéléments naturels ainsi que sa grande stabilité dans les milieux naturels font de la monazite l'une des matrices phosphatées les plus étudiées dans le cadre du conditionnement des actinides mineurs [7].

A. Description structurale

Les composés de type monazite, AXO_4 , présentent une structure cristalline monoclinique, de groupe d'espace $P2_1/n$ ($Z = 4$). Comme cela a déjà été décrit précédemment, seuls les éléments terre rare légers peuvent former cette structure. Depuis le début des années 80, plusieurs auteurs [8–10] ont rapporté des données cristallographiques sur des monazites composées des différents ions lanthanide. Bien que leurs valeurs expérimentales soient en bon accord avec les études antérieures [11,12], ces auteurs ont montré que l'élément lanthanide était coordonné à 9 atomes d'oxygène et non 8, tel que décrit précédemment par Jaulmes [11]. En effet, dans la configuration de la monazite (Figure 3), l'ion lanthanide est coordonné à cinq atomes d'oxygène provenant de cinq groupements phosphate monodentates, formant une base pentagonale dans le plan équatorial et à quatre autres atomes d'oxygène provenant de deux groupements phosphate bidentates, coordonnés de part et d'autre du plan équatorial. Cette disposition peut être décrite comme la formation d'un polyèdre résultant de l'interpénétration d'un pentagone et d'un tétraèdre (Figure 3-①). Les distances interatomiques P-O et les angles O-P-O, tels que rapportés dans la littérature, indiquent une légère déformation des groupements phosphate [10]. Ces derniers établissent des liaisons entre les polyèdres LnO_9 , contribuant ainsi à la construction de chaînes le long de l'axe c (direction [001] - Figure 3-②).

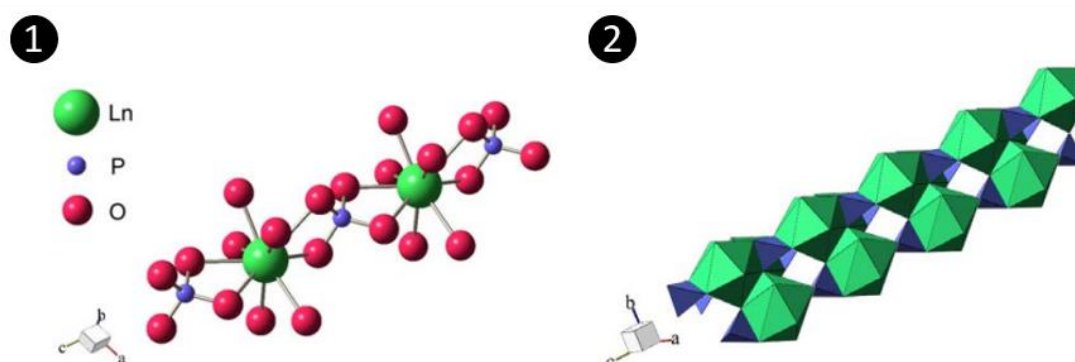


Figure 3 : Représentation du polyèdre de coordination de l'ion terre rare dans la structure monazitique (①) et de la structure de la monazite selon l'axe c (②) [13]. Les pentagones verts correspondent aux oxygènes directement liés à l'ion lanthanide, tandis que les tétraèdres bleus représentent les groupements phosphates.

B. Flexibilité structurale

D'après Clavier *et al.* [14] cette structure permet d'incorporer une large gamme d'éléments, offrant diverses combinaisons de cations à différents degrés d'oxydation. Cette flexibilité structurale est associée à la faible symétrie du polyèdre de coordination LnO_9 . Cette dernière n'engendre aucune contrainte sévère sur la charge ou la taille des éléments [15]. Étant donné que les éléments actinide présentent des états d'oxydation stabilisés allant de

+III à +VI [16], la flexibilité de la structure de type monazite est favorable à des taux élevés d'incorporation d'actinides. Le mécanisme d'incorporation dépend toutefois de l'état d'oxydation de l'actinide.

Les actinides trivalents, tels que Pu, Am, Cm, Bk, Cf, et même Es, peuvent être incorporés de manière relativement simple par substitution directe des ions Ln^{3+} par An^{3+} . Plusieurs études ont déjà documenté la formation d'échantillons de $An^{III}PO_4$ [17,18]. De plus, plusieurs équipes de recherche ont réussi à préparer avec succès des solutions solides de type monazite, comme $La_{1-x}Pu_xPO_4$ ou encore $La_{1-x}Am_xPO_4$ [19–24].

A la différence de l'américium et du curium, pour lesquels le degré d'oxydation le plus stable est +III, le thorium et l'uranium sont incorporés à leur état d'oxydation +IV. Le mécanisme de substitution directe consiste alors à remplacer 4 ions Ln^{3+} par 3 ions An^{4+} avec formation simultanée d'une lacune cationique :



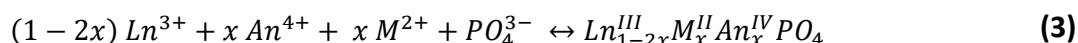
Cependant, au cours de ses travaux de thèse, Podor [25] a démontré que ce mécanisme de substitution semblait se limiter à l'incorporation de seulement quelques pourcents massiques de thorium ou d'uranium. Pour atteindre des taux d'incorporation massiques supérieurs, celle-ci est réalisée par substitution couplée, ce qui évite la formation de lacunes cationiques. Dans ce cadre, deux mécanismes ont été rapportés dans la littérature.

Pour le premier, le remplacement de l'ion lanthanide trivalent par un actinide tétravalent (Th ou U) est concomitant à celui d'un groupement phosphate par un groupement silicate, selon l'équation globale :



Ce mécanisme, décrit par Montel *et al.* [26], conduit à la formation de solutions solides de monazite-huttonite. L'huttonite découverte pour la première fois par Hutton en 1950, correspond à l'une des formes stables du silicate de thorium, cristallisant dans la même structure que la monazite [27].

Le second mécanisme consiste en une substitution couplée, purement cationique, où deux cations Ln^{3+} sont remplacés par un actinide tétravalent An^{4+} et par un cation divalent, comme un élément alcalino-terreux. La réaction associée s'écrit alors :



Les solides ainsi formés correspondent à des solutions solides de type monazite-chéralite. Ce mécanisme est le plus documenté dans la littérature [25,28–34]. De plus, Podor [25] puis Bréguiroux [28] ont proposé deux critères pour décrire la stabilité de telles solutions solides monazite-chéralite, à savoir :

$$1,107 \text{ \AA} \leq \overline{IXr(M^{II+III+IV})} \leq 1,216 \text{ \AA} \quad (4)$$

$$\text{et } 1 \leq \frac{\overline{IXr(M^{II+III})}}{\overline{IXr(M^{III+IV})}} \leq 1,238 \quad (5)$$

Où $\overline{IXr(M^{II+III+IV})}$, $\overline{IXr(M^{II+III})}$ et $\overline{IXr(M^{III+IV})}$ correspondent au rayon moyen du cation en coordinence 9 calculé à partir des équations suivantes :

$$\overline{IXr(M^{II+III+IV})} = (1 - 2x) \times \overline{IXr(Ln^{III})} + x \times \overline{IXr(M^{II})} + x \overline{IXr(An^{IV})} \quad (6)$$

$$\overline{IXr(M^{II+III})} = (1 - 2x) \times \overline{IXr(Ln^{III})} + x \times \overline{IXr(M^{II})} \quad (7)$$

$$\overline{IXr(M^{III+IV})} = (1 - 2x) \times \overline{IXr(Ln^{III})} + x \overline{IXr(An^{IV})} \quad (8)$$

D'après Montel *et al.* [35], l'uranium est préférentiellement présent au sein des solutions solides de type monazite-chérolite tandis que le thorium est davantage incorporé au sein des solutions solides de type monazite-huttonite. Ainsi, la substitution du cation trivalent par deux cations di- et tétravalent paraît favorable à l'incorporation de l'uranium dans la structure monazitique.

C. Différentes voies de synthèse de la monazite

Pendant de nombreuses années, des recherches ont été entreprises pour préparer des échantillons de monazites à partir de méthodes variées. Ainsi, diverses voies de synthèse ont été explorées, que l'on peut regrouper en deux catégories principales : les voies sèches (qui consistent en des réactions en phase solide) et les voies humides (qui font intervenir des ions en solution). Ces diverses voies de synthèse, décrites par la suite, permettent toutes d'obtenir des solutions solides de monazite-chérolite de structure monazitique.

a. Synthèse par voie sèche

En examinant les travaux réalisés à travers des réactions par voie sèche [28,32,34,36,37], la préparation des monazites peut être effectuée à partir de précurseurs variés de lanthanides et de phosphore. Ces différentes approches font appel à l'utilisation de mélanges d'oxydes tels que Ln_2O_3 , ThO_2 et CaO , ainsi que de sels de phosphate comme $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{La}(\text{PO}_3)_3$, *etc...* Ces mélanges sont ensuite soumis à plusieurs cycles de broyage-calcination afin de préparer des composés homogènes. Au cours de ses travaux de thèse, Brégiroux [3] a développé un protocole de synthèse de la monazite par voie sèche, applicable quels que soient les réactifs retenus (Figure 4). En raison du fort caractère hygroscopique des oxydes de terres rares, une déshydratation à 800 °C est nécessaire avant

chaque pesée. De manière à garantir une homogénéité chimique optimale des produits et assurer l'achèvement de la réaction de synthèse, deux cycles de calcination suivis de broyage doivent être réalisés. Les opérations de calcination sont réalisées sous air, dans des nacelles en alumine.

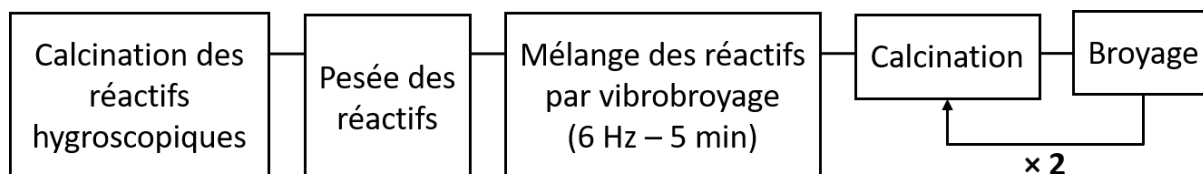


Figure 4 : Protocole de synthèse des monazites par voie solide [3].

Montel [36] et Glorieux [37] ont recommandé une température de traitement thermique de 1250 °C pendant une nuit pour la préparation de $\text{La}_{0,73}\text{Ce}_{0,09}\text{Th}_{0,09}\text{Ca}_{0,09}\text{PO}_4$. De la même manière, Brégiroux [28] a étudié la synthèse de $\text{Ca}_{0,5}\text{An}_{0,5}^{\text{IV}}\text{PO}_4$, avec $\text{An} = \text{Th}, \text{U}$ ou Ce par des expériences ATD/ATG allant jusqu'à 1400 °C. Pour les composés dopés en uranium et en thorium ($\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}^{\text{IV}}\text{PO}_4$ et $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}^{\text{IV}}\text{PO}_4$), ils ont noté que les températures optimales de synthèse sous atmosphère inerte (Ar) étaient respectivement de 1100 °C et 1200 °C. En dessous de ces températures, des phases secondaires, de type $\alpha\text{-AnP}_2\text{O}_7$, étaient présentes dans les échantillons. Néanmoins, la température de décomposition de ces deux matériaux était proche de leur température de synthèse, se situant aux alentours de 1400 °C et de 1300 °C respectivement pour $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}^{\text{IV}}\text{PO}_4$ et $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}^{\text{IV}}\text{PO}_4$. En revanche, lors de leurs essais avec le cérium, la phase $\text{Ca}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}^{\text{IV}}\text{PO}_4$ n'a pas pu être obtenue. En effet, le cérium (IV) a été partiellement réduit en cérium (III), ce qui a conduit à la formation de mélanges de $\text{Ce}_{1-2x}^{\text{III}}\text{Ca}_x\text{Ce}_x^{\text{IV}}\text{PO}_4$ et de $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Brégiroux *et al.* [38] ont également décrit la préparation de solutions solides de monazite de formule $\text{Pu}_{1-2x}^{\text{III}}\text{Ca}_x\text{Pu}_x^{\text{IV}}\text{PO}_4$ ($x = 0, 0,3$ et $0,5$) et de AmPO_4 par des méthodes similaires. Enfin, $\text{Ca}_{0,5}\text{Np}_{0,5}^{\text{IV}}\text{PO}_4$ a été synthétisé par Raison *et al.* [30] après un traitement thermique à 1250 °C pendant 100 heures sous atmosphère inerte.

Bien que les synthèses par voie solide soient possibles, elles présentent néanmoins deux inconvénients majeurs :

- la faible surface spécifique des matériaux préparés (environ $6\text{-}7\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) qui n'est pas favorable à un frittage efficace ;
- la manipulation de matériaux pulvérulents de faible granulométrie au cours des divers cycles de broyage, constituant ainsi un inconvénient en termes de risques potentiels de contamination.

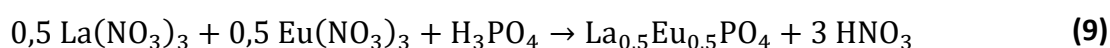
b. Préparation par voie humide

Contrairement aux méthodes de synthèse par voie sèche, les méthodes de synthèse par voie humide sont généralement effectuées à basse température (*i.e.* ≤ 250 °C) [39–43]. Ces

méthodes présentent l'avantage d'offrir un meilleur contrôle de la morphologie et de générer des poudres de surface spécifique plus élevée [44,45], ce qui est susceptible d'améliorer leur aptitude au frittage. Les échantillons produits sont également plus proches de la stœchiométrie attendue, notamment en ce qui concerne le rapport M / P et présentent une plus grande homogénéité pour ce qui concerne la distribution cationique [39,46]. Les synthèses par voie humide peuvent être réalisées à travers diverses méthodes, telles que les synthèses par co-précipitation [40,46,47], par réaction sol-gel [48,49], ou encore par traitement hydrothermal [39,43,44,46].

i. Méthodes de synthèse par co-précipitation

Pour illustrer le processus de synthèse par co-précipitation, Neumeier *et al.* [46] ont fabriqué une monazite de formule $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ en effectuant une précipitation directe dans une solution d'acide phosphorique concentré à 140 °C. À cet effet, la solution contenant les nitrates de lanthanide ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) a été introduite lentement dans la solution d'acide phosphorique à chaud.



Les précipités obtenus ont par la suite été soumis à des étapes de lavage répétées en mettant le précipité en suspension dans de l'eau distillée afin d'éliminer les ions nitrate.

ii. Méthode de synthèse par voie sol-gel

Sankar [48] a quant à lui décrit la méthode de synthèse par voie sol-gel pour la fabrication de LaPO_4 . Pour cela, il a mélangé du chlorure de lanthane avec de l'acide phosphorique sous agitation continue. La précipitation du LaPO_4 a lieu en ajoutant une solution d'ammoniaque (à $13,4 \text{ mol.L}^{-1}$) en prenant garde de maintenir le pH entre 6,8 et 7,8. En effet, à l'issue de la précipitation initiale du LaPO_4 , de l'acide chlorhydrique est formé. La solution d'ammoniaque va donc jouer le rôle d'agent de précipitation mais également réagir avec le HCl présent pour former du chlorure d'ammonium (dans la gamme de pH comprise entre 6,8 et 7,8). Le précipité obtenu a été lavé avec de l'eau chaude (à 70 °C) puis centrifugé à plusieurs reprises pour éliminer les ions chlorure du milieu. Le précipité a ensuite été filtré et redispersé dans de l'eau distillée, avant d'être soumis à une nouvelle précipitation dans de l'acide nitrique (à $4,5 \text{ mol.L}^{-1}$), suivie d'une ultrasonification pendant 15 minutes. Les particules vont ensuite s'auto-assembler dans une atmosphère d'ammoniac (≈ 24 heures), formant ainsi un gel dense de phosphate de lanthane. Pour finir, ce gel a été séché à 70 °C, broyé finement, puis chauffé à des températures allant de 800 à 1200 °C pour obtenir la monazite LaPO_4 .

iii. Synthèse par voie hydrothermale

Podor [25] a réussi à synthétiser une monazite-chéralite de formule $\text{La}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4$ monophasé dans des conditions hydrothermales sévères, à savoir à 780 °C et 200 MPa.

Cependant, l'application de ces conditions à de grandes quantités de matériau s'avère difficile. Par conséquent, l'utilisation de précurseurs de solutions solides de monazite-chérolite préparés dans des conditions hydrothermales plus douces ($\leq 250\text{ }^{\circ}\text{C}$) a suscité un intérêt particulier.

- Synthèse du précurseur de la monazite-chérolite : le rhabdophane

Le rhabdophane est un composé hydraté dont la formule générale est $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ à Dy). Il a longtemps été considéré comme présentant une structure cristallographique hexagonale (groupe d'espace $P6_222$ ou $P3_121$) [12,50]. Cependant, Mesbah *et al.* [51] ont récemment revisité cette structure, à travers la caractérisation de $\text{SmPO}_4 \cdot 0,667\text{ H}_2\text{O}$ à l'aide du rayonnement synchrotron. Ils ont montré que le composé cristallisait dans le groupe d'espace $C2$ monoclinique ($a = 28,0903(1)\text{ \AA}$, $b = 6,9466(1)\text{ \AA}$, $c = 12,0304(1)\text{ \AA}$, $\beta = 115,23(1)^{\circ}$, $V = 2123,4(1)\text{ \AA}^3$ et $Z = 24$).

De plus, sa synthèse peut être aisément réalisée par voie humide [51–54]. En effet, Gausse [54] a mis au point un protocole de synthèse robuste permettant l'obtention des pôles purs rhabdophane de formule $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Dy}$) très bien cristallisés. Pour cela, chaque composé $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Dy}$) est préparé en versant 4,33 mmol d'une solution de LnCl_3 0,5 mol. L^{-1} dans de l'acide H_3PO_4 5 mol. L^{-1} en considérant un excès de phosphate de 2 %mol. [52]. Le mélange est transféré dans un récipient en téflon (30 mL) et placé dans une étuve pendant 14 jours à $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ensuite, les poudres sont lavées par centrifugation (14500 rpm, 5 min), deux fois avec de l'eau distillée puis une fois avec de l'éthanol. Les poudres sont finalement séchées dans une étuve à $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant une nuit.

Alors que l'incorporation des actinides trivalents est aisée par des méthodes humides et sèches, celle des actinides tétravalents est limitée aux réactions en phase solide en raison de difficultés persistantes dans les processus de précipitation. En s'inspirant du protocole de synthèse des rhabdophanes développé par Gausse, Qin [55] a élaboré un protocole de synthèse permettant d'incorporer du thorium par substitution couplée au sein de la solution solide de monazite-chérolite. Cette étude a abouti au premier protocole de synthèse par voie humide d'un rhabdophane incorporant un actinide tétravalent de formule $\text{Ln}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{An}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Ces recherches ont notamment permis de fixer les conditions de synthèse appropriées, comme cela est décrit dans la Figure 5.

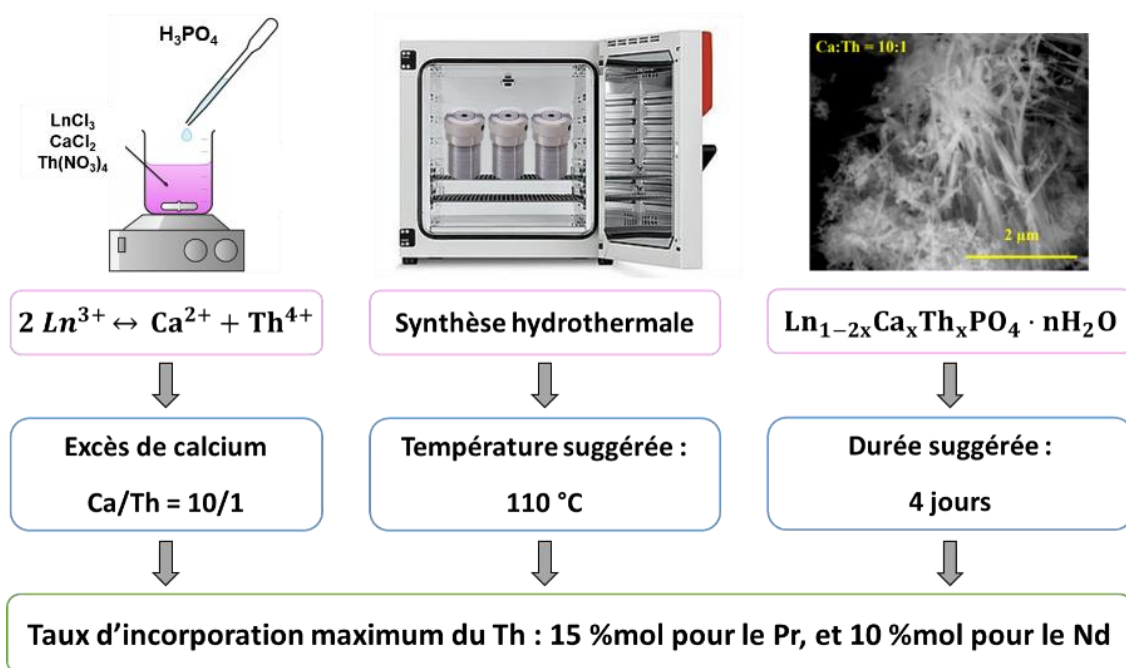
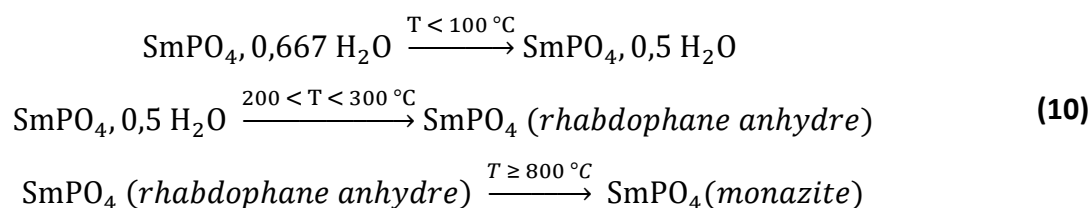


Figure 5 : Protocole de synthèse de rhabdophane hydraté incorporant du thorium, de formule $\text{Ln}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [56].

Une fois synthétisés, les précurseurs rhabdophanes doivent subir une étape de conversion thermique afin d'obtenir les solutions solide monazite et monazite-chéralite.

- Conversion thermique des rhabdophanes en solutions solides

Mesbah *et al.* [57] ont étudié le processus de déshydratation du rhabdophane hydraté $\text{SmPO}_4 \cdot 0,667 \text{H}_2\text{O}$, jusqu'à sa transformation en monazite, à l'aide du rayonnement synchrotron (10).



Ils ont souligné que le rhabdophane subit dans un premier temps l'élimination réversible de molécules d'eau de type zéolitique (entre 200 et 300 °C), suivie de la transformation irréversible du rhabdophane anhydre en monazite (entre 500 et 900 °C). Plusieurs études ont également rapporté la conversion du rhabdophane en monazite par traitement thermique [3,42,55,58–61]. Certaines d'entre elles [42,61] montrent que la température de transformation augmente avec le numéro atomique de l'ion lanthanide considéré.

En effet, Jonasson *et al.* [58], ont examiné la transformation du rhabdophane $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en monazite LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Dy}$) à l'aide d'analyses thermogravimétriques (ATG) et d'analyses thermiques différentielles (ATD). Ils ont signalé des températures de déshydratation allant de 100 à 400 °C, tandis que la transformation irréversible du

rhabdophane en monazite s'est produite entre 500 et 900 °C, avec une augmentation de la température de conversion observée avec la diminution du rayon ionique. Kijkowska [60] a réalisé une étude similaire, notant un double effet endothermique en dessous de 300 °C, attribué à une déshydratation en deux étapes dans l'étude thermogravimétrique. De plus, la température de transformation du rhabdophane en monazite a augmenté avec le numéro atomique, passant de moins de 750 °C (La, Ce) à plus de 900 °C (Tb, Dy). Ces résultats soulignent que les températures de conversion thermique nécessaires pour obtenir de la monazite à partir de précurseurs préparés par voie hydrothermale douce sont bien plus basses que celles requises pour les synthèses par voie sèche ($T \geq 1250$ °C) [28,30,36–38].

Les récentes études menées par Qin [56] sur l'incorporation du thorium dans des céramiques de type monazite consistent à convertir les Th-rhabdophanes en Th-monazite-chérolite par un traitement thermique à 1100 °C pendant 6 heures. Ce choix de température a été motivé par le protocole de synthèse par voie sèche décrit par Montel [36], où la formation de monazite-chérolite monphasée se produit également à 1100 °C.

Comme mentionné dans cette partie, plusieurs stratégies de synthèse peuvent être envisagées afin d'incorporer des actinides tétravalents au sein de la structure monazitique. Pour ce travail de thèse, une méthode de synthèse par voie humide a été sélectionnée. Il s'agit de la voie hydrothermale puisqu'elle offre des améliorations significatives en termes de cristallinité des poudres obtenues, d'homogénéité chimique et d'aptitude au frittage, ce qui est de nature à améliorer la durabilité chimique des matériaux au cours des tests de lixiviation.

II. Matériels et méthodes

1. Détermination de la composition élémentaire en solution

Les compositions chimiques des rhabdophanes synthétisés ont été mesurées par spectroscopie d'émission optique à plasma inductif (ICP-OES, Thermo Fisher Scientific - iCAP 7000 Series). Dans ce but, environ 20 mg de poudre ont été pesés puis dissous dans de l'eau régale fraîchement préparée. Après dissolution totale, les solutions ont été diluées avec une solution de HNO_3 0,2 mol.L⁻¹ (réactif ACS grade 70 %, Sigma-Aldrich) puis analysées par ICP-OES. L'étalonnage de l'ICP-OES a été réalisé en utilisant plusieurs solutions standards préparées par dilution de solutions élémentaires d'uranium, de calcium, de néodyme et de phosphore (SCP Science), certifiées à 1000 ppm dans une solution de HNO_3 0,2 mol.L⁻¹. Pour chaque élément, 3 ou 4 longueurs d'onde d'émission ont été sélectionnées. La stœchiométrie des précurseurs synthétisés a été déterminée en utilisant les concentrations élémentaires moyennes obtenues à partir des trois répliquas de mesure.

2. Diffraction des rayons X sur poudre(DRX)

A. DRX sur poudre en utilisant le Bruker D8 Advance

Les diffractogrammes des rayons X sur poudre des échantillons synthétisés ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance équipé d'une source de rayons X $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), d'un miroir Göbel scellé de 60 mm et d'un détecteur LynxEye sensible à la position linéaire en mode de balayage par paliers θ/θ . Les modèles ont été obtenus à température ambiante dans la gamme de 5 à 100 °(2 θ) avec un pas de 0,02 °. Le temps de comptage pour un échantillon était d'environ 3 heures. Les différents diffractogrammes obtenus ont été affinés par la méthode de Rietveld en utilisant le logiciel Fullprof_Suite [62]. Les précurseurs rhabdophane ont été affinés dans les groupes d'espace monoclinique C2. La fonction instrumentale a été déterminée en utilisant du silicium métallique comme matériau de référence. Au cours de l'affinement, divers paramètres du profil ont été ajustés, tels que le décalage du point zéro, les paramètres de maille, l'asymétrie, et un modèle de taille a été introduit pour évaluer l'effet microstructural. Si nécessaire, les positions atomiques et les paramètres de déplacement thermique ont également été affinés.

B. DRX synchrotron

Les analyses structurales ont été effectuées en utilisant la station CX3 de la ligne MARS au synchrotron SOLEIL, situé à Saint-Aubin, en France [63]. En ce qui concerne la préparation des échantillons, environ 20 mg de chaque composé ont été introduits dans des capillaires en Kapton d'un diamètre de 0,6 mm. Ces capillaires ont ensuite été insérés dans un second capillaire en Kapton de 3 mm de diamètre, afin d'assurer le double confinement nécessaire en présence de poudre radioactive. Les deux capillaires ont été scellés l'un à l'autre à l'aide de bouchons et de résine époxy. Les diagrammes DRX ont été enregistrés à 17 keV dans la géométrie de transmission de Debye-Scherrer. La taille du faisceau monochromatique était de $300 \times 150 \mu\text{m}^2$ (H x V). Un détecteur à pixels hybrides 2D PILATUS3 CdTe 2M (Dectris AG, Suisse) a été placé à 680 mm de l'échantillon sur un axe de rotation motorisé 2θ . Après avoir été montés et alignés sur une tête goniométrique, les capillaires ont été mis en rotation continue autour de l'axe du capillaire pendant toute la durée de l'acquisition. Une série de 11 images a été enregistrée en utilisant un pas de $5^\circ(2\theta)$ entre 0 et 50° . Le temps d'acquisition d'une image était d'environ 60 s. Les 11 images ont été fusionnées et intégrées à l'aide de la classe multi-géométrie de la bibliothèque pyFAI [64] pour réduire et reconstruire le diagramme de diffraction de poudre 1D. La correction de la géométrie de l'installation et la fonction de résolution instrumentale ont été effectuées en utilisant une poudre NIST SRM LaB₆ 660b (de paramètre de maille égale à 4,15689 Å).

3. Microscopie à balayage électronique (MEB)

La morphologie des échantillons préparés a également été étudiée par microscopie électronique à balayage, en utilisant un FEI QUANTA 200 ESEM FEG. Pour ce faire, un détecteur d'électrons secondaires (SE) et/ou un détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE) a été employé à température ambiante, avec une tension d'accélération de 2 kV pour obtenir des images en haute résolution. Pour la préparation de l'échantillon, une faible quantité de poudre a été déposée sur un plot métallique poli, puis dispersée avec de l'éthanol afin de minimiser l'agglomération de la poudre. Aucune autre préparation, telle que la métallisation, n'a été nécessaire préalablement à la caractérisation morphologique des poudres.

4. ATD/ATG

Les analyses thermogravimétriques (ATG) et thermiques différentielles (ATD) ont été conduites à l'aide d'un appareil SETARAM Setsys Evolution équipé d'un thermocouple en platine. À cet effet, une quantité de poudre comprise entre 10 et 15 mg a été soigneusement pesée, puis placée dans un creuset en alumine. Pendant l'analyse, l'échantillon a été chauffé

progressivement jusqu'à 1000 °C avec une rampe de température de 5 °C.min⁻¹ et un flux d'air ou d'argon de 20 mL.min⁻¹. Les courbes d'ATG ont permis de déterminer la teneur en eau au sein des échantillons, tandis que les courbes d'ATD ont permis d'accéder aux températures de déshydratation et de transition de phase du rhabdophane vers la monazite-chéralite.

5. Spectroscopies vibrationnelles

A. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée (ATR-FTIR) a été réalisée à l'aide d'un spectromètre PerkinElmer Spectrum 100 fonctionnant avec une source Global MIR en combinaison avec un séparateur de faisceaux à iodure de césium (CsI) et un détecteur DTGS à sulfate de triglycine deutéré à travers des fenêtres de transmission à CsI. Pour réaliser ces analyses, les échantillons en poudre ont été déposés sans préparation à la surface d'un cristal de diamant à plaque supérieure de 2 mm de diamètre empilé sur un condenseur microfoyer à plaque inférieure KRS-5 (bromure de thallium-iodure). Une pression élevée a été exercée sur l'échantillon et ajustée jusqu'à stabilisation du signal. Les spectres ont été enregistrés de 380 à 4000 cm⁻¹ en ajoutant 4 balayages et en opérant avec une correction du bruit de fond. La résolution nominale des spectres était de 4 cm⁻¹.

B. Spectroscopie Raman

Les spectres Raman ont été enregistrés avec un Horiba-Jobin Yvon Labram Aramis équipé d'un filtre de bord et d'un laser Nd:YAG (532 nm). Avant de commencer les analyses, l'instrument a été calibré avec du silicium, en utilisant la raie du Si du premier ordre à 520,7 cm⁻¹. Une fois la calibration effectuée et l'échantillon déposé sur une lamelle de verre, le laser a été focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un microscope confocal avec, dans des conditions optimales, une résolution axiale inférieure à 2 µm et un diamètre de spot inférieur à 1 µm latéralement. Pour l'acquisition des spectres, ce microscope était équipé d'un laser d'excitation de 532 nm (soit environ 60 mW), d'un objectif × 100 et d'aucun filtre. Une accumulation de 5 spectres par échantillon a été réalisée pour un temps d'analyse total d'environ 5 minutes. Le traitement des données, comme la normalisation spectrale, a été effectué à l'aide du logiciel Origin.

6. HERFD-XANES

Les analyses HERFD-XANES (High-Energy Resolution Fluorescence Detected X-ray Absorption Near Edge Structure), ont été réalisées sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL à

Saint-Aubin (France) [63], où l'anneau de stockage fonctionnait en mode top-up avec un courant d'électrons de 500 mA, 2,5 GeV. La taille du faisceau à la surface de l'échantillon était de $300\text{ }\mu\text{m} \times 150\text{ }\mu\text{m}$ (H $\times$ V). Les différents spectres ont été mesurés au seuil d'absorption M_4 de l'uranium (3728 eV) à l'aide d'un monochromateur à double cristal équipé d'une paire de cristaux Si(111). Le rejet des harmoniques supérieures, ainsi que la focalisation verticale ont été réalisées en utilisant la bande de silicium de chaque miroir insérée avant et après le monochromateur avec un angle d'incidence de 4 mrad. L'énergie incidente a été calibrée à l'aide de la courbe d'absorption du potassium dans une pastille de KBr (3608,4 eV). Les analyses HERFD-XANES ont été réalisées en utilisant un spectromètre d'émission à cristaux analyseurs dans la géométrie de Rowland et un détecteur au silicium à l'état solide à élément unique KETEK. La résolution en énergie du spectromètre d'émission était de 0,8 eV à 6,676 keV. Les échantillons étaient orientés à 45 ° par rapport au faisceau incident. Un ballon rempli d'hélium a été utilisé pour réduire la diffusion des rayons X incidents et émis par l'air entre l'échantillon et le détecteur. Pour effectuer l'analyse, chaque composé (référence ou échantillon) a été préparé sous forme de pastilles. L'ensemble des spectres recueillis a été normalisé au maximum d'absorption à l'aide du logiciel Athena [65], puis ajusté par combinaison linéaire de différentes références pour quantifier les contributions de U(IV), de U(V) et de U(VI).

7. Démarche expérimentale et protocole de synthèse

Dans la partie précédente, le protocole de synthèse par voie hydrothermale utilisé pour préparer le Th-rhabdophane a été décrit [55]. Afin d'adapter ce protocole pour la préparation de U-rhabdophane, certaines modifications se sont avérées nécessaires puisque, contrairement au thorium qui n'est pas sensible aux réactions d'oxydo-réduction, l'uranium tétravalent peut subir une oxydation en uranyle en milieu aéré ou oxydant. Afin de prévenir cette oxydation, notamment rendue possible par l'introduction d'ions nitrate dans le système, il a été nécessaire d'utiliser des sels de chlorure métallique. Ainsi, les différents acides et réactifs utilisés pour la préparation du précurseur hydraté de structure rhabdophane $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{U}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (avec $x \leq 0,1$), sont les suivants :

- H_3PO_4 (réactif ACS grade 85 %mass. - Sigma Aldrich) ;
- HCl (réactif ACS grade 37 % - Carlo Erba) ;
- NdCl_3 , $6\text{H}_2\text{O}$ et CaCl_2 , $n\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), préalablement dissous dans HCl 0,1 mol.L⁻¹ afin d'obtenir une concentration en cations comprise entre 1 et 1,5 mol.L⁻¹ ;
- Solution d'uranium(IV) obtenue en dissolvant des copeaux d'uranium métal (fournis par le CEA/CETAMA) dans HCl 6 mol.L⁻¹ [66]. Dans un premier temps, les copeaux métalliques ont été lavés avec du dichlorométhane, de l'acétone puis de l'éthanol pour éliminer les traces d'huile nécessaires à leur stockage. Dans un second temps, ils ont

été pesés après séchage puis dissous dans une solution de HCl 6 mol.L⁻¹ (dans un bain de glace) pour obtenir une concentration élémentaire finale d'environ 0,6 mol.L⁻¹. Dans ce milieu chlorhydrique très acide et concentré en ions chlorure, l'uranium tétravalent est stabilisé sous la forme UCl₆²⁻.

La concentration élémentaire précise de chaque solution a ensuite été mesurée par ICP-OES.

La méthode de synthèse consiste à mélanger des volumes adéquats de chaque solution de cation dans un bécher sous agitation magnétique afin d'obtenir un mélange homogène présentant les proportions stœchiométriques attendues en Nd et en U au sein de la phase solide. Qin *et al.* [55] ont montré qu'un rapport molaire Ca : Th de 10 était requis pour obtenir des échantillons monophasés de Nd_{1-2x}Ca_xTh_xPO₄, nH₂O. Cependant, dans le cadre de ce travail de thèse, le rapport stœchiométrique Ca / U dans la solution contenant les cations a été adapté en fonction de la teneur en actinide incorporé au sein du rhabdophane. Dans ce travail, le rapport Ca / U a été fixé à 100 x où x représente la fraction molaire d'uranium visée. Une fois les solutions mélangées, une solution de H₃PO₄ 5 mol.L⁻¹ a été ajoutée goutte à goutte au mélange de cations en conservant un excès de 3 %mol. par rapport à Nd, Ca et U. Le mélange a été agité pendant 15 minutes avant d'être introduit dans l'enceinte hydrothermale (Parr 4744). Pour maintenir une pression autogène identique pour toutes les synthèses, de l'eau distillée a été ajoutée au mélange pour obtenir un volume final de solution de 25 mL et donc un volume mort constant de 20 mL. L'autoclave a ensuite été fermé puis placé dans une étuve à 110 °C pendant une durée de quatre jours. Le précipité obtenu a été lavé deux fois avec de l'eau et une fois avec de l'éthanol par des cycles de centrifugation à 14500 rpm pendant 5 minutes, puis placé à l'étuve à 90 °C pendant une nuit. La dernière étape a consisté à convertir le précurseur obtenu de formule théorique Nd_{1-2x}Ca_xU_xPO₄, nH₂O en monazite-chéralite à l'aide d'un traitement thermique réalisé sous air ou sous argon.

III. Résultats expérimentaux

1. Préparation des précurseurs de type rhabdophane

A. Rendements de précipitation

Les surnageants et eaux de lavages ont été prélevés à l'issue des étapes de centrifugation successives, dans le but de déterminer les rendements de précipitation associés aux différentes synthèses. Ces rendements de précipitation ont été déterminés par dosage des éléments résiduels au sein du surnageant (et eaux de lavages) par ICP-AES. Le Tableau 1 présente les rendements de précipitation moyens obtenus pour les différents échantillons de rhabdophane dopés avec de l'uranium.

Tableau 1 : Rendements de précipitation moyens obtenus lors des synthèses de U-rhabdophane de formule $Nd_{1-2x}Ca_xU_xPO_4 \cdot nH_2O$ préparés par voie hydrothermale.

Rendements de précipitation	Valeur de x			
	0,025	0,05	0,075	0,1
U (%)	87,1 ± 0,2	90,4 ± 0,2	89,3 ± 0,2	88,5 ± 0,2
Nd (%)	96,2 ± 0,2	93,7 ± 0,2	80,2 ± 0,2	85,0 ± 0,2
Ca (%)	99,4 ± 0,2	97,7 ± 0,2	89,8 ± 0,2	89,6 ± 0,2
P (%)	95,0 ± 0,2	92,9 ± 0,2	83,0 ± 0,2	85,2 ± 0,2

En examinant ces résultats, d'importantes fluctuations de rendement sont observées en fonction de la valeur de x (pour le néodyme, le calcium et le phosphore). Par exemple, en ce qui concerne le rendement relatif au néodyme, l'élément majoritaire du U-rhabdophane, il varie de 80 à 96 %. En revanche, celui de l'uranium reste relativement constant (autour de 90 %).

Lors de la préparation du rhabdophane, un excès de calcium est nécessaire pour obtenir un rhabdophane monophasé. Selon la littérature [55], l'excès Ca / An requis était de 10 / 1. Cependant, dans cette étude, l'excès Ca / U a été fixé à 100 x. En se concentrant plus spécifiquement sur les rendements relatifs au calcium, il est observé que pour une valeur de x de 0,025, la totalité du calcium a précipité. En revanche, pour les valeurs de $x \geq 0,05$, il est possible que l'excès de calcium soit encore trop important et nécessite donc d'être réduit à nouveau.

Pour obtenir des conditions de synthèse idéales, il serait intéressant de poursuivre cette étude sur la synthèse des U-rhabdophanes afin d'améliorer le rendement de précipitation de l'uranium et ainsi parvenir à la précipitation complète des actinides.

B. Caractérisation des précurseurs de type rhabdophane

a. Détermination de la composition moyenne

La détermination de la composition chimique des rhabdophanes synthétisés a été effectuée par des mesures ICP-OES à l'issue de leur dissolution totale (Tableau 2).

Tableau 2 : Composition chimique d'échantillons de type rhabdophane de formule $Nd_{1-2x}Ca_xU_xPO_4$, nH_2O , préparés par voie hydrothermale à 110 °C pendant 4 jours.

	Nd	Ca	U	P
	Ca + Nd + U	Ca + Nd + U	Ca + Nd + U	Ca + Nd + U
Valeur cible	1-2x	x	x	1,00
x				
0,025	0,96 ± 0,05	0,017 ± 0,001	0,026 ± 0,001	1,11 ± 0,06
0,05	0,90 ± 0,05	0,042 ± 0,002	0,056 ± 0,003	1,12 ± 0,06
0,075	0,85 ± 0,04	0,064 ± 0,003	0,082 ± 0,004	1,13 ± 0,06
0,1	0,82 ± 0,04	0,085 ± 0,004	0,099 ± 0,005	1,12 ± 0,06

Indépendamment de la teneur en uranium, les analyses ont révélé des disparités par rapport à la composition visée. Ainsi, le rapport P / M est constant pour toutes les valeurs de x considérées ($0,025 \leq x \leq 0,1$) et toujours légèrement plus élevé que la valeur attendue. Les résultats reportés dans le Tableau 2 indiquent donc une légère déviation par rapport au mécanisme de substitution proposé (2 ions Nd^{3+} substitués par un ion Ca^{2+} et par un ion U^{4+}). Bien que les fractions molaires du néodyme et de l'uranium se rapprochent des valeurs attendues, la teneur en calcium est systématiquement inférieure à la valeur cible malgré l'excès important de calcium introduit initialement dans le mélange de cations. Une hypothèse plausible pour expliquer ces résultats pourrait être l'oxydation partielle de l'uranium en uranyle au cours du traitement hydrothermal. Dans ce scénario, l'uranium introduit dans le système, une fois oxydé, pourrait également précipiter partiellement avec des ions phosphate sous forme de phase secondaire, ce qui permettrait d'expliquer l'excès de phosphore en considérant que x correspond à la valeur du calcium et non celle de l'uranium. Une autre possibilité pourrait être la substitution directe de quatre ions Nd^{3+} par trois ions U^{4+} , conduisant ainsi à la formation d'une lacune cationique. Bien que ce type de substitution directe ait été observé dans des échantillons naturels [25], elle n'a jamais été mise formellement en évidence lors de la synthèse d'échantillons synthétiques. Il serait alors possible que ce mécanisme coexiste avec celui de la double substitution, puisque la quantité de calcium incorporée demeure non négligeable.

b. Analyse structurale par DRX

Des analyses de diffractions des rayons X sur poudre ont été effectuées sur les différents composés synthétisés par voie hydrothermale. L'objectif était de confirmer qu'ils cristallisent effectivement dans une structure de type rhabdophane, afin de garantir leur qualité en tant que précurseurs potentiels pour la préparation de monazite-chérolite. Les diffractogrammes des échantillons préparés sont représentés dans la Figure 6 et comparés à la référence rhabdophane [51].

Ces résultats confirment que les échantillons préparés sont monophasés, constitués exclusivement de la structure rhabdophane dans sa forme monoclinique, ou que la présence de toute phase secondaire est en deçà de la limite de détection de cette méthode.

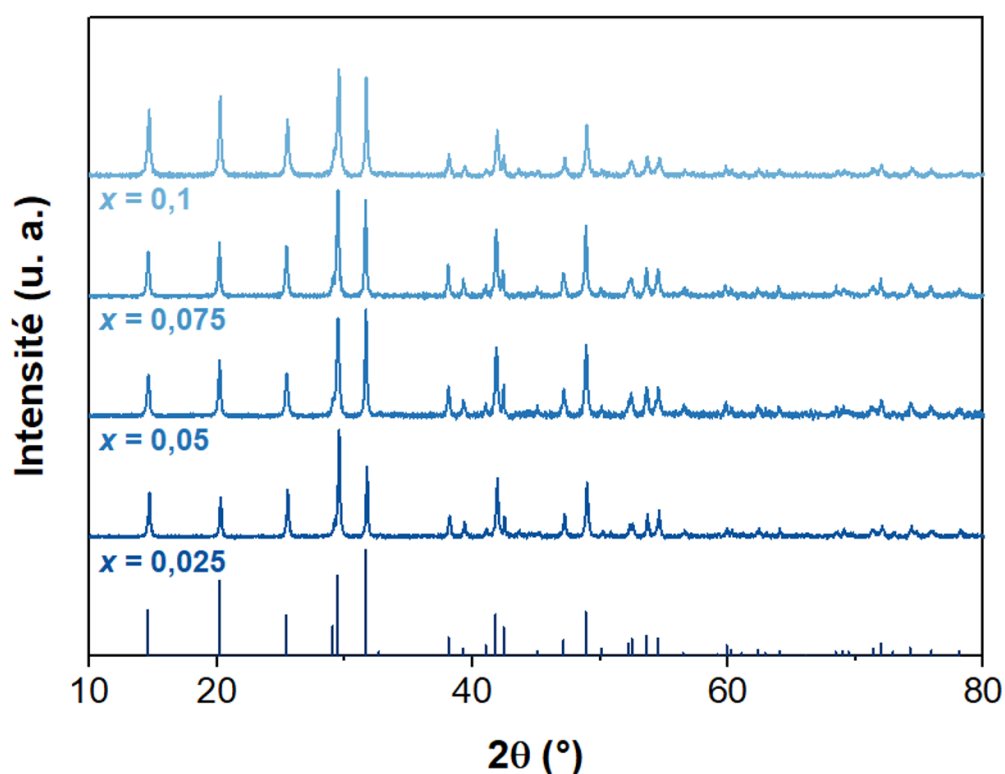


Figure 6 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre obtenus pour les précurseurs rhabdophane de formule $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{U}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, préparés par voie hydrothermale. Les pics de référence associés au rhabdophane $\text{SmPO}_4 \cdot 0,667 \text{H}_2\text{O}$ [51] sont représentés par les barres verticales noires.

Des affinements de Rietveld des diffractogrammes des rayons X sur poudre ont été effectués pour mettre en évidence l'influence de l'incorporation d'uranium sur les paramètres de maille. Les résultats, présentés dans le Tableau 3, révèlent une diminution du volume de la maille avec l'augmentation de la teneur en uranium. En prenant en considération les rayons ioniques effectifs de Nd^{3+} , de Ca^{2+} , et de U^{4+} en coordinance 9, (respectivement 1,163 Å, 1,18 Å, et 1,05 Å [2]), cette observation suggère que l'uranium est bien incorporé au sein de la structure du rhabdophane.

Tableau 3 : Paramètres de maille extraits du fichier .cif après affinement de Rietveld de la structure des échantillons de type rhabdophane de formule $Nd_{1-2x}Ca_xU_xPO_4, nH_2O$.

x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	v (Å ³)
0,025	28,3216(1)	7,0062(1)	12,1320(1)	115,47(1)	2173,36(1)
0,05	28,3231(1)	7,0039(1)	12,1251(1)	115,46(1)	2171,62(1)
0,075	28,3174(1)	7,0012(1)	12,1222(1)	115,40(1)	2170,94(1)
0,1	28,3192(1)	6,9979(1)	12,1210(1)	115,40(1)	2169,87(1)

c. Observations morphologiques par MEB

Les micrographies enregistrées par MEB pour les rhabdophanes synthétisés sont présentées sur la Figure 7. Quelle que soit la teneur en uranium incorporé au sein du rhabdophane (*i.e.* 2,5 ; 5 ; 7,5 et 10 %mass. d'uranium), une morphologie sous forme d'aiguilles a été observée. Ce résultat est en accord avec les observations réalisées par Qin *et al.* [55] lors des synthèses de Th-rhabdophane. Les différentes images obtenues n'ont révélé aucune modification de la morphologie, ce qui tend à renforcer les conclusions tirées des analyses structurales, qui indiquent l'absence de phase secondaire au sein des échantillons de type rhabdophane. Cela implique également qu'il n'y a aucun effet de la composition sur la morphologie obtenue.

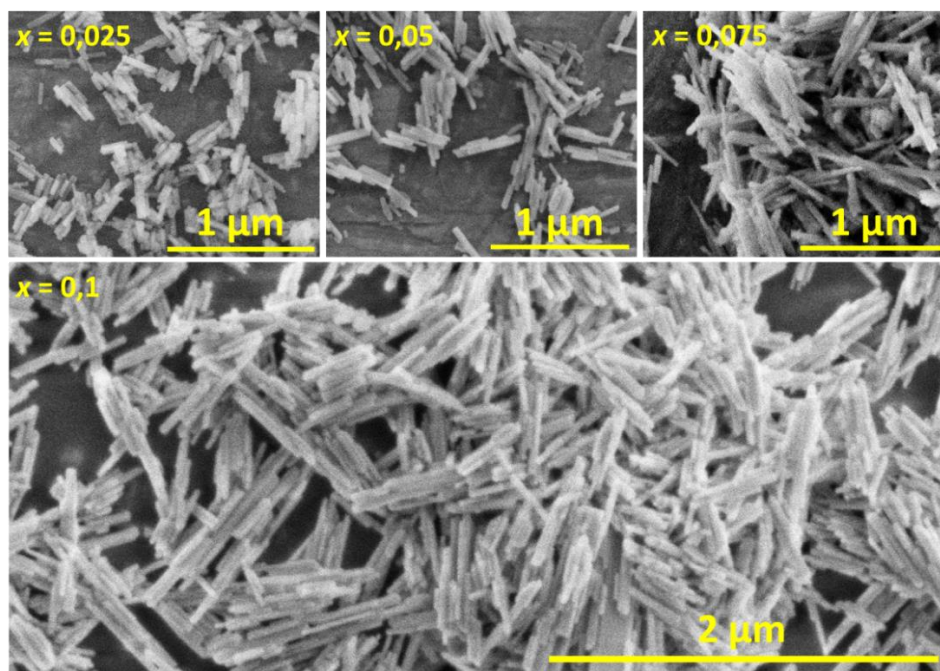


Figure 7 : Micrographies réalisées par MEBE des précurseurs de type rhabdophane préparés par voie hydrothermale ($Nd_{1-2x}Ca_xU_xPO_4, nH_2O$).

2. Etude de la conversion thermique du précurseur rhabdophane en monazite-chérolite

A. Influence de l'atmosphère de conversion sur les principales propriétés chimiques des solutions solides U-monazite-chérolite.

a. Impact de la nature de l'atmosphère sur les températures de déshydratation et de changement de phase

Des expériences ATD/ATG ont été entreprises sous atmosphère inerte et oxydante afin de suivre le processus de déshydratation puis de conversion du U-rhabdophane en monazite-chérolite. La Figure 8 présente un exemple des courbes obtenues sous ces deux atmosphères pour le rhabdophane $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4, n\text{H}_2\text{O}$. Les figures représentant les résultats des analyses ATD/ATG des autres compositions ($x = 0,025$; $0,05$ et $0,075$) sont reportées en Annexe A.

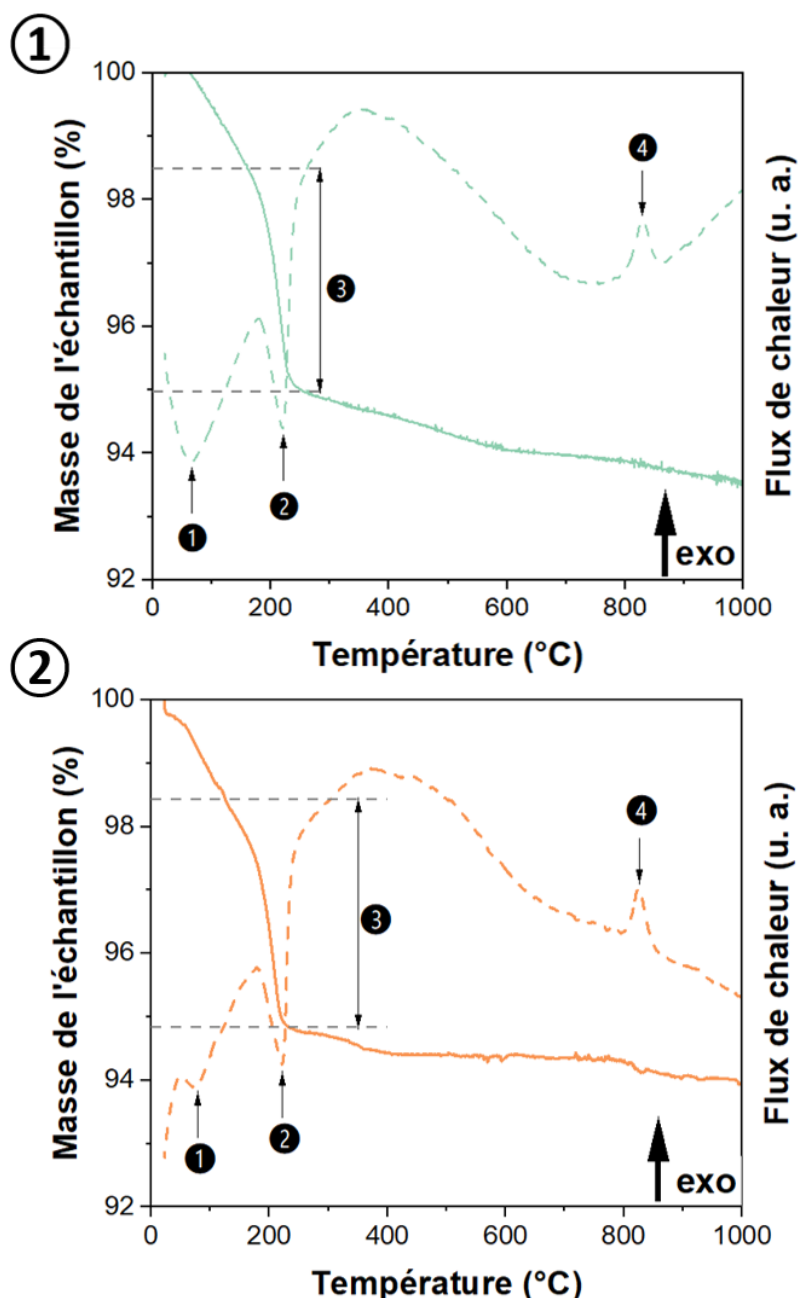


Figure 8 : Analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles enregistrées lors de la conversion du rhabdophane $\text{Nd}_{0.8}\text{Ca}_{0.1}\text{U}_{0.1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ effectuée sous argon (①) et sous air (②).

D'après la Figure 8, le processus de déshydratation présente des similitudes sous les deux atmosphères. Pour tous les échantillons, la déshydratation se déroule en deux étapes (① et ②) aboutissant au rhabdophane anhydre. Un premier pic endothermique (①) de faible intensité est observé à très faible température (*i.e.* en dessous de 100 $^{\circ}\text{C}$) et a été attribué à la formation de la forme hémihydrate $\text{Nd}_{0.8}\text{Ca}_{0.1}\text{U}_{0.1}\text{PO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ [57]. Un second pic endothermique (②), plus prononcé (vers 200 $^{\circ}\text{C}$), correspond à la déshydratation complète de la structure du rhabdophane, conduisant à la forme hexagonale [60]. La teneur en eau mesurée au sein des échantillons s'établit donc entre 0,64 et 0,79 molécule d'eau par unité formulaire (Tableau 4). Elle est donc proche de la quantité d'eau structurale proposée par

Mesbah *et al.* [51] (soit 0,667 H₂O par unité formulaire), et dans la gamme généralement observée pour les Th-rhabdophanes ou LnPO₄·nH₂O. Cette valeur traduit l'adsorption de quantités variables de molécules d'eau à la surface des échantillons ainsi que leur incorporation dans les canaux zéolitiques [67–69]. La zone ③, comprise entre les deux traits horizontaux en pointillés gris, correspond à la perte de masse de l'eau structurale (le passage du rhabdophane hémi-hydraté au rhabdophane anhydre). Le pic exothermique (④) observé entre 690 et 780 °C correspond à la transition de phase irréversible du U-rhabdophane en monazite-chéralite. La température de déshydratation complète du rhabdophane a été calculée à partir de la dérivée seconde de la courbe ATG, tandis que la température de transition de phase correspond au maximum du pic exothermique observé en ATD. Les températures obtenues pour tous les échantillons préparés sont répertoriées dans le Tableau 4 et comparées aux données disponibles dans la littérature.

Tableau 4 : Températures de déshydratation et de transition obtenues à partir des expériences d'ATD et d'ATG pour les échantillons de Nd_{1-2x}Ca_xU_xPO₄·nH₂O traités sous Ar (①) ou sous air (②).

x	Température de déshydratation totale (°C)	Température de conversion (°C)	H ₂ O par unité de formule (quantité totale)	Réf.	
①	0	244	784	0,8 – 1,1	[60]
		230 ± 5	700 ± 50		[58]
		210 ± 3	693 ± 1	0,68 ± 0,05	[67]
	0,025	223 ± 5	826 ± 5	0,79 ± 0,05	Cette étude
	0,050	221 ± 5	824 ± 5	0,64 ± 0,05	Cette étude
	0,075	217 ± 5	833 ± 5	0,67 ± 0,05	Cette étude
	0,100	214 ± 3	762 ± 1	0,79 ± 0,05	[67]
		213 ± 5	817 ± 5	0,72 ± 0,05	Cette étude
②	0	230 ± 5	700 ± 50		[58]
	0,025	214 ± 5	805 ± 5	0,77 ± 0,05	Cette étude
	0,050	217 ± 5	837 ± 5	0,75 ± 0,05	Cette étude
	0,075	216 ± 5	832 ± 5	0,65 ± 0,05	Cette étude
	0,100	221 ± 5	828 ± 5	0,65 ± 0,05	Cette étude

Ces résultats indiquent que l'incorporation d'uranium et de calcium au sein de la structure du rhabdophane a un faible impact sur la température de déshydratation de cette phase.

Afin d'étudier l'influence de l'incorporation de l'uranium sur la température de conversion de la transition de phase de l'U-rhabdophane à l'U-monazite-chéralite, les données obtenues par ATD ont été tracées en fonction du rayon ionique moyen dans la Figure 9. Les

rayons ioniques moyens ont été calculés en prenant en considération les rayons ioniques effectifs de Nd^{3+} , Ca^{2+} , et U^{4+} en coordinence 9, (respectivement 1,163 Å, 1,18 Å, et 1,05 Å [2]).

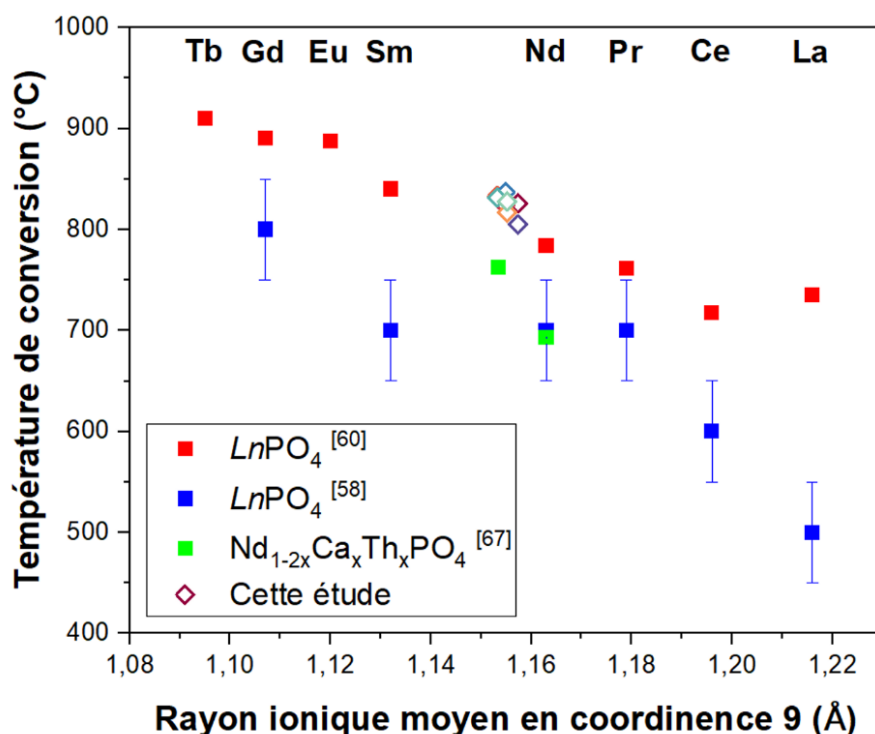


Figure 9 : Variation de la température de transition de phase du rhabdophane à la solution solide de monazite-chéralite en fonction du rayon ionique moyen en coordinence 9. Les données pour les pôles purs de la monazite ont été extraites de Kijkowska *et al.* [60], Jonasson *et Vance* [58], les données pour la Th-monazite-chéralite ont été extraites de Qin *et al.* [67].

La température de transition de phase du U-rhabdophane à la solution solide de U-monazite-chéralite s'est avérée plus élevée que la température de conversion du Th-rhabdophane de rayon ionique moyen équivalent obtenue par Qin *et al.* [67] et plus proche des données obtenues par Kijkowska [60] pour $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (avec $\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$). Cette observation a permis de conclure que le champ d'existence thermique des rhabdophanes U était plus grand que celui obtenu pour les Th-rhabdophanes. Ce résultat suggère que les propriétés thermodynamiques respectives des U-rhabdophanes et des Th-rhabdophanes diffèrent légèrement. Kijkowska [60] a préparé des échantillons de rhabdophane par cristallisation à partir d'une solution bouillante de H_3PO_4 2 mol.L⁻¹ contenant 0,02 mol.L⁻¹ d'éléments lanthanides. Les données obtenues par Kijkowska étaient également systématiquement plus élevées que celles mesurées par Jonasson *et al.* [58] pour la conversion du rhabdophane en monazite. Non seulement le protocole de synthèse des rhabdophanes hydratés était différent (reflux de $\text{Ln}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ dans une solution de HNO_3 0,1 mol.L⁻¹), mais Jonasson *et al.* [58] n'ont pas précisé la nature de l'atmosphère utilisée dans leurs expériences ATD. Cette comparaison a montré que plusieurs facteurs pouvaient affecter

la température de transition, bien qu'il y ait une diminution générale de la température de conversion avec l'augmentation du rayon ionique moyen des cations.

b. Impact de la nature de l'atmosphère sur les paramètres de maille

Les poudres préparées à l'issue de la conversion thermique sous air ou sous argon ont été analysées par DRX (Figure 10). Les diagrammes RX des échantillons convertis sous argon avec $x \geq 0,05$ ont révélé la présence de deux pics supplémentaires (à 17,9 ° et 20,7 °). Ces deux pics pourraient être attribués à de faibles quantités de la phase α -UP₂O₇, déjà identifiée comme un intermédiaire réactionnel lors de la transition de phase irréversible du rhabdophane en monazite-chéralite par Bréginoux *et al.* [28]. La phase α -UP₂O₇ a également été fréquemment observée comme intermédiaire réactionnel lors de la synthèse de phosphates d'uranium tels que U(VO₂)(PO₄)₂ ou U₂O(PO₄)₂ [70,71]. Cependant, sous atmosphère inerte, Bréginoux *et al.* [28] ont relevé la décomposition totale de α -UP₂O₇ entre 900 et 1000 °C, et ont pu préparer une chéralite Ca_{0,5}U_{0,5}PO₄ monophasique au-dessus de 1100 °C. Plusieurs explications sont envisageables pour expliquer la présence de α -UP₂O₇ au sein des échantillons calcinés.

En premier lieu, une partie de l'uranium pourrait se ségréger dans la phase α -UP₂O₇ au cours du traitement thermique du rhabdophane en raison d'un défaut de calcium pour compenser intégralement la charge dans la structure de la monazite-chéralite. En second lieu, une fraction de l'uranium pourrait avoir précipité dans une phase autre que le rhabdophane au cours de la synthèse hydrothermale. Cette phase secondaire pourrait alors être convertie en α -UP₂O₇ lors du traitement thermique sous atmosphère d'argon et ne serait pas entièrement décomposée après calcination à 1100 °C. Cependant, la présence de α -UP₂O₇ n'a pas été mise en évidence après conversion sous air, indiquant ainsi des mécanismes de conversion différents, impliquant probablement différents intermédiaires réactionnels ou un comportement distinct de α -UP₂O₇ sous air en raison de l'oxydation de U(IV) en U(VI) [70]. En effet, les échantillons de U-rhabdophane calcinés sous air forment tous des monazites-chéralites monophasées.

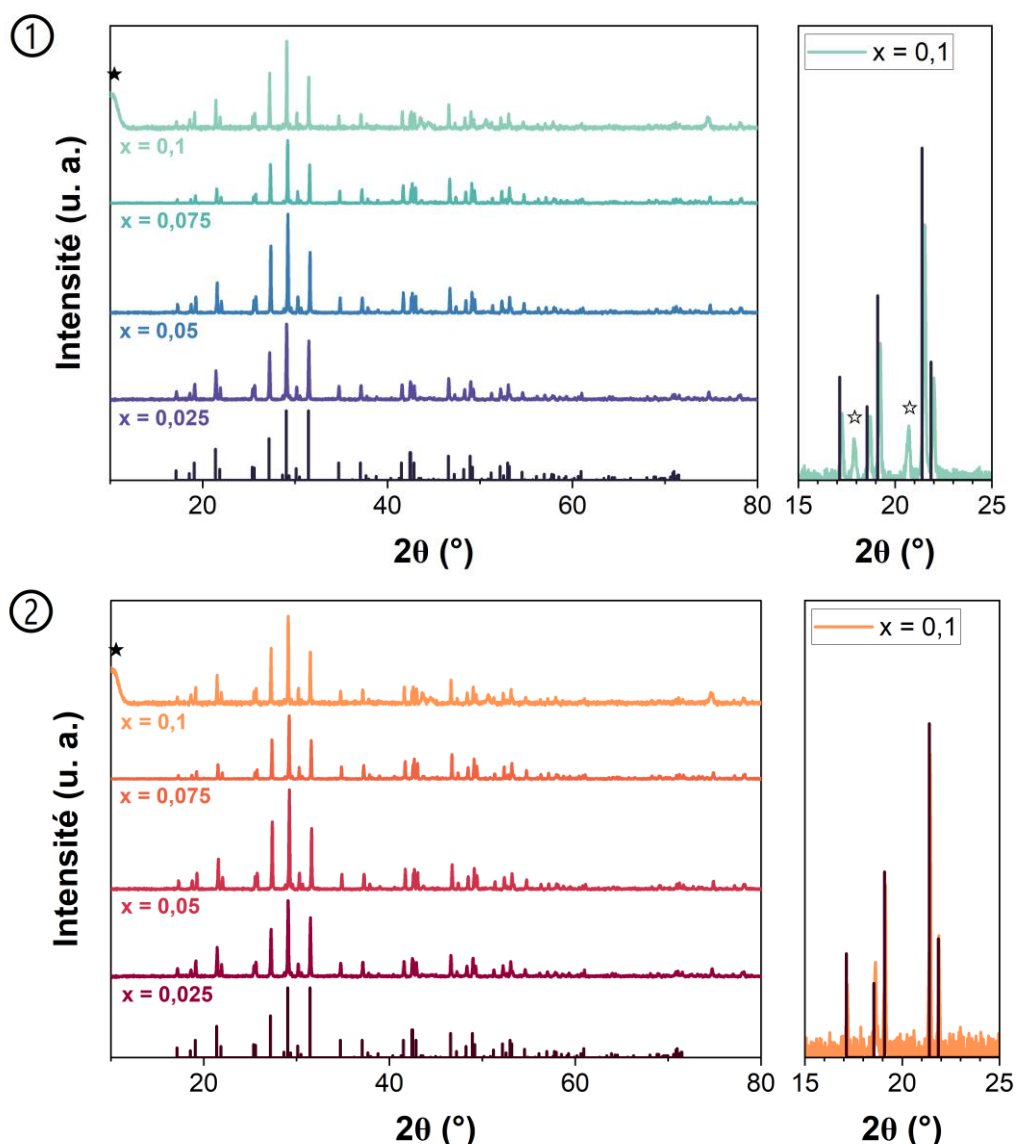


Figure 10 : Diffractogrammes des rayons X obtenus après conversion thermique de U-rhabdophane en monazite-chéralite à 1100 °C pendant 6 heures sous atmosphère inerte (①) ou sous air (②). Les pics de références associés à la phase monazite NdPO_4 [72] sont représentés par les barres verticales noires, tandis que les étoiles noires et blanches indiquent respectivement le dôme du support et les pics attribués à la phase secondaire (i.e. $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$).

Les diffractogrammes des rayons X des solutions solides de monazite-chéralite ont été affinés par la méthode Rietveld. Un exemple des affinements de monazite-chéralite de formule $\text{Nd}_{0.8}\text{Ca}_{0.1}\text{U}_{0.1}\text{PO}_4$ convertie sous argon et sous air est présenté sur la Figure 11. Les paramètres de maille obtenus sont reportés dans le Tableau 5.

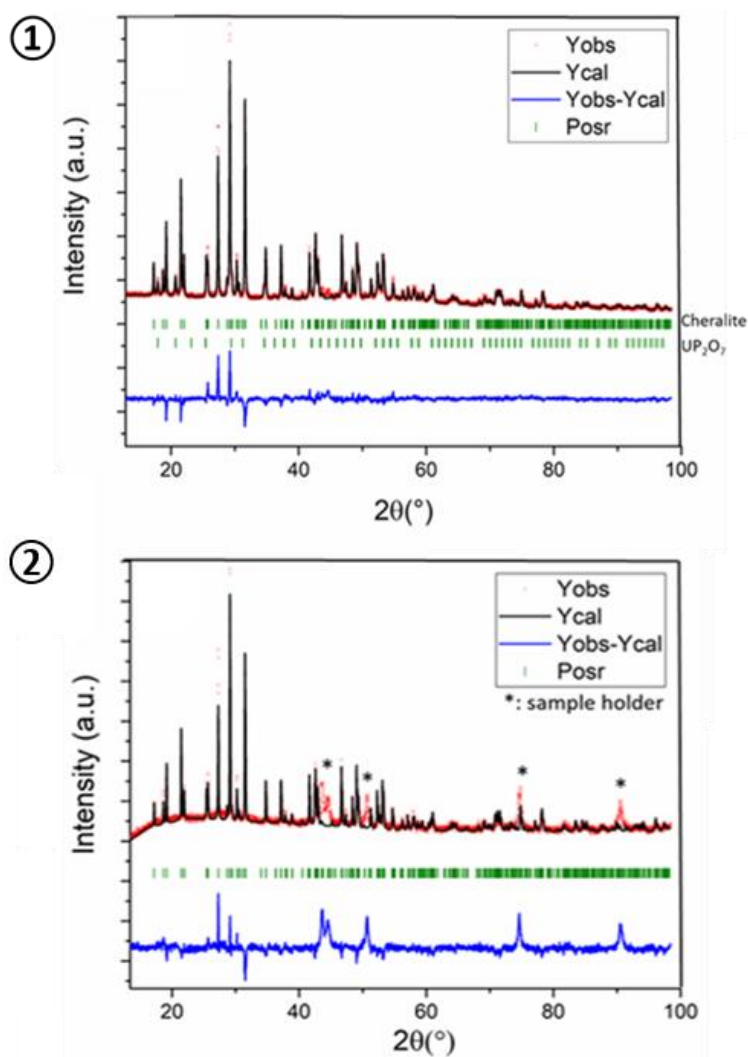


Figure 11 : Résultat d'affinement par la méthode de Rietveld du diffractogramme RX des solutions solides de monazite-chéralite de formule $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ converties sous argon (①) ou sous air (②).

Tableau 5 : Paramètres de maille extraits du fichier .cif à l'issue de l'affinement par la méthode de Rietveld de la structure des solutions solides de monazite-chéralite de formule $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{U}_x\text{PO}_4$ converties sous argon (①) ou sous air (②).

	x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	v (Å ³)
①	0,025	6,7380(1)	6,9520(1)	6,4078(1)	103,69(1)	291,63(1)
	0,05	6,7356(1)	6,9489(1)	6,4084(1)	103,69(1)	291,42(1)
	0,075	6,7327(1)	6,9453(1)	6,4079(1)	103,71(1)	291,10(1)
	0,1	6,7287(1)	6,9410(1)	6,4053(1)	103,72(1)	290,61(1)
②	0,025	6,7383(1)	6,9523(1)	6,4083(1)	103,69(1)	291,68(1)
	0,05	6,7359(1)	6,9490(1)	6,4087(1)	103,69(1)	291,45(1)
	0,075	6,7319(1)	6,9437(1)	6,4048(1)	103,71(1)	291,01(1)
	0,1	6,7293(1)	6,9409(1)	6,4064(1)	103,70(1)	290,71(1)

La Figure 12 illustre la variation du volume de maille des solutions solides de monazite-chéralite contenant de l'uranium en fonction de la fraction molaire d'uranium ciblée (notée x). Les volumes de maille des solutions solides de monazite-chéralite converties sous argon ou sous air diminuent de manière linéaire avec le taux d'incorporation.

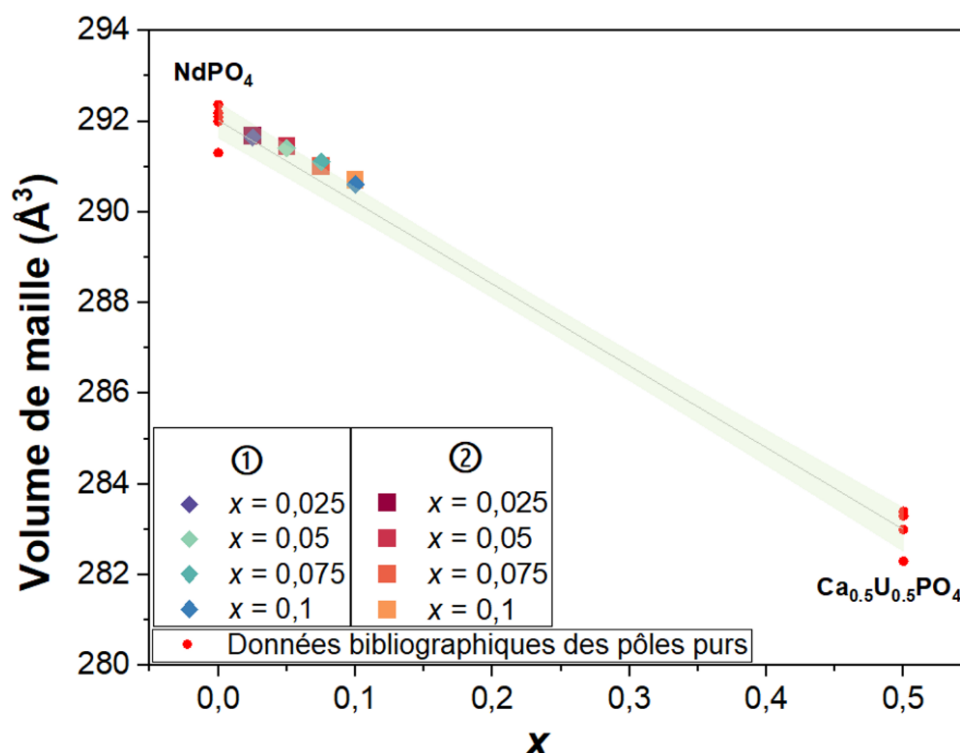


Figure 12 : Volumes de maille affinés pour les solutions solides de monazite-chéralite de formule $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{U}_x\text{PO}_4$ préparées sous argon (①) ou sous air (②). Les points rouges correspondent aux volumes de maille des pôles purs reportés dans la littérature [10,28,52,61,69,73–75]. La ligne continue correspond à la loi de Retger ajustée, tandis que la zone verte correspond à l'intervalle de confiance à 95 %.

En comparant les volumes de maille de la monazite-chéralite préparée avec $x \leq 0,1$ aux données reportées dans la littérature pour les pôles purs (*i.e.* NdPO_4 et $\text{Ca}_{0.5}\text{U}_{0.5}\text{PO}_4$), une légère déviation par rapport à la loi de Retger est mise en évidence. Cependant, en raison des faibles taux d'incorporation de l'uranium au sein des échantillons préparés, il est difficile de conclure quant à l'idéalité de la solution solide. De plus, en tenant compte de la présence de la phase supplémentaire $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$, la fraction molaire réelle de l'uranium dans la phase monazite-chéralite convertie sous argon est inférieure à la valeur x ciblée, tout comme l'écart par rapport à la loi de Retger.

Néanmoins, les volumes de maille déduits de l'affinement des diffractogrammes des rayons X indiquent une incorporation réussie de l'uranium (IV) au sein de la structure, puisque le volume de maille décroît avec l'augmentation du taux d'incorporation en suivant une variation proche de la loi de Retger.

c. Impact de la nature de l'atmosphère sur la morphologie

Les échantillons convertis en monazite-chérolite ont également été observés par MEB afin d'étudier si l'atmosphère de conversion pouvait présenter un impact sur la morphologie des solides obtenus (Figure 13). Ces deux micrographies ont été obtenues après conversion thermique pendant 6 heures à 1100 °C, d'un rhabdophane de formule $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sous atmosphère inerte (①) ou sous air (②). La préparation des échantillons a été réalisée de manière identique à l'analyse des précurseurs de type rhabdophane (à savoir, déposé sur un plot poli et dispersé à l'éthanol uniquement).

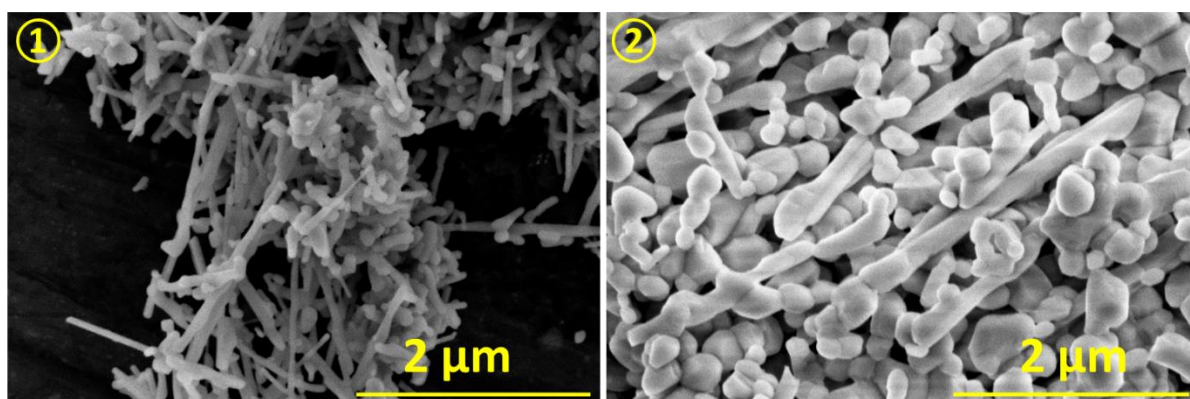


Figure 13 : Micrographies réalisées par MEB de échantillons de monazite-chérolite de formule $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ préparés par conversion de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sous atmosphère d'argon (①) ou sous air (②).

En observant ces micrographies, une nette différence de morphologie peut être mise en évidence. La comparaison de ces images avec celle présentée pour le précurseur sur la Figure 7 révèle de légères modifications morphologiques lors d'une conversion sous argon (Figure 13-①). En revanche, la conversion du précurseur sous air (Figure 13-②) conduit à une modification morphologique marquée des cristaux, avec une augmentation significative de leur largeur (d'un facteur 6 environ) et un arrondissement progressif. Toutefois, la présence d'une phase secondaire potentielle présentant une morphologie différente n'a été démontrée dans aucun échantillon.

d. Impact de la nature de l'atmosphère sur la spéciation de l'uranium

Les échantillons de monazite-chérolite obtenus par conversion thermique sous atmosphère inerte et sous air ont également été caractérisés par spectroscopies d'absorption infrarouge et d'émission Raman. L'objectif principal de ces analyses était de vérifier l'absence du motif uranyle au sein des échantillons convertis thermiquement. En effet l'entité uranyle conduit à l'observation de bandes de vibration caractéristiques et facilement identifiables sur

les spectres infrarouge et Raman [76]. Les spectres Raman et FTIR des monazites-chéralites converties sous argon ou sous air sont présentés dans la Figure 14.

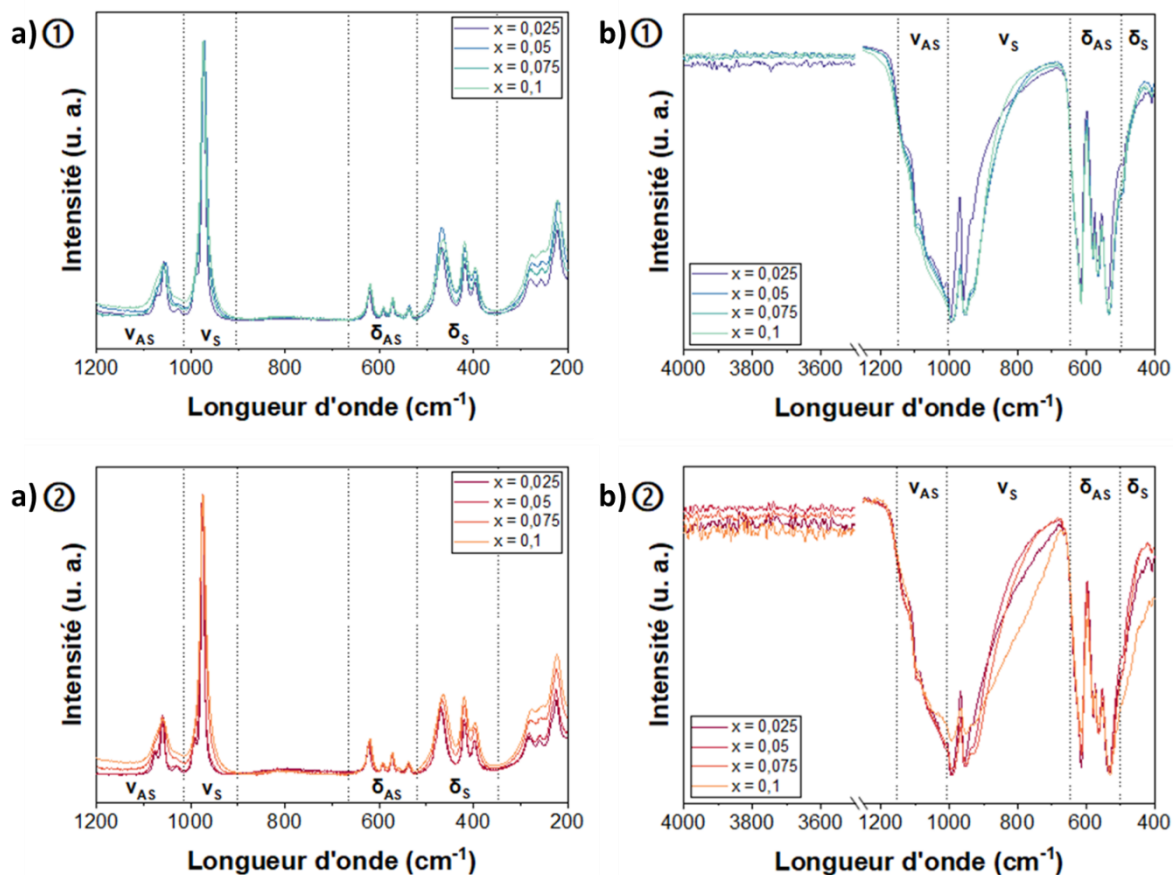


Figure 14 : Spectres Raman enregistrés sur le domaine 200-1200 cm^{-1} dans le cas des solutions solides de monazite-chéralite de formule $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{U}_x\text{PO}_4$ préparées par conversion thermique sous atmosphère d'argon ① ou sous air ② (a) et spectres d'absorption infrarouge correspondant, enregistrés sur le domaine 400-4000 cm^{-1} (b).

Les spectres Raman (Figure 14-a) des échantillons de formule $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{U}_x\text{PO}_4$ (avec $x \leq 0,1$) présentent tous les modes de déformation du tétraèdre PO_4 entre 300 et 800 cm^{-1} , et les bandes caractéristiques des modes d'étirement entre 900 et 1200 cm^{-1} . Les positions des différentes bandes et leurs attributions, basées sur la publication de Clavier *et al.* [77], sont listées dans le Tableau 6. La comparaison des spectres Raman des monazites-chéralites obtenues par traitement thermique sous atmosphère d'argon ou sous air, n'a pas révélé de modifications particulières. Les positions des bandes de vibration sont très proches. Par exemple, la bande la plus intense, attribuée à la vibration d'élongation symétrique de la liaison P-O dans les groupes phosphates, $\nu_{\text{S}}(\text{P-O})$, est comprise entre 972 et 976 cm^{-1} , quelle que soit l'atmosphère de conversion. Par ailleurs, l'absence d'une bande de vibration intense et étroite entre 820 et 880 cm^{-1} , caractéristique de la vibration d'élongation symétrique ν_{S} (souvent appelée ν_1 dans la littérature) de la liaison uranyle (U=O) [78,79], suggère l'absence d'entité UO_2^{2+} et la stabilisation potentielle de l'uranium tétravalent au cours de la conversion thermique, même lors du traitement sous air. Toutefois, il ne faut pas totalement exclure la

présence d'U⁶⁺, même si cela est peu probable en raison de la présence des ions phosphates. En effet, aucun phosphate d'U⁶⁺ n'est reporté dans la littérature.

Les spectres d'absorption infrarouge des échantillons de monazite-chérolite convertis sous argon ou sous air ne diffèrent pas fortement (Figure 14-b). Toutefois, une bande nette est observée entre 950 et 957 cm⁻¹, laquelle a été attribuée au mode d'élongation symétrique $\nu_s(\text{P-O})$. La position de cette bande n'est pas influencée de manière significative par la teneur en uranium ni par l'atmosphère de conversion. La vibration d'élongation antisymétrique active en spectroscopie infrarouge pour UO₂²⁺, ν_{AS} (également appelée ν_3), est généralement observée dans une plage comprise entre 910 et 962 cm⁻¹ [78–80]. Le chevauchement potentiel des bandes caractéristiques $\nu_s(\text{P-O})$ et $\nu_{AS}(\text{UO}_2^{2+})$ par spectroscopie infrarouge pourrait conduire à une mauvaise interprétation dans le cas des phosphates d'uranyle. Cependant, l'absence de bande très intense associée à la vibration ν_s (souvent appelée ν_1) sur les spectres Raman et la similitude observée entre les spectres des échantillons convertis sous atmosphère inerte ou oxydante, ont permis de conclure que le groupement uranyle était absent dans les échantillons de monazite-chérolite préparés, ou que la quantité était inférieure à la limite de détection de ces techniques. De plus, l'analyse des spectres d'absorption infrarouge montre également l'absence des vibrations associées à l'élongation symétrique et antisymétrique de la liaison O-H associée aux molécules d'eau (normalement situées entre 3650 et 3750 cm⁻¹). Ceci confirme que les solides caractérisés sont anhydres. En outre, les vibrations d'étirement symétrique et antisymétrique de la liaison (P-O-P), généralement observables respectivement à 737 et 955 cm⁻¹ sur le spectre infrarouge de $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$ ne sont pas mises en évidence dans les échantillons calcinés sous argon [81], bien que cette phase ait été identifiée par diffraction des rayons X. Cependant, il convient de noter que la bande $\nu_s(\text{P-O})$ est de très faible intensité sur les spectres infrarouge, ce qui pourrait expliquer son absence sur le spectre de la Figure 14–b.

Tableau 6 : Position des bandes de vibration relevées sur les spectres infrarouges et Raman enregistrés pour les solutions solides de monazite-chéralite de formule $Nd_{1-2x}Ca_xU_xPO_4$, préparées par conversion thermique de U-rhabdophane sous argon ① ou sous air ②. Les données de la littérature reportées pour $GdPO_4$, nH_2O sont indiquées comme référence [77].

	Spectroscopie Raman (cm^{-1})				Spectroscopie infrarouge (cm^{-1})			
	δ_S (P-O)	δ_{AS} (P-O)	ν_S (P-O)	ν_{AS} (P-O)	δ_S (P-O)	δ_{AS} (P-O)	ν_S (P-O)	ν_{AS} (P-O)
[77]		539				538		
	404	(567)		1004		570	(933)	1022
	428	577	987	1042	492	585	960	(1070)
	476	598		1071		623	995	1103
		632		1092		(642)		1137
x = 0,025	397	537		990		537	930	1014
	419	572	973	1028	491	567	958	1061
	469	592		1057		579	994	1094
		622		1072		615		1127
x = 0,050	396	537				532	928	
	418	572	972	1055	493	565	952	1010
	468	592				579	990	1092
		621				615		
x = 0,075	397	537				533	930	
	418	573	973	1058	493	565	952	1096
	466	590				580	990	1125
		621				615		
x = 0,100	394	536				532	930	
	419	572	976	1064	491	567	951	1094
	467	591				580	990	
		622				614		
x = 0,025	398	538		992		532	928	1010
	419	572	974	1029	493	564	957	1061
	469	592		1059		579	992	1092
		622		1075		614		1131
x = 0,05	398	537		1030		532	930	
	419	573	975	1060	493	565	951	1092
	467	592		1076		579	990	
		622				615		
x = 0,075	398	536				532	928	
	419	572	975	1059	493	564	950	1092
	467	591				579	991	
		621				614		
x = 0,100	396	536				530	928	
	419	571	974	1060	492	566	951	1012
	464	591				579	993	1061
		619				615		

Bien que cela puisse paraître étonnant, l'analyse des solides convertis sous air a révélé l'absence d'oxydation de l'uranium (IV) en uranium (VI). Néanmoins, compte tenu de la faible teneur en uranium au sein des échantillons, les méthodes employées jusqu'à présent manquent de sensibilité. Ainsi, des analyses par HERFD-XANES ont été réalisées afin d'étudier la spéciation de l'uranium au sein des solutions-solides de monazite-chérolite converties sous air. Cette technique consiste à exposer l'échantillon à des rayons X de haute énergie, provoquant l'excitation des électrons internes des atomes. La fluorescence résultante, émise lorsque ces électrons retournent à leur état initial est ensuite détectée avec une résolution en énergie élevée. Cette technique permet de réaliser une analyse fine des transitions électroniques près du seuil d'absorption des rayons X, fournissant des informations détaillées sur la spéciation chimique des éléments présents au sein de l'échantillon.

L'analyse HERFD-XANES de l'échantillon $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$, préparé par conversion thermique de l'U-rhabdophane à 1100 °C pendant 6 heures sous air, a été réalisée au seuil d'absorbance M_4 de l'uranium. Grâce à sa haute résolution spectrale, cette technique a permis de détecter la présence de plusieurs états d'oxydation de l'uranium dans l'échantillon de monazite-chérolite. La Figure 15 montre les spectres mesurés des deux références ainsi que celui de l'échantillon $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$. La métatorbernite, $(\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2, n\text{H}_2\text{O})$ [82], a été choisie comme référence de phosphate pur contenant de l'uranyle (UO_2^{2+}). Le spectre HERFD-XANES associé à cette référence présentait trois bandes caractéristiques distinctes propres aux composés à base de UO_2^{2+} . Les trois principaux pics de fluorescence ont été attribués à des transitions d'électrons $3d_{3/2}$ vers les orbitales de valence $5f_{\delta/\phi}$, $5f_{\pi^*}$ et $5f_{\sigma^*}$ [83,84]. Ces pics apparaissent respectivement à 3728,3, 3730,4 et 3734,3 eV sur le spectre de la métatorbernite. La deuxième référence était une phase pure de phosphate de U(IV), l'oxophosphate de diuranium, de formule $(\text{U}_2\text{O})(\text{PO}_4)_2$ [85–88]. Le spectre ne présentait qu'un seul pic important à 3726,9 eV attribué à la présence de U(IV). En raison d'environnements locaux différents, la position du pic associé à U(IV) dans la référence $(\text{U}_2\text{O})(\text{PO}_4)_2$ était décalée vers une valeur plus élevée d'énergie par rapport à UO_2 (reportée à 3723 eV par Massonnet *et al.* [89]). Afin de déterminer la proportion relative de U(IV) et de U(VI) au sein de la monazite-chérolite convertie sous air, le spectre HERFD-XANES de l'échantillon $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ a été ajusté par combinaison linéaire des deux spectres de référence. La Figure 15 montre le spectre calculé et la différence avec le spectre mesuré. Bien que la qualité de l'ajustement soit discutable en raison de variations dans l'environnement local de l'uranium au sein de la monazite-chérolite et des deux références, une estimation de la proportion de U(IV) et de U(VI) dans l'échantillon de monazite-chérolite a été réalisée, avec des teneurs respectives de 84 ± 2 %mol. et de 16 ± 2 %mol.

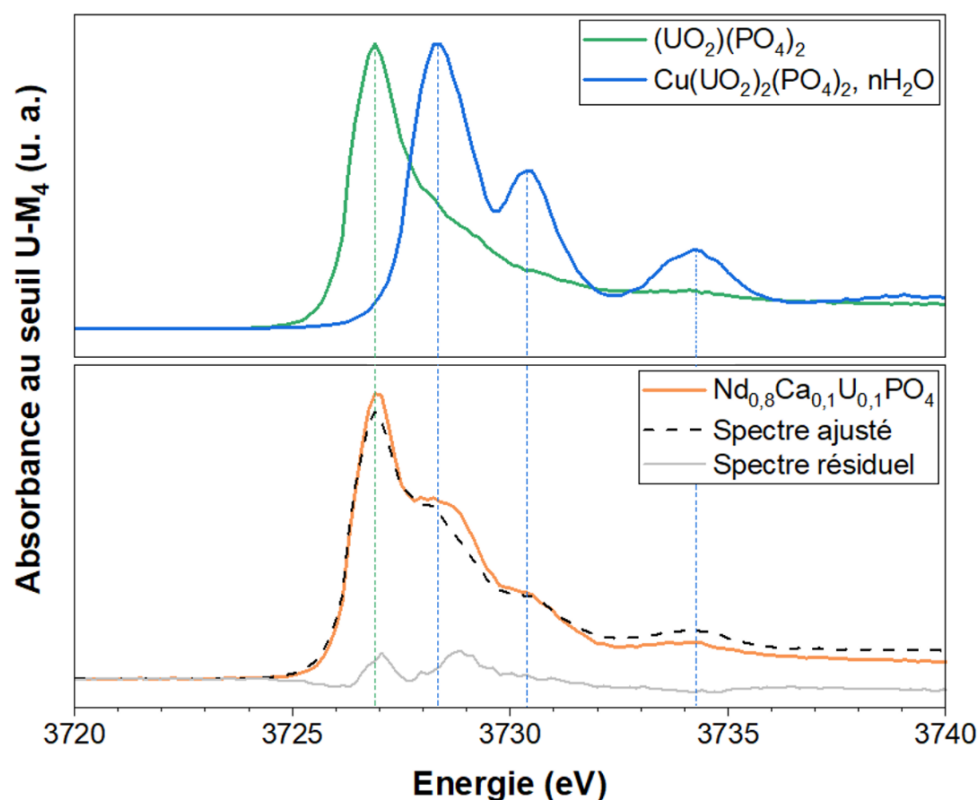


Figure 15 : Spectre HERFD-XANES mesuré au seuil d'absorption M_4 de l'uranium pour l'échantillon $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ converti sous air. Les spectres de référence des phosphates de U(IV) et de U(VI) ont été enregistrés en utilisant respectivement $(\text{U}_2\text{O})_2(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$. La ligne en pointillé correspond à l'ajustement du spectre obtenue pour $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ par combinaison linéaire des deux références.

La teneur en uranium au sein de l'échantillon préparé étant égale à 10 %mass., la fraction massique de U(VI) dans la monazite-chéralite est donc inférieure à 2 %mass. Cette faible quantité pourrait expliquer l'absence des bandes caractéristiques des vibrations des entités UO_2^{2+} sur les spectres infrarouges et Raman enregistrés pour cet échantillon (et *a fortiori*, dans les autres échantillons présentant de plus faibles teneurs en uranium). Il convient de noter que l'incorporation d'uranyle dans la structure de la monazite-chéralite est très improbable. La présence d'une phase secondaire mineure a donc été envisagée. Comme le diffractogramme des rayons X obtenu à l'aide d'une source de rayons X de laboratoire n'a pas mis en évidence la présence d'une phase secondaire (Figure 10-②), une analyse par diffraction des rayons X sous rayonnement synchrotron de l'échantillon $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ converti sous air a également été réalisée. La Figure 16 présente le diffractogramme des rayons X enregistré sur synchrotron et obtenu avec la station CX3.

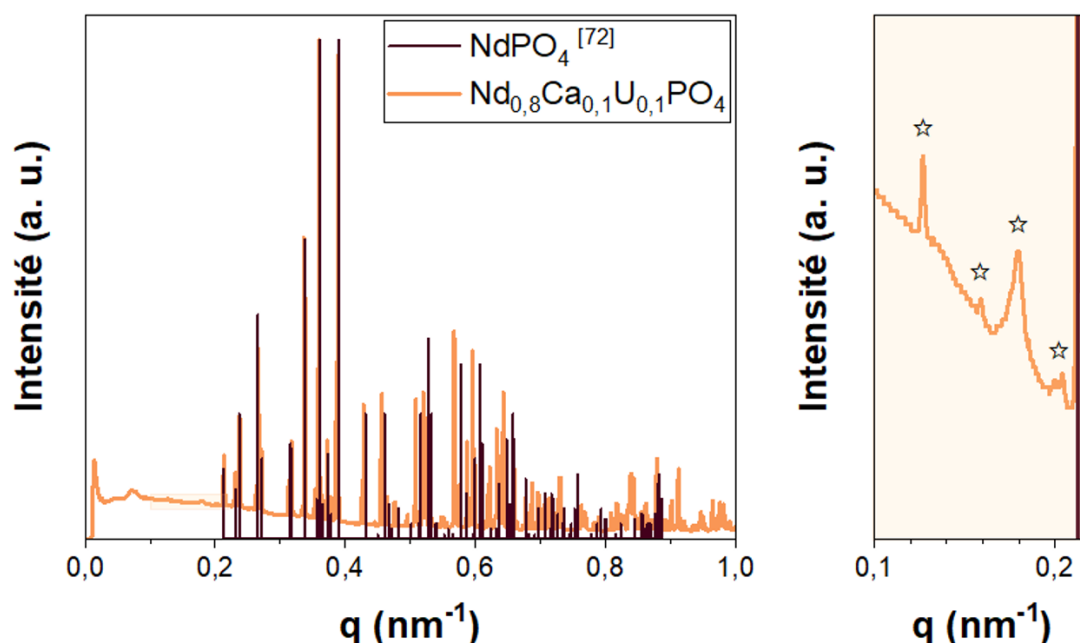


Figure 16 : Diagramme DRX sur synchrotron obtenu pour la monazite $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ convertie sous air à 1100 °C pendant 6 heures. Les barres verticales noires correspondent aux pics de références obtenus pour la monazite NdPO_4 [72] alors que les étoiles blanches correspondent aux pics supplémentaires observés à l'issue de l'expérience.

Ce diffractogramme des rayons X obtenu sur synchrotron a également été affiné par la méthode Rietveld ($a = 6,7241(1) \text{ \AA}$; $b = 6,9365(1) \text{ \AA}$; $c = 6,3994(1) \text{ \AA}$; $\beta = 103,70(1)^\circ$; $V = 289,97(1) \text{ \AA}^3$). En comparant ces résultats avec ceux obtenus avec la source de rayons X de laboratoire (Tableau 5), il apparaît que le volume de maille est inférieur à celui obtenu par l'affinement du diagramme DRX du même échantillon enregistré avec le dispositif de laboratoire. Toutefois, grâce à la grande sensibilité du dispositif expérimental, plusieurs pics supplémentaires de faible intensité ont été détectés entre 5 et 13° (représentés par les étoiles blanches sur la Figure 16). La nature de cette phase secondaire n'a néanmoins pas été identifiée, bien que le spectre HERFD-XANES ait confirmé qu'elle incorporait de l'uranyle [90]. Cette phase pourrait avoir été formée par précipitation au cours de la synthèse hydrothermale du précurseur U-rhabdophane, ou au cours du traitement thermique de conversion sous air.

Afin d'évaluer la composition de cette phase secondaire, 100 mg d'échantillon de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ ont été lavés pendant 5 jours dans 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol.L⁻¹ à 90 °C. L'échantillon lavé a également été caractérisé sur la ligne MARS. Le diagramme DRX résultant montre la disparition de l'ensemble des pics supplémentaires attribués à la présence de cette phase secondaire (Figure 17-①). En outre, le spectre HERFD-XANES au seuil d'absorption M_4 de l'uranium de l'échantillon lavé de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ a également été enregistré sur la ligne MARS (Figure 17-②). Celui-ci indique également la disparition complète de la contribution caractéristique de U(VI).

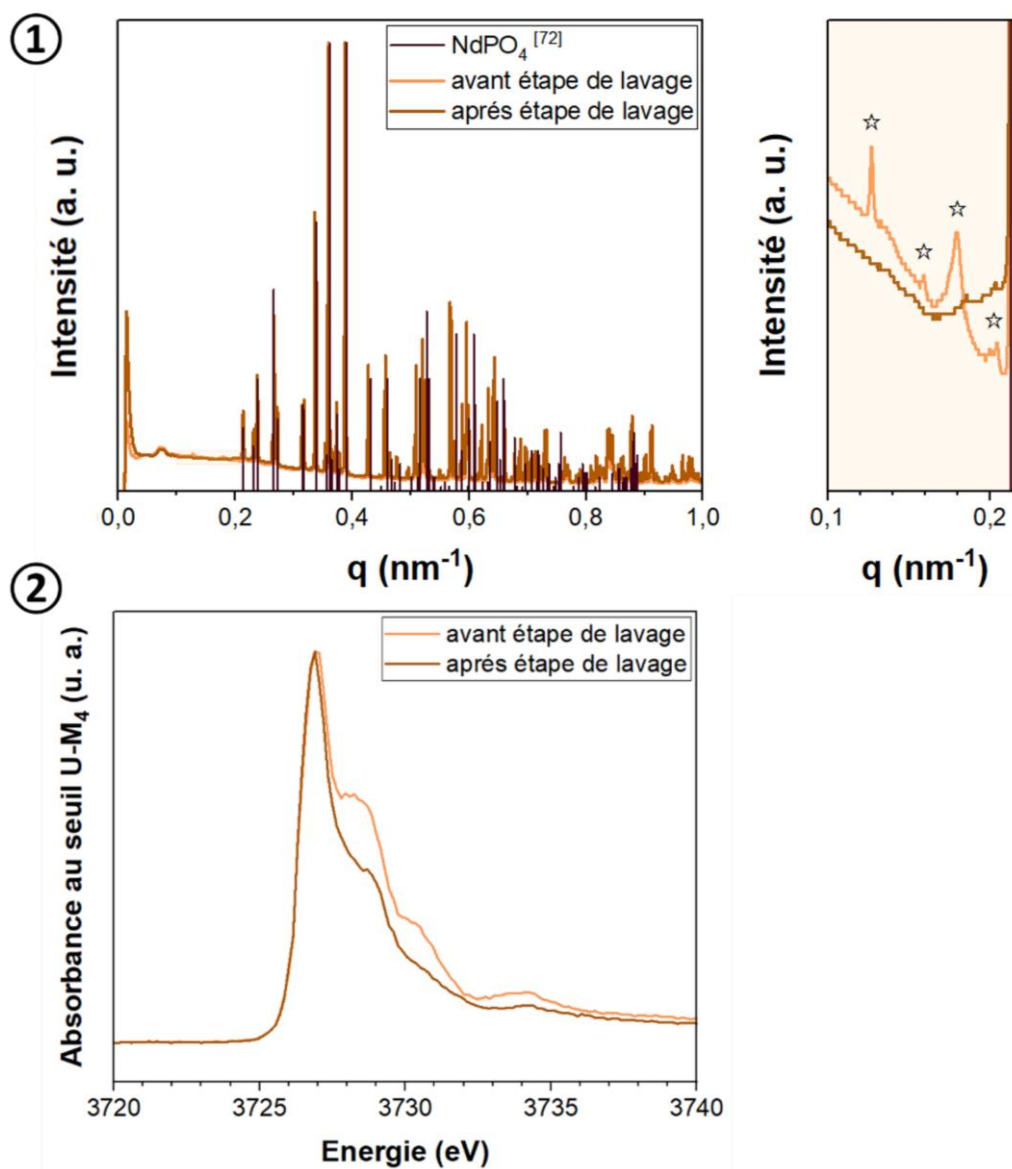


Figure 17 : Diagrammes DRX sur synchrotron (①) et spectres HERFD-XANES mesurés au seuil d'absorption M_4 de l'uranium (②) obtenus pour la monazite $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ convertie sous air avant et à l'issue de l'étape de lavage. Sur le diffractogramme RX, les barres verticales noires et les étoiles blanches correspondent respectivement aux pics associés à la référence NdPO_4 [72] ainsi qu'aux pics caractéristiques de la phase secondaire.

Parallèlement, les concentrations élémentaires en néodyme, uranium, calcium et phosphore dans la solution de lavage ont été déterminées par ICP-AES. Ces résultats indiquent que 21,3 %mol. de l'uranium initialement présent dans la phase solide a été dissous en 5 jours, avec 2,4 %mol. de phosphore et 4,8 %mol. de calcium. La fraction molaire de néodyme libérée en solution était négligeable, ce qui indique que la solution solide de monazite-chérolite ne s'est pratiquement pas dissoute au cours de l'étape de lavage. En supposant que les éléments libérés ne proviennent que d'une seule phase secondaire, sa stœchiométrie serait approximativement $\text{Ca} : \text{P} = 0,15$ et $\text{U} : \text{P} = 0,78$. La deuxième hypothèse serait que les phosphates de calcium et d'uranium pourraient avoir précipité au sein de deux phases

distinctes de stœchiométries inconnues. Néanmoins, ces résultats démontrent que l'U(VI) contenu dans l'échantillon avant lavage a été complètement incorporé en tant que phase secondaire. Cette phase de phosphate d'uranyle plus soluble a été aisément éliminée grâce au protocole de lavage.

Les analyses sur synchrotron ont permis de mettre en évidence qu'environ 21 %mol. de l'uranium précipité initialement dans la phase rhabdophane étaient présents dans une (ou plusieurs) phase secondaire(s) après un traitement thermique sous air. La limite d'incorporation de l'uranium tétravalent au sein de la structure monazite-chérolite atteint donc $x = 0,08$ plutôt que $x = 0,1$ comme indiqué initialement, lors de la conversion thermique des rhabdophanes sous air. L'utilisation de la valeur réelle de x dans la monazite-chérolite lavée rapproche le volume de maille calculé par affinement de Rietveld de la valeur estimée à l'aide de la loi de Retger (Figure 12). Cette observation indique que la principale raison de l'écart par rapport à la loi de Retger est une surestimation de la fraction molaire de l'uranium. De la même manière, les taux d'incorporation de l'uranium dans les monazites-chérolites converties sous atmosphère inerte, sont-eux aussi légèrement surestimés. En effet, la présence de l'intermédiaire réactionnel $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$, indique que la fraction molaire réelle de l'uranium dans la phase monazite-chérolite est inférieure à la valeur x ciblée.

B. Etude du mécanisme de conversion par DRX

Des analyses par diffraction des rayons X ont été conduites afin d'étudier le mécanisme de conversion du rhabdophane en monazite-chérolite sous atmosphère inerte ou sous air. A cet effet, deux types d'analyses par diffraction des rayons X ont été réalisés. La première implique la conversion du précurseur rhabdophane à différentes températures et sous les deux atmosphères étudiées (argon et air). Cette approche est qualifiée d'*ex-situ*, puisque pour chaque couple température/atmosphère, un traitement thermique a été effectué avant l'analyse de l'échantillon à température ambiante. La seconde approche est qualifiée d'analyse *in-situ*, puisqu'elle consiste à enregistrer les diffractogrammes au cours de la montée en température de l'échantillon. En effet, l'instrument de mesure est doté d'un four qui permet une élévation progressive de la température à des paliers spécifiques, tout en enregistrant les diffractogrammes des rayons X à chaque palier de température.

a. Analyse DRX ex-situ

Pour mener à bien ces analyses et minimiser les risques associés au précurseur, la décision d'opter pour l'utilisation d'un seul lot de rhabdophane pour chaque composition a été prise. Ce dernier a donc été séparé de manière à pouvoir réaliser les 14 traitements thermiques associant chacun un couple température/atmosphère (Tableau 7).

Tableau 7 : Détails des différents couples température/atmosphère considérés pour l'étude DRX en température ex-situ.

Couple température/atmosphère	Température (°C)						
	800	850	900	950	1000	1050	1100
Argon	800/Ar	850/Ar	900/Ar	950/Ar	1000/Ar	1050/Ar	1100/Ar
Air	800/air	850/air	900/air	950/air	1000/air	1050/air	1100/air

Pour réaliser cette étude, le précurseur de rhabdophane synthétisé et caractérisé a été introduit dans une nacelle en alumine, puis placé dans le four. Un four tubulaire en quartz a été utilisé pour les étapes de conversion sous atmosphère inerte, tandis qu'un four à moufle a été employé pour celles réalisées sous air. La rampe de montée en température a été fixée à 2 °C.min⁻¹, avec un temps de palier de 6 heures. Des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées pour tous les couples température/atmosphère (Figure 18).

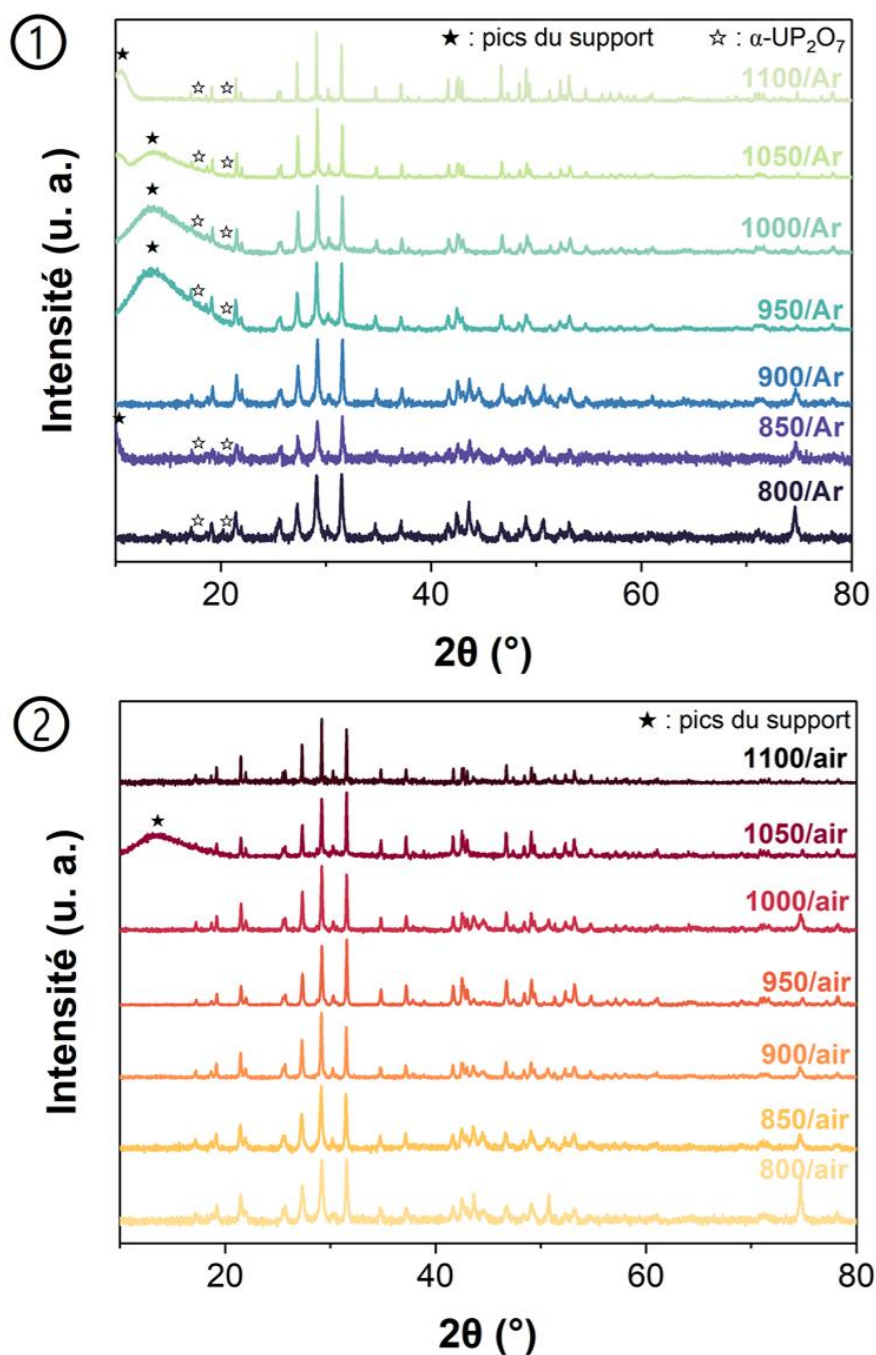


Figure 18 : Diffractogrammes des rayons X obtenus pour $\text{Nd}_{0.8}\text{Ca}_{0.1}\text{U}_{0.1}\text{PO}_4$ obtenu après conversion thermique pendant 6 heures pour chaque couple température/atmosphère. Les étoiles noires et blanches indiquent respectivement les raies caractéristiques du dôme du support et celles attribuées à la phase secondaire α -UP₂O₇.

La Figure 18-① regroupe les résultats obtenus après conversion thermique sous argon. Il apparaît qu'à l'exception du composé converti à 900 °C, les diffractogrammes RX obtenus soulignent tous l'existence de la phase secondaire α -UP₂O₇. A l'inverse, les solides convertis sous air (Figure 18-②) apparaissent tous monphasés ; aucune trace de phase secondaire n'étant détectée. Les données extraites des fichiers .cif des affinements de Rietveld pour chaque couple température/atmosphère sont regroupées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Volumes de maille déterminés à partir des paramètres de maille extraits du fichier .cif obtenu suite à l'affinement de Rietveld de la structure des échantillons monazite-chérolite de formule $Nd_{0,8}Ca_{0,1}U_{0,1}PO_4$ pour chaque couple température/atmosphère.

Couple T/atmosphère	Conversion thermique totale ?	% _{mass.} monazite-chérolite	% _{mass.} α -UP ₂ O ₇	V _{monazite-chérolite} (Å ³)
800/Ar	Non	92 ± 1	8 ± 1	290,91(1)
850/Ar	Non	92 ± 1	8 ± 1	290,96(1)
900/Ar	Oui	100	0	290,74(1)
950/Ar	Oui	99 ± 1	1 ± 1	290,44(1)
1000/Ar	Oui	98 ± 1	2 ± 1	290,44(1)
1050/Ar	Oui	97 ± 1	3 ± 1	290,53(1)
1100/Ar	Oui	97 ± 1	3 ± 1	290,38(1)
800/air	Oui	100	0	291,17(1)
850/air	Oui	100	0	290,85(1)
900/air	Oui	100	0	290,59(1)
950/air	Oui	100	0	290,64(1)
1000/air	Oui	100	0	290,63(1)
1050/air	Oui	100	0	290,69(1)
1100/air	Oui	100	0	290,51(1)

D'après ce tableau, plusieurs observations importantes peuvent être énoncées. Tout d'abord, il a été possible de déterminer à quelle température intervient la conversion complète de la rhabdophane en monazite-chérolite. Pour les solides traités sous argon, celle-ci se produit entre 850 et 900 °C, alors qu'elle a lieu en deçà de 800 °C sous air. Un autre aspect significatif relevé dans ce tableau est la proportion de la phase secondaire α -UP₂O₇ (pour les solides convertis sous argon). Il est néanmoins difficile d'établir un lien direct entre la température de traitement thermique et la proportion massique de la phase secondaire. En effet, en tant qu'intermédiaire réactionnel entre le rhabdophane et la monazite-chérolite, la proportion massique de cette phase devrait diminuer lorsque la température augmente, ce qui est vrai pour 800 et 850 °C. Néanmoins, entre 950 et 1100 °C les teneurs en α -UP₂O₇ sont sensiblement identiques (environ 2 – 3 %_{mass.}), ce qui souligne la difficulté à éliminer totalement cette phase secondaire, malgré l'augmentation de la température. Enfin, les données présentées dans ce tableau permettent d'évaluer la variation du volume de maille de la monazite-chérolite obtenue pour chacun des couples température/atmosphère (Figure 19).

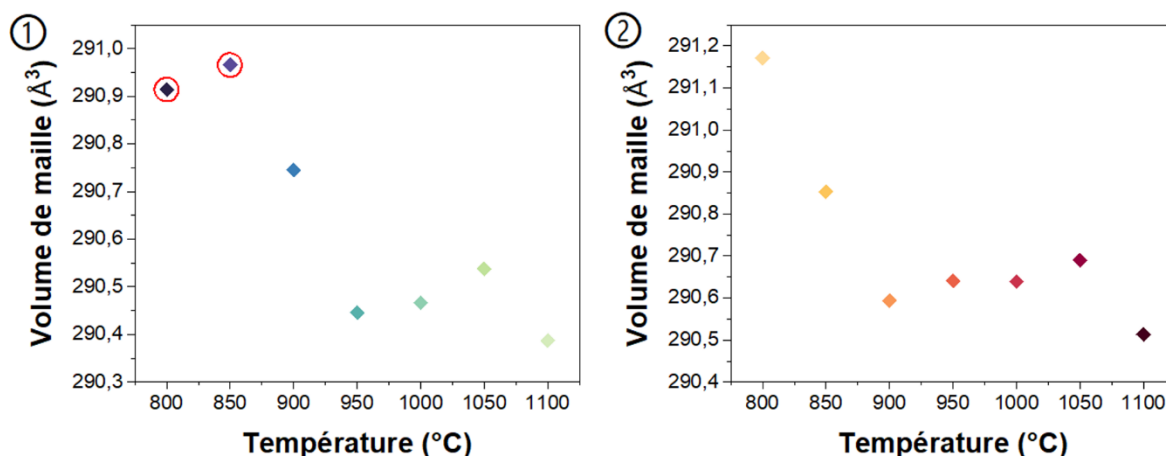


Figure 19 : Volume de maille obtenu après affinements de Rietveld des diffractogrammes de la monazite-chérolite de formule $Nd_{0,8}Ca_{0,1}U_{0,1}PO_4$ obtenus après conversion thermique sous argon (①) et sous air (②). Les cercles rouges mettent en évidence l'existence d'un mélange rhabdophane anhydre + monazite-chérolite.

En ce qui concerne les composés convertis sous air (Figure 19 - ②), les volumes de maille semblent légèrement plus élevés à $T < 900$ °C par rapport à ceux obtenus à $T \geq 900$ °C. Cependant, à partir de 900 °C, la température de conversion thermique ne semble pas influencer les volumes de maille des solutions solides monazite-chérolite. Cette observation suggère que l'incorporation de l'uranium pourrait être limitée pour des températures inférieures à 900 °C.

Pour les composés convertis sous argon (Figure 19-①), une tendance similaire semble se dessiner. Cependant, étant donné que la conversion du rhabdophane en monazite-chérolite n'est pas encore complète à $T < 900$ °C, il est normal que les valeurs de volume de maille soient plus élevées. Seule la donnée à 900 °C semble légèrement plus élevée. En effet, tout comme pour les composés convertis sous air, l'impact de la température de conversion thermique sur le volume de maille semble négligeable à partir de 950 °C pour les composés convertis sous argon.

b. Analyses par DRX in-situ

Afin d'identifier les étapes successives associées à la déshydratation des rhabdophanes puis à leur transformation en monazite-chérolite, des expériences de diffraction des rayons X en température (DRX-HT) *in situ* ont été réalisées jusqu'à 1100 °C et en considérant une vitesse de chauffe de 10 °C.min⁻¹. Comme précédemment, cette étude a été menée sous les deux atmosphères étudiées (argon et air). Pour chaque atmosphère, les diffractogrammes des rayons X ont été collectés à 14 températures différentes. Pour chaque mesure, le système a été maintenu à la température ciblée pendant 15 minutes avant de débuter l'enregistrement entre 10 et 60 °(2θ) par pas de 0,014 ° et en considérant 1,10 s par pas. Les diffractogrammes RX sur poudre collectés ont été affinés par la méthode Rietveld.

Les diffractogrammes RX sur poudre enregistrés *in-situ* en température pour $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sous argon (①) et sous air (②) sont présentés sur la Figure 20. Il est important de souligner que les données recueillies n'étaient pas d'aussi bonne qualité que celles enregistrées à température ambiante. En effet, pour les températures élevées, les atomes et les ions dans un matériau ont tendance à subir des vibrations thermiques plus importantes.

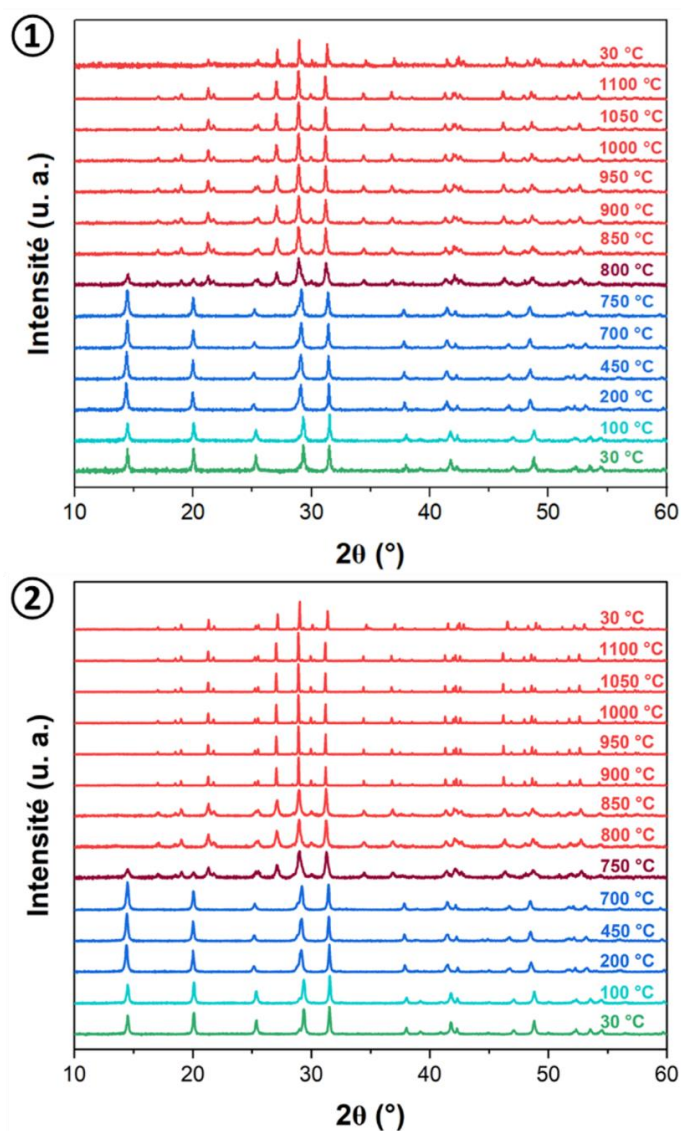


Figure 20 : Diffractogrammes des rayons X enregistrés en température *in-situ* obtenus lors de la calcination de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sous argon ① et sous air ②. Les structures cristallines sont représentées par différentes couleurs : verte pour le rhabdophane hydraté, turquoise pour le rhabdophane hémihydraté, bleu pour le rhabdophane anhydre, bordeaux pour un mélange de rhabdophane anhydre et de monazite-chéralite, et enfin rouge pour la monazite-chéralite.

Sous atmosphère d'argon (Figure 20-①), le diffractogramme RX enregistré à température ambiante (en vert) correspond au précurseur dans son état initial, à savoir la structure du rhabdophane hydraté. Les deux diffractogrammes RX suivants, respectivement

acquis à 100 et 200 °C, révèlent un léger déplacement des pics vers des angles inférieurs au précurseur initial. Ce déplacement indique une modification du volume de maille, associée aux deux étapes de déshydratation successives du rhabdophane. En effet, entre 30 et 100 °C, intervient la perte des molécules d'eau zéolitiques, ce qui se traduit également par le passage du rhabdophane hydraté au rhabdophane hémihydraté. La seconde et dernière étape de déshydratation concerne la perte d'eau structurelle (entre 100 et 200 °C). Elle correspond à la transformation de la forme hémihydratée au rhabdophane anhydre.

En revanche, la conversion du rhabdophane anhydre en monazite-chérolite a été plus facilement identifiable. A 800 °C, la coexistence de ces deux phases cristallines est observée. Les pics à 14,6 ° et 20,2 °(2 θ), caractéristiques du rhabdophane sont toujours présents, tandis que les raies à 17,2 °, 18,9 ° et 21,7 °(2 θ), caractéristiques de la monazite-chérolite apparaissent. Dès 850 °C, seule la phase monazite-chérolite est présente, indiquant une conversion thermique totale dès cette température. Le dernier diffractogramme RX enregistré à 30 °C (en rouge), correspond au composé final obtenu à l'issue de la conversion thermique. Le produit final est similaire à ceux obtenus à haute température, confirmant le caractère irréversible de la conversion du rhabdophane en monazite-chérolite.

Dans le cas des solides traités sous air (Figure 20-②), le processus de déshydratation du rhabdophane sous air est identique à celui relevé sous argon. La seule différence notable entre les deux expériences réside dans la température d'achèvement de la conversion du rhabdophane en monazite-chérolite. En effet, lorsque la conversion est réalisée sous air, celle-ci est achevée dès 800 °C, contre 850 °C sous atmosphère inerte. L'ensemble des résultats issus des affinements Rietveld sont présentés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Paramètres de maille extraits du fichier .cif à l'issue de l'affinement par la méthode Rietveld des diagrammes RX des échantillons de rhabdophane de formule $Nd_{0,8}Ca_{0,1}U_{0,1}PO_4 \cdot nH_2O$ analysés par DRX in-situ sous argon ① ou sous air ②.

T (°C)	Rhabdophane						Monazite-chéralite					
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)
30	28,2773(1)	6,9954(1)	12,0989(1)	115,44(1)	/	2161,21(1)	/	/	/	/	/	/
100	17,5778(1)	7,0002(1)	12,1039(1)	133,48(1)	/	1080,72(1)	/	/	/	/	/	/
200	7,0555(1)	7,0555(1)	6,3818(1)	/	120	275,13(1)	/	/	/	/	/	/
400	7,0607(1)	7,0607(1)	6,3991(1)	/	120	276,28(1)	/	/	/	/	/	/
700	7,0653(1)	7,0653(1)	6,4178(1)	/	120	277,45(1)	/	/	/	/	/	/
750	7,0662(1)	7,0662(1)	6,4242(1)	/	120	277,79(1)	/	/	/	/	/	/
800	7,0699(1)	7,0699(1)	6,4365(1)	/	120	278,62(1)	6,7835(1)	6,9856(1)	6,4613(1)	103,82(1)	297,32(1)	297,32(1)
850	/	/	/	/	/	/	6,7847(1)	6,9855(1)	6,4667(1)	103,80(1)	297,64(1)	297,64(1)
900	/	/	/	/	/	/	6,7885(1)	6,9897(1)	6,4712(1)	103,79(1)	297,64(1)	297,64(1)
950	/	/	/	/	/	/	6,7923(1)	6,9936(1)	6,4755(1)	103,78(1)	297,64(1)	297,64(1)
1000	/	/	/	/	/	/	6,7966(1)	6,9968(1)	6,4792(1)	103,77(1)	297,64(1)	297,64(1)
1050	/	/	/	/	/	/	6,8014(1)	7,0007(1)	6,4832(1)	103,76(1)	297,64(1)	297,64(1)
1100	/	/	/	/	/	/	6,8056(1)	7,0046(1)	6,4874(1)	103,76(1)	297,64(1)	297,64(1)
30	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
30	28,3070(1)	6,9942(1)	12,1076(1)	115,43(1)	/	2164,89(1)	/	/	/	/	/	/
100	17,5970(1)	7,0012(1)	12,1089(1)	133,47(1)	/	1082,57(1)	/	/	/	/	/	/
200	7,0538(1)	7,0538(1)	6,3835(1)	/	120	275,07(1)	/	/	/	/	/	/
400	7,0610(1)	7,0610(1)	6,4058(1)	/	120	276,59(1)	/	/	/	/	/	/
700	7,0657(1)	7,0657(1)	6,4243(1)	/	120	277,76(1)	/	/	/	/	/	/
750	7,0653(1)	7,0653(1)	6,4302(1)	/	120	279,10(1)	6,7823(1)	6,9839(1)	6,4605(1)	103,84(1)	297,13(1)	297,13(1)
800	/	/	/	/	/	/	6,7830(1)	6,9842(1)	6,4670(1)	103,82(1)	297,50(1)	297,50(1)
850	/	/	/	/	/	/	6,7863(1)	6,9884(1)	6,4711(1)	103,80(1)	298,04(1)	298,04(1)
900	/	/	/	/	/	/	6,7893(1)	6,9908(1)	6,4724(1)	103,74(1)	298,41(1)	298,41(1)
950	/	/	/	/	/	/	6,7942(1)	6,9948(1)	6,4769(1)	103,74(1)	299,00(1)	299,00(1)
1000	/	/	/	/	/	/	6,7992(1)	6,9990(1)	6,4817(1)	103,74(1)	299,62(1)	299,62(1)
1050	/	/	/	/	/	/	6,8027(1)	7,0016(1)	6,4852(1)	103,74(1)	300,05(1)	300,05(1)
1100	/	/	/	/	/	/	6,8073(1)	7,0052(1)	6,4894(1)	103,75(1)	300,59(1)	300,59(1)
30	/	/	/	/	/	/	6,7232(1)	6,9325(1)	6,4028(1)	103,71(1)	289,93(1)	289,93(1)

En considérant la structure cristalline appropriée en fonction de la température de collecte des données (Tableau 10), il est possible d'obtenir une comparaison directe des différents volumes de maille, en normalisant ces derniers à 3 motifs par maille (Figure 21).

Tableau 10 : Structure cristalline relevée en fonction de la température de calcination de l'échantillon au cours de l'analyse DRX in-situ [57].

	Nom	Formule chimique	Structure cristalline	Groupe d'espace	Z
T = 30 °C	Rhabdophane hydratée	$\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{U}_x\text{PO}_4 \cdot 0,667\text{H}_2\text{O}$	Monoclinique	C2	24
100 ≤ T < 200 °C	Rhabdophane hémihydratée	$\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{U}_x\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	Monoclinique	C2	12
200 ≤ T < 700 °C	Rhabdophane anhydre	$\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{U}_x\text{PO}_4$	Trigonale	$P3_121$	3
T ≤ 700 °C	Monazite-chéralite	$\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{U}_x\text{PO}_4$	Monoclinique	$P2_1/n$	4

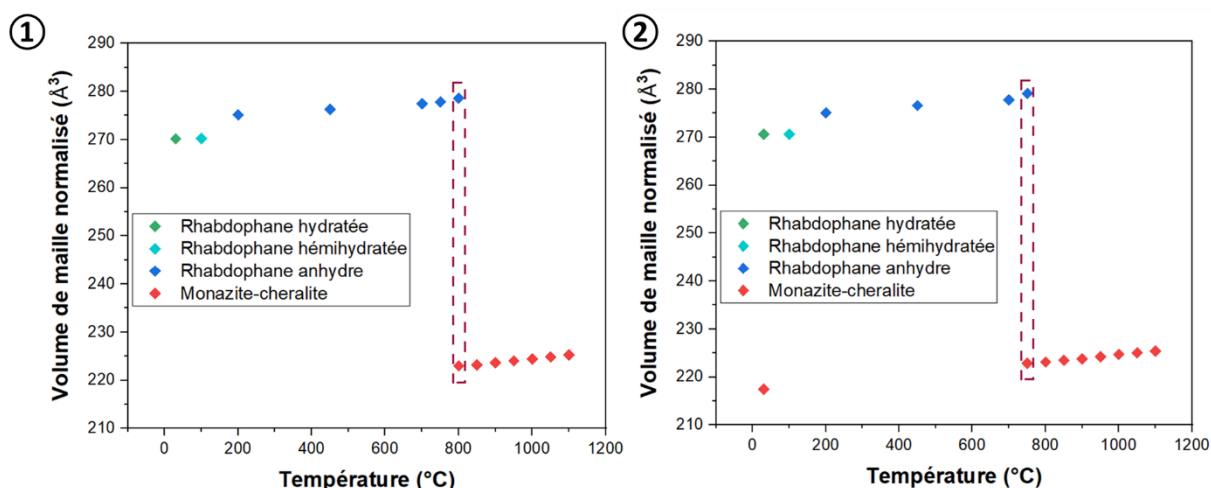
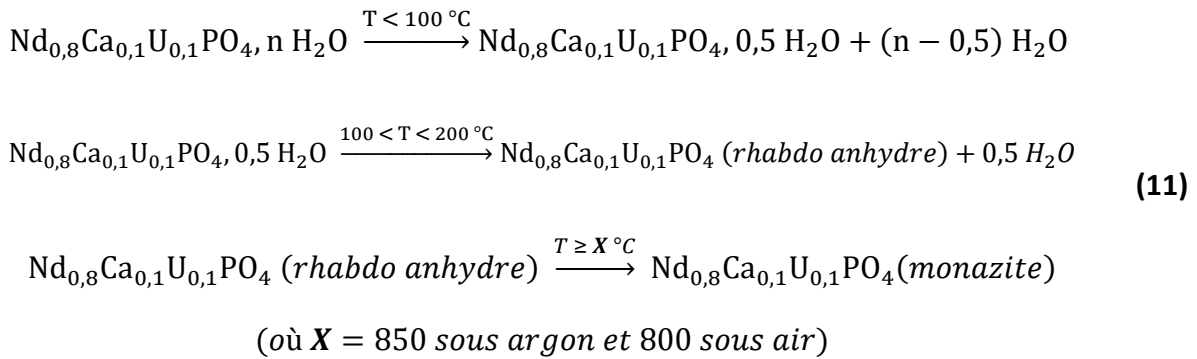


Figure 21 : Variation du volume de maille en fonction de la température d'enregistrement du diagramme RX, obtenus lors de l'analyse DRX in-situ de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sous argon ① et sous air ②. Le volume de chaque phase a été normalisé à trois motifs par maille de manière à pouvoir les comparer directement.

Le changement structural associé à la déshydratation a entraîné une augmentation d'environ 1,6 à 1,8 % du volume de maille aux alentours de 200 °C. Après un léger gonflement lié à l'évacuation des molécules d'eau et à la disparition des liaisons hydrogènes (transition vers la phase hexagonale), le changement de phase irréversible du rhabdophane anhydre en solution solide de monazite-chéralite intervient au-delà de 750 °C. Cette transition est caractérisée par une contraction significative du volume de maille, d'environ 18 %, ce qui confirme que la structure des solutions solides de monazite-chéralite est beaucoup plus compacte que celle du précurseur rhabdophane.

Pour les diffractogrammes obtenus lors de l'analyse *in-situ* sous argon (Figure 21-①), il est important de souligner que l'intermédiaire α -UP₂O₇ n'a pas pu être mis en évidence. Cela ne signifie pas nécessairement l'absence de la phase secondaire, mais simplement que, en raison des faibles intensités obtenues lors des analyses *in-situ*, les pics associés à la phase secondaire ont pu être confondus avec le bruit de fond.

En comparant désormais ces résultats avec le modèle de déshydratation/conversion proposé par Mesbah *et al.* [57], présenté au début de ce chapitre (10), aucune différence significative n'a pu être observée. Le processus de déshydratation/conversion du U-rhabdophane en U-monazite-chéralite peut être décrit conformément à la relation (11).



c. Coefficient d'expansion thermique

Afin de pouvoir comparer les données obtenues en DRX *ex-situ* avec celle obtenues en DRX *in-situ*, le coefficient d'expansion thermique, généralement noté α (en °C⁻¹ ou K⁻¹), doit être déterminé pour les différents paramètres de maille. Ce dernier mesure la capacité d'un matériau à se dilater ou à se contracter lors d'une variation de température. Par exemple, la formule (12) permet de calculer le coefficient d'expansion thermique relatif au paramètre de maille a .

$$\alpha_a = \frac{\Delta a}{a_0 \times \Delta T}
 \tag{12}$$

Où Δa correspond à la variation du paramètre de maille a , a_0 le paramètre de maille à la température initiale (en Å) et ΔT la variation de température.

La variation des différents paramètres de maille (a , b , et c) en fonction de la température est présentée sur la Figure 22.

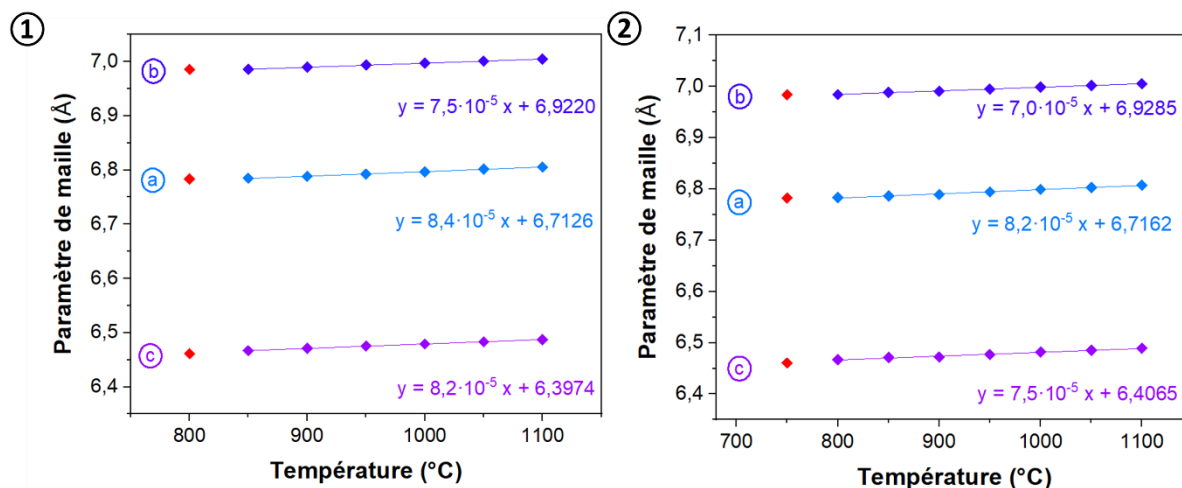


Figure 22 : Variation des paramètres de maille (a, b et c) obtenue à l'issue des affinements Rietveld des diagrammes DRX in-situ réalisés sur la monazite-chérolite $Nd_{0,8}Ca_{0,1}U_{0,1}PO_4$ traitée sous argon (①) ou sous air (②). Les données reportées en rouge correspondent aux paramètres de maille où la conversion est incomplète. Elles n'ont donc pas été prises en compte pour le calcul des différents coefficients.

Le coefficient directeur de chaque droite correspond à $\frac{\Delta z}{\Delta T}$ (avec z égal au paramètre de maille a, b ou c), ce qui nous permet de déterminer le coefficient d'expansion thermique associé à chaque paramètre de maille a, b et c sous atmosphère inerte (①) ou sous air (②) (Tableau 11).

Tableau 11 : Coefficients d'expansion thermique relatifs aux paramètres de maille a, b et c issus des expériences DRX en température in-situ.

	α_a (°C ⁻¹)	α_b (°C ⁻¹)	α_c (°C ⁻¹)
Sous argon (①)	$1,11 \times 10^{-5}$	$1,20 \times 10^{-5}$	$1,27 \times 10^{-5}$
Sous air (②)	$1,03 \times 10^{-5}$	$1,17 \times 10^{-5}$	$1,08 \times 10^{-5}$

A titre d'exemple, les paramètres de maille a, b et c obtenus lors des analyses in-situ sous air, ont été recalculés à l'aide de la formule (12), et sont présentés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Paramètres de maille a , b et c recalculés à l'aide de la formule (12), pour les données obtenues lors de l'analyse DRX in-situ sous air du composé $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4, n\text{H}_2\text{O}$.

T °C	a recalculé (Å)	b recalculé (Å)	c recalculé (Å)	β (°)	Volume de maille recalculé (Å³)	Volume de maille ex-situ (Å³)
800	6,732(1)	6,925(1)	6,410(1)	103,84(1)	290,2(1)	291,17(1)
850	6,729(1)	6,921(1)	6,413(1)	103,82(1)	290,0(1)	290,85(1)
900	6,729(1)	6,921(1)	6,414(1)	103,80(1)	290,1(1)	290,59(1)
950	6,729(1)	6,920(1)	6,412(1)	103,74(1)	290,0(1)	290,64(1)
1000	6,730(1)	6,920(1)	6,413(1)	103,74(1)	290,1(1)	290,63(1)
1050	6,731(1)	6,920(1)	6,414(1)	103,74(1)	290,2(1)	290,69(1)
1100	6,731(1)	6,918(1)	6,414(1)	103,74(1)	290,2(1)	290,51(1)

En comparant les données recalculées avec celles issues des analyses DRX *ex-situ*, il apparaît une cohérence entre les valeurs. Cette concordance confirme que la dilatation de la U-monazite-chéralite est isotrope, indiquant ainsi une dilatation thermique uniforme dans toutes les directions.

Bilan du Chapitre 1

Au cours de ce travail, des précurseurs de type rhabdophane de formule $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{U}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (avec $x \leq 0,1$) ont été préparés par voie humide, à l'issue d'un traitement hydrothermal à 110 °C pendant quatre jours. Un excès de calcium au sein du mélange réactionnel initial s'est avéré nécessaire pour obtenir des rhabdophanes monophasées en utilisant un tel protocole. Des solutions solides de monazite-chéralite ($\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{U}_x\text{PO}_4$) ont ensuite été obtenues par conversion thermique, à 1100 °C et pendant 6 heures, des précurseurs de type rhabdophane sous atmosphère inerte (Ar) ou oxydante (air). La détermination de la température de conversion s'est appuyée sur plusieurs critères. Le premier était lié à l'utilisation d'analyses thermogravimétriques et consistait à s'assurer d'une conversion complète du rhabdophane et monazite-chéralite. Le second consistait à garantir la décomposition totale de l'intermédiaire réactionnel $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$. Enfin, il était nécessaire de retenir une température pour laquelle la décomposition des phosphates et la formation de CaO , UO_2 et $\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{g})$ seraient évitées (*i.e.* inférieure à 1300 °C) [28].

Les échantillons de monazite-chéralite obtenus ont ensuite été caractérisés à l'aide d'un large éventail de techniques analytiques. Lors du traitement thermique sous atmosphère d'argon, la diffraction des rayons X a révélé la présence d'une phase secondaire $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$ au sein des échantillons de monazite-chéralite, alors que les échantillons convertis sous air sont apparus comme étant purs. Une attention particulière a ensuite été apportée au degré d'oxydation de l'uranium dans les échantillons de monazite-chéralite obtenus par conversion des précurseurs de rhabdophane sous air. Les analyses par spectroscopies FTIR et Raman n'ont pas révélé la présence de groupement uranyle au sein des échantillons. Cependant, le spectre HERFD-XANES d'absorption au seuil M_4 de l'uranium du composé $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ a montré la coexistence d'environ 80 %mol. d'uranium(IV) et 20 %mol. d'uranium(VI) présents sous forme d'uranyle au sein de l'échantillon. L'U(VI) a été associé à la présence d'une phase secondaire mineure dans l'échantillon de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$, détectée uniquement par diffraction des rayons X sur synchrotron. Cette phase soluble a été facilement éliminée par lavage de l'échantillon avec une solution de HCl 0,1 mol.L⁻¹. Enfin, ce travail a également permis de déterminer la limite d'incorporation de l'uranium dans la monazite-chéralite $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{U}_x\text{PO}_4$ préparée par cette voie de chimie humide. Celle-ci atteint environ $x = 0,08$ après conversion thermique sous air.

Le mécanisme de conversion de la phase U-rhabdophane en monazite-chéralite sous atmosphère inerte est similaire à celui reporté par Qin *et al.* [67] pour les monazites-chéralites dopées avec du thorium. Il est donc probable que la présence de $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$ résulte de la présence d'un excès d'uranium (par rapport au calcium) associé à la présence de lacunes dans la structure de U-rhabdophane. Dans cette situation, l'uranium en excès va se séparer lors du traitement thermique, donnant ainsi une phase secondaire : $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$. Toutefois, ce

phénomène n'a pas été observé lors du traitement thermique sous air, en raison d'une moindre stabilité de α -UP₂O₇ dans ces conditions oxydantes [70].

En ce qui concerne la présence de la phase secondaire mineure observée après analyses DRX synchrotron des composés U-monazite-chérolite convertis sous air, plusieurs hypothèses sont envisageables. Les plus probables sont les suivantes : la présence d'un excès d'uranium dans le précurseur rhabdophane, se manifestant sous forme d'une phase minoritaire qui se transforme en phosphate d'uranyle lors du traitement thermique. Dans la deuxième hypothèse, l'uranium serait bel est bien incorporé dans le rhabdophane, mais comme dans le cas du traitement thermique sous argon, cet excès d'uranium se sépare en phosphates d'uranyle. Cette démixtion signifierait alors que la structure de la monazite-chérolite serait légèrement moins flexible que celle du rhabdophane.

Références du Chapitre 1

- [1] K. Byrappa, Preparative methods and growth of rare earth phosphates, *Progress in Crystal Growth and Characterization*, 13 (1986) 163–196.
- [2] R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A*, 32 (1976) 751–767.
- [3] D. Brégeroux, Synthèse par voie solide et frittage de céramiques à structure monazite : application au conditionnement des actinides mineurs, Thèse de l'Université de Limoges, 2005.
- [4] J. M. Montel, J. Kornprobst, D. Vielzeuf, Preservation of old U–Th–Pb ages in shielded monazite: example from the Beni Bousera Hercynian kinzigites (Morocco), *Journal Metamorphic Geology*, 18 (2000) 335.
- [5] H. J. Foerster, The chemical composition of REE-Y-Th-U-rich accessory minerals in peraluminous granites of the Erzgebirge-Fichtelgebirge region, Germany; Part I, The monazite-(Ce)-brabantite solid solution series, *American Mineralogist*, 83 (1998) 259–272.
- [6] H. J. Förster, D. E. Harlov, Monazite-(Ce)-huttonite solid solutions in granulite-facies metabasites from the Ivrea-Verbano Zone, Italy, *Mineralogical Magazine*, 63 (1999) 587–594.
- [7] W. Lutze, R. C. Ewing, Radioactive waste forms for the future, in: L. A. Boatner, B. C. Sales, *Radioactive Waste Forms for the Future*, North-Holland ; Sole distributors for the USA and Canada, Elsevier Science Pub. Co, Amsterdam ; New York : New York, N.Y., U.S.A, 1988.
- [8] G. W. Beall, L. A. Boatner, D. F. Mullica, W. O. Milligan, The structure of cerium orthophosphate, a synthetic analogue of monazite, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 43 (1981) 101–105.
- [9] J. G. Pepin, E. R. Vance, Crystal data for rare earth orthophosphates of the monazite structure-type, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 43 (1981) 2807–2809.
- [10] D. F. Mullica, W. O. Milligan, D. A. Grossie, G. W. Beall, L. A. Boatner, Ninefold Coordination in LaPO_4 : Pentagonal Interpenetrating Tetrahedral Polyhedron, (1984) 231–236.
- [11] S. Jaulmes, Affinement de la structure de LaPO_4 , *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie*, 95 (1972) 42–46.
- [12] R. C. L. Mooney, Crystal Structures of a Series of Rare Earth Phosphates, *The Journal of Chemical Physics*, 16 (1948) 1003–1003.
- [13] Y. Ni, J. M. Hughes, A. N. Mariano, Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures, *American Mineralogist*, 80 (1995) 21–26.
- [14] N. Clavier, R. Podor, N. Dacheux, Crystal chemistry of the monazite structure, *Journal of the European Ceramic Society*, 31 (2011) 941–976.
- [15] L. A. Boatner, G. W. Beall, M. M. Abraham, C. B. Finch, P. G. Huray, M. Rappaz, Monazite and Other Lanthanide Orthophosphates as Alternate Actinide Waste Forms, C. J. M. Northrup, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, Springer US, Boston, MA, 1980, 289–296.
- [16] W. Runde, Geochemical Interactions of Actinides in the Environment, P. C. Zhang, P.V. Brady, *SSSA Special Publications*, Soil Science Society of America, Madison, WI, USA, 2015, 21–44.
- [17] K. Popa, J. F. Vigier, L. Martel, D. Manara, J. Y. Colle, O. D. Blanco, T. Wiss, D. Freis, R. J. M. Konings, Synthesis, Characterization, and Stability of Americium Phosphate, AmPO_4 , *Inorganic Chemistry*, 59 (2020) 6595–6602.
- [18] C. W. Bjorklund, The Preparation of PuP_2O_7 and PuPO_4 , *Journal of the American Ceramic Society*, 79 (1958) 6347–6350.
- [19] K. Popa, E. Colineau, F. Wastin, R. J. M. Konings, The low-temperature heat capacity of $(\text{Pu}_{0.1}\text{La}_{0.9})\text{PO}_4$, *Solid State Communications*, 144 (2007) 74–77.
- [20] M. M. Abraham, L. A. Boatner, T. C. Quinby, D. K. Thomas, M. Rappaz, Preparation and compaction of synthetic monazite powders, *Radioactive Waste Management*, 1 (1980), 181–191.

- [21] Y. Zhang, E. R. Vance, Plutonium in monazite and brabantite: Diffuse reflectance spectroscopy study, *Journal of Nuclear Materials*, 375 (2008) 311–314.
- [22] B. E. Burakov, M. A. Yagovkina, V. M. Garbuzov, A. A. Kitsay, V. A. Zirlin, Self-Irradiation of Monazite Ceramics: Contrasting Behavior of PuPO_4 and $(\text{La,Pu})\text{PO}_4$ Doped with Pu-238, *MRS Proceedings*, 824 (2004) CC4.1.
- [23] E. B. Anderson, B. E. Burakov, Ceramics for the immobilization of plutonium and americium: current progress of R&D of the VG Khlopin Radium Institute, *Materials Research Society*, 2004.
- [24] A. A. Kitsay, V. M. Garbuzov, B. E. Burakov, Synthesis of actinides-doped ceramics: from laboratory experiments to industrial scale technology, *Materials Research Society*, 2004.
- [25] R. Podor, Synthèse et caractérisation des monazites uranifères et thorifères, Thèse de l'Université de Lorraine, 1994.
- [26] J. M. Montel, D. Razafimahatratra, B. Ralison, P. De Parseval, M. Thibault, R. Randranja, Monazite from mountain to ocean: a case study from Trolognaro (Fort-Dauphin), Madagascar, *European Journal of Mineralogy*, 23 (2011) 745–757.
- [27] C. O. Hutton, Occurrence, optical properties and chemical composition of Huttonite, *American Mineralogist*, (1951), 66–69.
- [28] D. Bregiroux, O. Terra, F. Audubert, N. Dacheux, V. Serin, R. Podor, D. Bernache-Assollant, Solid-State Synthesis of Monazite-type Compounds Containing Tetravalent Elements, *Inorganic Chemistry*, 46 (2007) 10372–10382.
- [29] A. Tabuteau, M. Pagès, J. Livet, C. Musikas, Monazite-like phases containing transuranium elements (neptunium and plutonium), *Journal of Materials Science Letters*, 7 (1988) 1315–1317.
- [30] P. E. Raison, R. Jardin, D. Bouëxière, R. J. M. Konings, T. Geisler, C. C. Pavel, J. Rebizant, K. Popa, Structural investigation of the synthetic $\text{CaAn}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{An} = \text{Th}$ and Np) cheralite-like phosphates, *Physics and Chemistry of Minerals*, 35 (2008) 603–609.
- [31] J. G. Pepin, E. R. Vance, G. J. McCarthy, The crystal chemistry of cerium in the monazite structure type phase of tailored-ceramic nuclear waste forms, *Materials Research Bulletin*, 16 (1981), 627–633.
- [32] D. B. Kitaev, Y. F. Volkov, A. I. Orlova, Orthophosphates of Tetravalent Ce, Th, U, Np, and Pu with the Monazite Structure, *Radiochemistry*, 46 (2004) 211–217.
- [33] R. Podor, M. Cuney, C. Nguyen-Trung, Experimental study of the solid solution between monazite-(La) and $(\text{Ca}_{0.5}\text{U}_{0.5})\text{PO}_4$ at 780°C and 200 MPa, *American Mineralogist*, 1995, 1261–1268.
- [34] O. Terra, N. Dacheux, N. Clavier, R. Podor, F. Audubert, Preparation of Optimized Uranium and Thorium Bearing Brabantite or Monazite/Brabantite Solid Solutions, *Journal of the American Ceramic Society*, 91 (2008) 3673–3682.
- [35] J. M. Montel, Minerals and design of new waste forms for conditioning nuclear waste, *Comptes Rendus Geoscience*, 343 (2011) 230–236.
- [36] J. M. Montel, B. Glorieux, A. M. Seydoux-Guillaume, R. Wirth, Synthesis and sintering of a monazite–brabantite solid solution ceramic for nuclear waste storage, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67 (2006) 2489–2500.
- [37] B. Glorieux, J.M. Montel, M. Matecki, Synthesis and sintering of a monazite–brabantite solid solution ceramics using metaphosphate, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (2009) 1679–1686.
- [38] D. Bregiroux, R. Belin, P. Valenza, F. Audubert, D. Bernache-Assollant, Plutonium and americium monazite materials: Solid state synthesis and X-ray diffraction study, *Journal of Nuclear Materials*, 366 (2007) 52–57.
- [39] E. Du Fou de Kerdaniel, N. Clavier, N. Dacheux, O. Terra, R. Podor, Actinide solubility-controlling phases during the dissolution of phosphate ceramics, *Journal of Nuclear Materials*, 362 (2007) 451–458.
- [40] M. T. Schatzmann, M. L. McCartney, P. E. D. Morgan, Synthesis of monoclinic monazite, LaPO_4 , by direct precipitation, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009) 5720.
- [41] M. Zaki, Synthesis, crystal chemistry and physical study of a new series of rare earth phosphates with specific open structure, *Ann. Chim. Annales de Chimie Science des Matériaux*, 26 (2001) 35–43.

- [42] S. Lucas, E. Champion, D. Bregiroux, D. Bernache-Assollant, F. Audubert, Rare earth phosphate powders $\text{RePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Re=La, Ce or Y)—Part I Synthesis and characterization, *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 1302–1311.
- [43] T. Muto, Ningyoite, a new uranous phosphate mineral from Japan, *The American Mineralogist*, 44 (1959) 633–650.
- [44] L. S. Skogareva, T. O. Shekunova, A. E. Baranchikov, A. D. Yapryntsev, A. A. Sadovnikov, M. A. Ryumin, N. A. Minaeva, V. K. Ivanov, Synthesis of cerium orthophosphates with monazite and rhabdophane structure from phosphoric acid solutions in the presence of hydrogen peroxide, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 61 (2016) 1219–1224.
- [45] Y. Arinicheva, N. Clavier, S. Neumeier, R. Podor, A. Bukaemskiy, M. Klinkenberg, G. Roth, N. Dacheux, D. Bosbach, Effect of powder morphology on sintering kinetics, microstructure and mechanical properties of monazite ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 38 (2018) 227–234.
- [46] S. Neumeier, Y. Arinicheva, N. Clavier, R. Podor, A. Bukaemskiy, G. Modolo, N. Dacheux, D. Bosbach, The effect of the synthesis route of monazite precursors on the microstructure of sintered pellets, *Progress in Nuclear Energy*, 92 (2016) 298–305.
- [47] M. T. Colomer, J. Mosa, Thermal evolution, second phases, and sintering behavior of $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanorods prepared by two different chemical synthesis routes, *Ceramics International*, 41 (2015) 8080–8092.
- [48] S. Sankar, K. G. Warriar, Aqueous sol–gel synthesis of lanthanum phosphate nano rods starting from lanthanum chloride precursor, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 58 (2011) 195–200.
- [49] K. Rajesh, P. Shajesh, O. Seidel, P. Mukundan, K. G. K. Warriar, A Facile Sol–Gel Strategy for the Synthesis of Rod-Shaped Nanocrystalline High-Surface-Area Lanthanum Phosphate Powders and Nanocoatings, *Advanced Functional Materials*, 17 (2007) 1682–1690.
- [50] R. C. L. Mooney, X-ray diffraction study of cerous phosphate and related crystals I Hexagonal modification, *Acta Crystallographica*, 3 (1950) 337–340.
- [51] A. Mesbah, N. Clavier, E. Elkaim, C. Gausse, I.B. Kacem, S. Szenknect, N. Dacheux, Monoclinic Form of the Rhabdophane Compounds: $\text{REEPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$, *Crystal Growth & Design*, 14 (2014) 5090–5098.
- [52] E. Du Fou de Kerdaniel, Etude de la dissolution de britholites et de solutions solides monazite / brabantite dopées avec des actinides, Thèse de l'Université Paris XI, 2007.
- [53] C. Gausse, S. Szenknect, D. Qin, A. Mesbah, N. Clavier, S. Neumeier, D. Bosbach, N. Dacheux, Determination of the Solubility of Rhabdophanes $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La to Dy), *Eur J Inorg Chem*, 2016 (2016) 4615–4630.
- [54] C. Gausse, Synthèse et dissolution de matrices phosphatées de structure, Thèse de l'Université de Montpellier, 2016.
- [55] D. Qin, A. Mesbah, C. Gausse, S. Szenknect, N. Dacheux, N. Clavier, Incorporation of thorium in the rhabdophane structure: Synthesis and characterization of $\text{Pr}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ solid solutions, *Journal of Nuclear Materials*, 492 (2017) 88–96.
- [56] D. Qin, Incorporation d'actinides tétravalents dans des structures de type monazite : synthèse, frittage et comportement à long terme, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 2020.
- [57] A. Mesbah, N. Clavier, E. Elkaim, S. Szenknect, N. Dacheux, In pursuit of the rhabdophane crystal structure: from the hydrated monoclinic $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ to the hexagonal LnPO_4 (Ln = Nd, Sm, Gd, Eu and Dy), *Journal of Solid State Chemistry*, 249 (2017) 221–227.
- [58] R. G. Jonasson, E. R. Vance, DTA study of the rhabdophane to monazite transformation in rare earth (La–Dy) phosphates, *Thermochimica Acta*, 108 (1986) 65–72.
- [59] D. Rawat, S. Phapale, R. Mishra, S. Dash, Thermodynamic studies on charge-coupled substituted synthetic monazite, *Journal of Nuclear Materials*, 487 (2017) 406–417.
- [60] R. Kijkowska, Thermal decomposition of lanthanide orthophosphates synthesized through crystallisation from phosphoric acid solution, *Thermochimica Acta*, 404 (2003) 81–88.

- [61] O. Terra, N. Clavier, N. Dacheux, R. Podor, Preparation and characterization of lanthanum–gadolinium monazites as ceramics for radioactive waste storage, *New Journal of Chemistry*, 27 (2003) 957–967.
- [62] C. Frontera, J. Rodríguez-Carvajal, FullProf as a new tool for flipping ratio analysis, *Physica B: Condensed Matter*, 335 (2003) 219–222.
- [63] B. Sitaud, P.L. Solari, S. Schlutig, I. Llorens, H. Hermange, Characterization of radioactive materials using the MARS beamline at the synchrotron SOLEIL, *Journal of Nuclear Materials*, 425 (2012) 238–243.
- [64] G. Ashiotis, A. Deschildre, Z. Nawaz, J.P. Wright, D. Karkoulis, F.E. Picca, J. Kieffer, The fast azimuthal integration Python library: *pyFAI*, *Journal of Applied Crystallography*, 48 (2015) 510–519.
- [65] B. Ravel, M. Newville, *ATHENA*, *ARTEMIS*, *HEPHAESTUS* : data analysis for X-ray absorption spectroscopy using *IFEFFIT*, *Journal of Synchrotron Radiation*, 12 (2005) 537–541.
- [66] N. Dacheux, V. Brandel, M. Genet, Synthesis and properties of uranium chloride phosphate tetrahydrate: $\text{UClPO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, *New Journal of Chemistry*, (1995), 1029–1036.
- [67] D. Qin, A. Mesbah, N. Clavier, S. Szenknect, N. Dacheux, From Th-Rhabdophane to Monazite-Cheralite Solid Solutions: Thermal Behavior of $\text{Nd}_{1-2x}\text{Th}_x\text{Ca}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0\text{--}0.15$), *Crystal Growth & Design*, 19 (2019) 2794–2801.
- [68] D. Qin, A. Shelyug, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, N. Dacheux, A. Navrotsky, Chemical and environmental stability of monazite-cheralite solid solutions $\text{Ln}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$; $x = 0\text{--}0.15$): A thermodynamic study, *Applied Geochemistry*, 148 (2023) 105504.
- [69] A. Shelyug, A. Mesbah, S. Szenknect, N. Clavier, N. Dacheux, A. Navrotsky, Thermodynamics and Stability of Rhabdophanes, Hydrated Rare Earth Phosphates $\text{REPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, *Frontiers in Chemistry*, 6 (2018) 604.
- [70] V. Brandel, N. Dacheux, M. Genet, Reexamination of Uranium (IV) Phosphate Chemistry, *Journal of Solid State Chemistry*, 121 (1996) 467–472.
- [71] V. Brandel, N. Dacheux, Chemistry of tetravalent actinide phosphates—Part I, *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 4743–4754.
- [72] K. M. Kurbanov, V. A. Efremov, V. P. Orlovsky, On crystal structure of NdPO_4 , *Kristallografiya*, 1986, 800–802.
- [73] R. Jardin, C. C. Pavel, P. E. Raison, D. Bouëxière, H. Santa-Cruz, R. J. M. Konings, K. Popa, The high-temperature behaviour of PuPO_4 monazite and some other related compounds, *Journal of Nuclear Materials*, 378 (2008) 167–171.
- [74] S. V. Ushakov, K. B. Helean, A. Navrotsky, L. A. Boatner, Thermochemistry of rare-earth orthophosphates, *Journal of Materials Research*, 16 (2001) 2623–2633.
- [75] J. M. Montel, J. L. Devidal, D. Avignant, X-ray diffraction study of brabantite–monazite solid solutions, *Chemical Geology*, 191 (2002) 89–104.
- [76] G. Lu, A. J. Haes, T. Z. Forbes, Detection and identification of solids, surfaces, and solutions of uranium using vibrational spectroscopy, *Coordination Chemistry Reviews*, 374 (2018) 314–344.
- [77] N. Clavier, A. Mesbah, S. Szenknect, N. Dacheux, Monazite, rhabdophane, xenotime & churchite: Vibrational spectroscopy of gadolinium phosphate polymorphs, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 205 (2018) 85–94.
- [78] R. L. Frost, An infrared and Raman spectroscopic study of the uranyl micas, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60 (2004) 1469–1480.
- [79] K. W. Bagnall, M. W. Wakerley, Infrared and Raman spectra of the uranyl ion, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 37 (1975) 329–330.
- [80] J. Čejka, J. Čejka, A. Muck, Thermal analysis and infrared spectra of some natural and synthetic uranium micas, *Thermochimica Acta*, 86 (1985) 387–390.
- [81] N. Dacheux, V. Brandel, M. Genet, Synthesis and Characterization of Mixed Valence Uranium Orthophosphate: $\text{U}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2$, *Cheminform*, 26 (1995) 15–25.

- [82] N. Clavier, F. Crétaz, S. Szenknect, A. Mesbah, C. Poinssot, M. Descostes, N. Dacheux, Vibrational spectroscopy of synthetic analogues of ankoleite, chernikovite and intermediate solid solution, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 156 (2016) 143–150.
- [83] T. Vitova, I. Pidchenko, S. Biswas, G. Beridze, P. W. Dunne, D. Schild, Z. Wang, P. M. Kowalski, R. J. Baker, Dehydration of the Uranyl Peroxide Studtite, $[\text{UO}_2(\eta^2\text{-O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Affords a Drastic Change in the Electronic Structure: A Combined X-ray Spectroscopic and Theoretical Analysis, *Inorganic Chemistry*, 57 (2018) 1735–1743.
- [84] Y. Podkovyrina, I. Pidchenko, T. Prüßmann, S. Bahl, J. Göttlicher, A. Soldatov, T. Vitova, Probing Covalency in the UO_3 Polymorphs by U M_4 edge HR-XANES, *Journal of Physics: Conference Series*, 712 (2016) 012092.
- [85] N. Dacheux, Matrices à base de phosphate d'uranium et de thorium synthèses, caractérisations et lixiviation, Thèse de l'Université Paris XI, 1995.
- [86] N. Dacheux, N. Clavier, G. Wallez, M. Querton, Crystal structures of $\text{Th}(\text{OH})\text{PO}_4$, $\text{U}(\text{OH})\text{PO}_4$ and $\text{Th}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ Condensation mechanism of $\text{M}^{\text{IV}}(\text{OH})\text{PO}_4$ ($\text{M}=\text{Th}, \text{U}$) into $\text{M}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$, *Solid State Sciences*, 9 (2007) 619–627.
- [87] P. Bernard, D. Louer, N. Dacheux, V. Brandel, M. Genet, Synthesis, ab initio structure determination from powder diffraction and spectroscopic properties of a new diuranium oxide phosphate, Springer, 1996, 79–87.
- [88] J. H. Albering, W. Jeitschko, Crystal structure of diuranium monoxide diorthophosphate, $(\text{U}_2\text{O})(\text{PO}_4)_2$, *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials*, (1995) 878.
- [89] M. Massonet, L. Claparede, J. Martinez, M. O. J. Y. Hunault, P. M. Martin, D. Prieur, A. Mesbah, N. Dacheux, N. Clavier, Influence of Sintering Conditions on the Structure and Redox Speciation of Homogeneous $(\text{U,Ce})\text{O}_{2+\delta}$ Ceramics: A Synchrotron Study, *Inorganic Chemistry*, 62 (2023) 7173–7185.
- [90] L. Amidani, M. Retegan, A. Volkova, K. Popa, P. M. Martin, K. O. Kvashnina, Probing the Local Coordination of Hexavalent Uranium and the Splitting of 5f Orbitals Induced by Chemical Bonding, *Inorganic Chemistry*, 60 (2021) 16286–16293.

CHAPITRE 2 :

APTITUDE AU FRITTAGE DES

U-MONAZITES-CHERALITES

I. Etat de l'art

Dans le chapitre précédent, la synthèse puis le comportement thermique des composés U-rhabdophanes ($\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{U}_x\text{PO}_4, n\text{H}_2\text{O}$) ont été étudiés, conduisant à la préparation de solutions solides de monazite-chéralite ($\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{U}_x\text{PO}_4$). Dans le cadre de notre étude sur l'incorporation des actinides tétravalents dans des matériaux céramiques à structure monazitique, l'aptitude au frittage de ces composés doit être également étudiée dans le but d'utiliser ces matériaux comme matrices potentielles pour l'immobilisation à long terme de certains radionucléides de longue période (tels que les actinides mineurs).

1. Définition du frittage et des principaux paramètres d'intérêt

A. Processus de frittage et mécanismes

Le frittage peut être défini comme le processus de transformation d'un comprimé de poudre en un matériau cohésif, par l'application d'un traitement thermique. Ce phénomène est lié à l'augmentation de la cohésion entre les grains sans nécessiter de fusion complète [1]. Il vise à produire des céramiques denses et consolidées. Au début de ce processus, les particules de poudre sont agglomérées, mais à mesure que la température augmente, des mécanismes de diffusion atomique interviennent, favorisant ainsi la migration à travers les grains. Cela conduit à une réduction de l'énergie libre de surface ainsi qu'à une augmentation de la densité du matériau.

La croissance des grains et la coalescence des particules sont deux phénomènes distincts, ayant chacun des origines différentes. Alors que la croissance des grains implique l'augmentation de la taille des cristallites, la coalescence des particules consiste en leur fusion pour former des entités plus grandes. Ces deux processus, bien qu'indépendants, contribuent ensemble à la formation de liaisons solides entre les particules voisines, ce qui conduit à la consolidation et à la densification du matériau. Le schéma représenté sur la Figure 23 illustre les trois grandes étapes de la densification des matériaux.

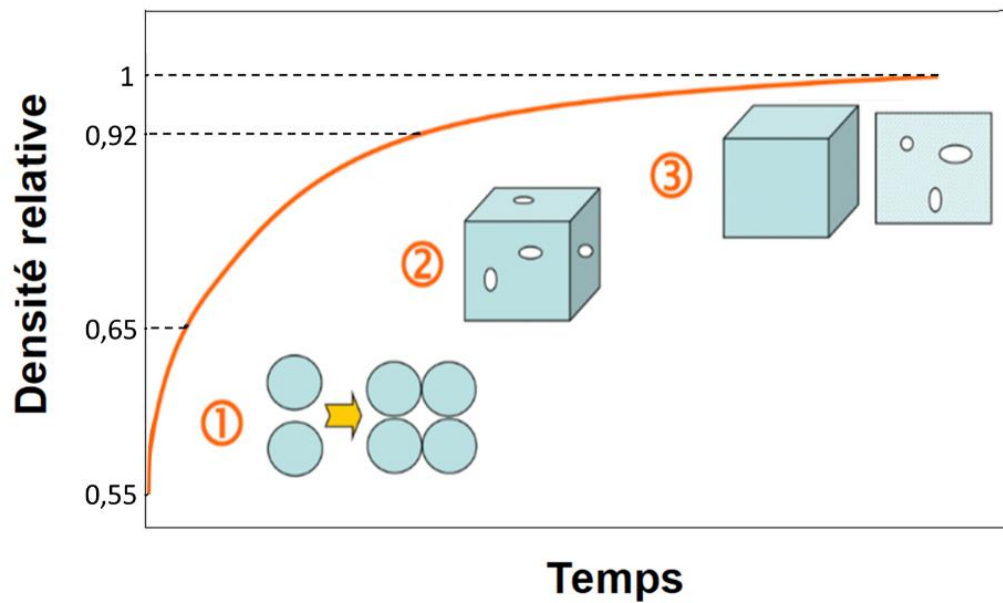


Figure 23 : Représentation schématisée des différentes étapes constitutives du frittage lors d'un traitement thermique isotherme (adapté de [1]).

La première étape de ce processus (①) correspond à la formation des ponts entre les grains et donc à la formation des joints de grains. À la suite de cette première étape, un squelette solide doté d'une certaine résistance mécanique est formé. La seconde étape du frittage (②) coïncide avec l'élimination progressive de la porosité ouverte qui conduit à une augmentation de la densité de la pastille. Au cours de cette étape de densification, le grossissement granulaire demeure limité. La troisième, et dernière étape de ce processus (③), correspond au grossissement des grains et conduit à l'élimination progressive de la porosité fermée.

Afin d'obtenir des matériaux denses, plusieurs mécanismes peuvent entrer en jeu. En effet, ce processus implique le déplacement de la matière en raison d'un gradient de contrainte. Selon la loi de Laplace, les rayons de courbure du pont (noté α), exercent une compression sur la matière à la surface des grains et une tension au niveau des joints de grains, favorisant ainsi la consolidation du matériau. En l'absence de liquide, la diffusion des éléments chimiques intervient selon cinq mécanismes principaux, qui peuvent être schématisés à l'aide d'un modèle à deux grains sphériques (Figure 24) [2].

Au cours de la première étape du processus de frittage (grossissement granulaire), deux sources de matière sont disponibles à l'intérieur d'un matériau : la surface des grains (mécanismes de diffusion 1, 2 et 3) et les joints de grains (mécanismes de diffusion 4 et 5). Les mécanismes 1, 2 et 3, conduisent à la croissance du pont, sans rapprochement des grains : il y a alors consolidation du compact, mais pas ou peu de densification. Dans le cas des mécanismes 4 et 5, la croissance des grains ainsi que le rapprochement des centres se produisent, ce qui entraîne à la fois la consolidation et la densification du matériau.

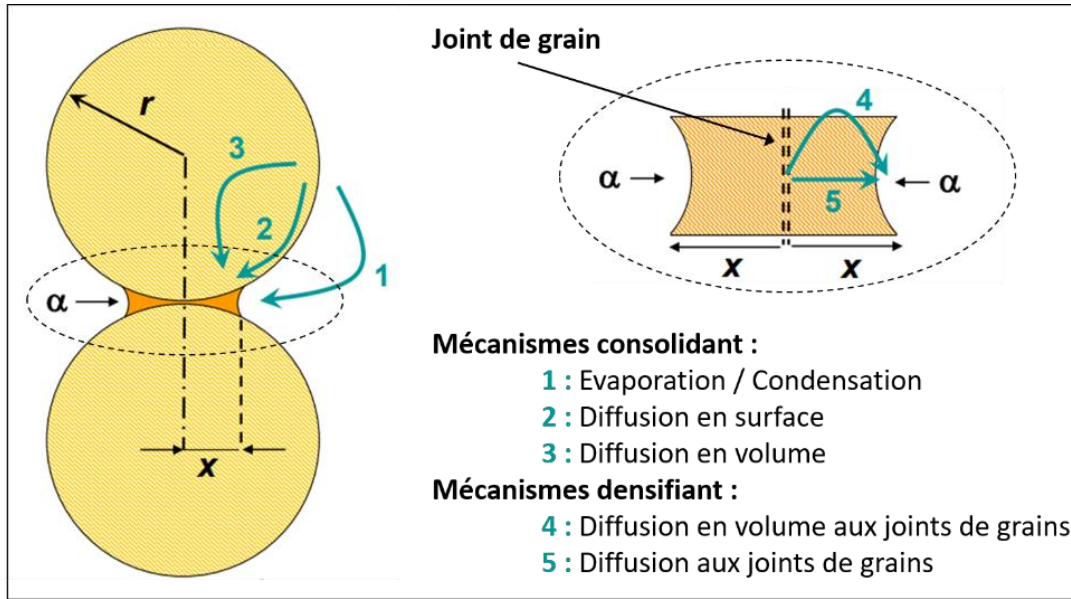


Figure 24 : Schéma des différents mécanismes de diffusion intervenant lors de la première étape du frittage en phase solide d'un matériau (adapté de [1]).

Compte tenu de ces différents mécanismes, il est alors possible de faire varier certaines propriétés microstructurales des matériaux frittés (comme la taille des grains, la densité, la taille et la distribution des pores, etc.) [2] en modifiant les conditions de frittage (température, durée de palier, vitesses de chauffe, etc.) ainsi que les caractéristiques de la poudre de départ (comme la voie de synthèse ou encore la surface spécifique).

B. Définition des paramètres d'intérêt

a. La surface spécifique

La surface spécifique d'une poudre ou d'un monolithe est définie comme le rapport entre la surface développée par le solide et sa masse. Cette surface prend donc en compte la surface externe du matériau, mais également les surfaces des pores ouverts accessibles aux interfaces matériau/milieu extérieur. La détermination de la surface spécifique implique le plus souvent l'adsorption d'un gaz (tel que N_2) à la surface du matériau, à basse température (température de l'azote liquide, *i.e.* - 196 °C). Le volume de gaz adsorbé est mesuré en fonction de la pression relative P / P_0 (où P représente la pression relative d'équilibre du gaz et P_0 la pression de vapeur saturante).

La méthode la plus utilisée pour déterminer la surface spécifique repose sur le modèle de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [3], qui modélise l'adsorption d'une monocouche de gaz et permet la détermination de la surface spécifique à l'aide de l'équation (13).

$$S_{spé} = \frac{V \times N_a \times A_{gaz}}{M_{gaz}} \quad (13)$$

Où $S_{spé}$ représente la surface spécifique (en $m^2.g^{-1}$), V le volume total de gaz adsorbé (en L), N_a le nombre d'Avogadro ($N_a = 6,022 \times 10^{23}$ atomes par mole), A_{gaz} l'aire de la molécule de gaz utilisé (par exemple : $16,2 \text{ \AA}^2$ pour l'azote) et M_{gaz} la masse molaire du gaz utilisé ($28,013 \text{ g.mol}^{-1}$ pour l'azote).

b. La densité relative

La densité d'un matériau (d) est définie comme étant le rapport entre la masse volumique (géométrique ou calculée) par rapport à la masse volumique de l'eau. Dans le contexte de cette étude sur l'aptitude au frittage des U-monazites-chéralites, il est préférable de parler de densité relative ($d_{relative}$). Cette dernière, associée à la masse volumique, permet d'accéder à la compacité ou au taux de densification d'un matériau. Elle est définie comme étant le rapport de sa masse volumique expérimentale (ρ_{exp} , exprimée en $g.cm^{-3}$), pouvant correspondre à la masse volumique géométrique ($\rho_{géo}$) ainsi qu'à la masse volumique pycnométrique (ρ_{pycno}), et sa masse volumique calculée (ρ_{calc} , exprimée en $g.cm^{-3}$) (14).

$$d_{relative} = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{calc}} \quad (14)$$

Les masses volumiques expérimentale et calculée sont respectivement déterminées à l'aide des équations (15) et (16).

$$\rho_{exp} = \frac{m}{V} \quad (15)$$

$$\rho_{calc} = \frac{M \times Z}{N_a \times V} \quad (16)$$

Où m correspond à la masse du matériau (en g), V au volume du matériau (en cm^3), M à la masse molaire (en $g.mol^{-1}$) et Z au nombre de motifs par maille.

c. La porosité

La porosité des matériaux est une caractéristique qui décrit la quantité de cavité de petite taille ou de pores pouvant contenir des fluides (liquide ou gaz), présents à l'intérieur d'un solide. Ces pores peuvent varier en taille, en forme et en distribution, influençant ainsi les propriétés physiques et mécaniques du matériau. La porosité, peut être classée en différentes catégories telles que la porosité ouverte, où les pores sont accessibles depuis la surface, potentiellement à travers un réseau interconnecté, et la porosité fermée, où les pores sont isolés du milieu extérieur.

Pour calculer les différentes porosités (exprimées en %), les masses volumiques déterminées à l'aide des équations (15) et (16) sont réutilisées. La porosité totale (p_{totale}) présente au sein des échantillons, est estimée à l'aide de l'équation (17).

$$p_{totale} = \left(1 - \frac{d_{géométrique}}{d_{calculée}}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{\rho_{géométrique}}{\rho_{calculée}}\right) \times 100 \quad (17)$$

La porosité fermée ($p_{fermée}$) peut être déterminée à l'aide de l'équation (18). Pour cela, une mesure par pycnométrie à hélium est nécessaire. Cette technique implique deux mesures : la première, aussi appelé « blanc », consiste à évaluer le volume d'hélium dans une cellule hermétique vide, tandis que la seconde mesure le volume d'hélium dans cette même cellule en présence de l'échantillon à analyser. Cette approche permet alors de calculer le volume de l'échantillon, afin de déterminer sa masse volumique pycnométrique ($\rho_{pycnométrique}$, exprimée en g.cm⁻³).

$$p_{fermée} = \left(1 - \frac{d_{pycnométrique}}{d_{calculée}}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{\rho_{pycnométrique}}{\rho_{calculée}}\right) \times 100 \quad (18)$$

La porosité ouverte ($p_{ouverte}$) est obtenue par différence entre les porosités totale et fermée, selon l'équation (19).

$$p_{ouverte} = p_{totale} - p_{fermée} \quad (19)$$

d. La taille des grains

La détermination de la taille des grains dans les matériaux céramiques est essentielle pour qualifier leur microstructure. Une méthode couramment utilisée à cette fin implique l'observation de coupes transversales ou polies de l'échantillon au microscope. Cette méthode permet de visualiser individuellement les grains et de mesurer leur taille directement sur les images obtenues.

Traditionnellement, la mesure des grains était effectuée à l'aide de logiciels de traitement d'images, où l'opérateur devait entourer manuellement chaque grain pour en obtenir le périmètre moyen à la surface du matériau. Cette tâche était longue et fastidieuse, nécessitant l'encerclement d'un nombre important de grains (généralement entre 300 et 1000) pour obtenir une distribution de tailles des grains représentative de l'échantillon. Puis, le diamètre équivalent de chaque grain (D) pouvait être calculé en fonction de la surface du grain (A) déterminée par le logiciel de traitement d'images à l'aide de l'équation (20).

$$D = 2 \times \left(\frac{A}{\pi}\right)^{1/2} \quad (20)$$

Grâce aux récents développements menés par Podor *et al.* [4], cette étape de segmentation des grains est désormais assistée par le logiciel de traitement d'image

ImageJ [5,6]. Il s'agit de la méthode SEraMic, qui simplifie considérablement le processus de mesure.

Le principe de cette méthode repose sur l'enregistrement d'images à l'aide du microscope électronique à balayage. En utilisant le mode BSE (électrons rétrodiffusés), le contraste des images met en évidence les différences d'orientation cristallographique des grains par rapport au faisceau d'électrons incident. Cependant, il peut arriver que deux grains voisins présentent le même contraste et soient ainsi analysés comme un seul gros grain. Pour corriger ce biais, une série d'images est réalisée en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau d'électrons primaires par rapport à la surface du matériau (de $+5^\circ$ à -5° ; Figure 25). En utilisant le logiciel ImageJ [5,6], toutes les images sont compilées et les grains sont automatiquement segmentés, permettant d'accéder à l'aire de chaque grain et facilitant le calcul de leur diamètre équivalent à l'aide de l'équation (20).

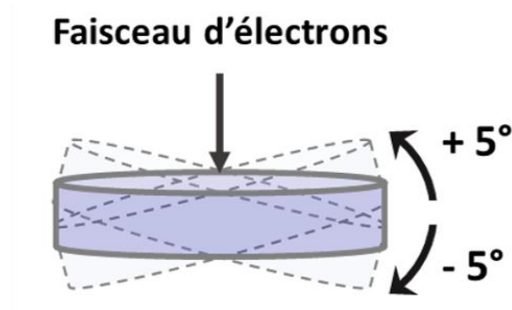


Figure 25 : Schéma illustrant l'inclinaison de la pastille dans la chambre du microscope pour l'acquisition des images en mode BSE à différents angles de tilt.

2. Etude du comportement au frittage des composés de structure monazitique

Plusieurs études ont été consacrées à l'étude du frittage de céramiques de type monazite ou monazite-chéralite [7–20]. Ces dernières montrent que le mode de préparation des poudres présente un impact significatif sur leur aptitude au frittage et, par conséquent, sur les propriétés des céramiques finales (en particulier leur densité). En effet, les diverses méthodes de préparation des précurseurs peuvent induire des variations significatives de la surface spécifique. Plusieurs études [12,18–20] suggèrent qu'un précurseur possédant une surface spécifique plus élevée aurait tendance à favoriser la densification et abaisser la température de frittage, tandis qu'une surface spécifique trop faible pourrait compromettre la densification complète des céramiques.

A. Les monazite LnPO_4

Dans les années 90, Hikichi *et al.* [7–9] sont les premiers à avoir mené des études sur le frittage des poudres de type monazite (LnPO_4 , avec $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$ ou Sm). Leurs travaux ont notamment révélé qu'une poudre de NdPO_4 préparée par voie humide et présentant une surface spécifique de $62 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, pouvait conduire à des frittés atteignant jusqu'à 95 % de la densité calculée à l'issue d'une étape de frittage à 1150°C pendant 5 heures. Ces auteurs ont également mis en évidence qu'une poudre préparée par voie sèche, qui présente une surface spécifique de seulement $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ne présentait pas une aptitude au frittage satisfaisante, y compris après un traitement thermique de 5 heures à 1600°C .

Perrière *et al.* [11] ont également étudié le frittage des pôles purs LnPO_4 (avec $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$ et Ce). Les poudres initiales ont été préparées par voie sèche, et après trois cycles de broyage, la surface spécifique finale atteint une valeur comprise entre 5 et $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Malgré cette limitation, ces auteurs ont réussi à obtenir des céramiques très denses (98 % de la densité théorique) après un frittage à 1500°C pendant 20 heures, c'est-à-dire à une température nettement supérieure à celle indiquée par Hikichi [7–9]. De la même manière, Brégiroux *et al.* [12] ont également rapporté le frittage de LaPO_4 à partir d'un matériau préparé par réaction à l'état solide, impliquant un traitement de broyage par attrition. La surface spécifique obtenue à l'issue de ce processus de broyage était de $25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Après un frittage réalisé à 1425°C pendant 1 heure, le taux de densification des pastilles était voisin de 98 %.

Dans une autre étude, Brégiroux *et al.* [10] ont étudié l'effet des matériaux de départ sur le frittage de LaPO_4 . Trois types de matériaux de départ ont été utilisés : le rhabdophane $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et deux monazites LaPO_4 obtenues par conversion thermique du rhabdophane respectivement à 700°C et 1400°C . La poudre de rhabdophane contenait un excès de phosphate, ce qui a conduit à l'apparition de $\text{La}(\text{PO}_3)_3$ dans les poudres de départ de monazite converties à 700°C . Alors que la valeur de la surface spécifique du rhabdophane atteignait $78,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, celles des monazites chauffées à 700°C et 1400°C étaient respectivement de 32 et $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Pour augmenter la valeur de la surface spécifique de la poudre convertie à 1400°C , deux traitements de broyage différents ont été appliqués : le broyage à billes conventionnel et le broyage par attrition. Ils ont tous deux permis une augmentation significative de la surface spécifique, atteignant respectivement 3,6 et $17,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Les trois poudres ont été pressées et les comprimés obtenus ont été chauffés à 1400°C pendant 1 heure. Le frittage direct du rhabdophane a permis d'obtenir des céramiques présentant un taux de densification de 95,5 %. La monazite convertie à 700°C contenant jusqu'à 2,5 %mass. de $\text{La}(\text{PO}_3)_3$, a atteint 96 % de la densité théorique, alors que pour celle en contenant 3,1 %mass., le taux de densification a été limité à 78 %. L'utilisation de poudre calcinée à 1400°C (broyage à billes), n'a pas permis de développer suffisamment de surface réactive, ce qui a conduit à une densité finale d'environ 72 %. En revanche, le broyage par attrition a permis d'obtenir une céramique

présentant un taux de densification de 96,7 %. Cette observation met en évidence l'importance d'atteindre une surface spécifique supérieure à $15 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour obtenir des céramiques très denses de type monazite.

Babelot *et al.* [13] ont mené une étude similaire, au cours de laquelle le précurseur rhabdophane $\text{LaPO}_4, n\text{H}_2\text{O}$ a été préparé par voie humide. Ce précurseur, dont la surface spécifique atteignait $79 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, a ensuite été calciné à 350, 500 ou 950 °C pendant 2 heures, produisant ainsi les trois matériaux initiaux pour mener à bien le frittage. Les poudres calcinées à 350 et à 500 °C étaient des rhabdophanes dont les valeurs de surface spécifique étaient supérieures à $60 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Ces deux matériaux de type rhabdophane ont permis de préparer des céramiques denses (97,8 à 98 %), après 3 heures à 1400 °C. La poudre de départ traitée à 950 °C a été convertie en monazite (de surface spécifique égale à $5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) puis frittée à 1400 °C pendant 3 heures pour conduire à la préparation d'une pastille de densité relative égale à 97,8 %.

B. Les monazites : $\text{LnLn}'\text{PO}_4$

Plusieurs études [14–16] ont été consacrées au processus de frittage des solutions solides de type monazite incorporant deux ions lanthanides différents ($\text{LnLn}'\text{PO}_4$). Par exemple, Arinicheva *et al.* [14] ont examiné le frittage et les propriétés mécaniques de la monazite $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$. Dans cette étude, le précurseur rhabdophane a été préparé par voie humide comme décrit par Meyssamy *et al.* [21]. La poudre de départ a été produite en chauffant le précurseur de rhabdophane à 600 °C pendant 2 heures. Le frittage a ensuite été réalisé à 1350 °C par pressage à chaud pour préparer des céramiques hautement densifiées (98 %).

Neumeier *et al.* [16] ont également examiné l'impact des voies de synthèse sur le frittage des céramiques $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$. La méthode de synthèse optimisée impliquait une précipitation en milieu acide ($\text{pH} \approx 1$) et en conditions hydrothermales. Le précurseur de rhabdophane ainsi obtenu a été soumis à une calcination à 800 °C pendant 2 heures pour produire la poudre de départ de type monazite. A l'issue du processus de frittage à 1450 °C pendant 5 heures, le taux de densification atteignait 92,5 % de la densité théorique.

Enfin, dans le cadre d'une étude ultérieure, Arinicheva *et al.* [15] ont comparé la méthode développée au cours de leurs travaux avec celle reportée par Neumeier *et al.* [14,16,21]. Ils ont observé que les deux approches permettaient d'atteindre de grandes surfaces spécifiques (plus de $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et de produire des céramiques frittées (plus de 94 % de la densité théorique) par frittage conventionnel (1340 °C, 7 heures) ou par pressage à chaud (1350 °C, 2 heures).

C. Les solutions solides de monazite-chéralite

La plupart des études [17–19] relatives au frittage des solutions solides de monazite-chéralite impliquent des synthèses par voie sèche, à l'exception de celle réalisée par Qin *et al.* [20] qui implique une préparation par voie humide.

Montel *et al.* [18] ont décrit le processus de frittage de $\text{La}_{0,73}\text{Ce}_{0,09}\text{Th}_{0,09}\text{Ca}_{0,09}\text{PO}_4$, où un mélange d'oxydes et de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a été traité à 1250 °C pendant une nuit pour former une poudre homogène et monophasée de type monazite-chéralite. Initialement, la surface spécifique était très faible (environ $0,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) mais un broyage mécanique a permis d'augmenter cette valeur à $6 - 7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ils ont déterminé que la température de frittage optimale devait être supérieure à 1400 °C pour garantir un taux de densification final d'au moins 95 %. Pour une température optimale de 1450 °C et une durée de palier de 4 heures, le taux de densification final atteignait 97 % de la densité calculée.

Glorieux *et al.* [19] ont également reporté le frittage de $\text{La}_{0,73}\text{Ce}_{0,09}\text{Th}_{0,09}\text{Ca}_{0,09}\text{PO}_4$. Ils ont modifié le protocole de préparation du précurseur en utilisant un mélange de phosphates de lanthane (LaPO_4 et $\text{La}(\text{PO}_3)_3$) au lieu de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. La valeur de la surface spécifique associée au matériau de départ était similaire à celle rapportée par Montel *et al.* [18]. Après frittage à 1450 °C pendant 4 heures, le taux de densification a également atteint 95 % de la densité calculée.

D'autre part, Popa *et al.* [17] ont détaillé le frittage de la chéralite $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$, préparée par voie sèche. Comme cette chéralite se décompose progressivement pour des températures supérieures à 1250 °C, le frittage SPS (Spark Plasma Sintering) a été retenu. Ce traitement de frittage rapide a duré quelques minutes seulement, pour des températures allant de 1255 à 1310 °C, et a conduit à une densité finale comprise entre 96 et 99 %.

Plus récemment, Qin *et al.* [20] ont décrit le processus de frittage direct à partir de précurseurs de type rhabdophane $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0,1$), préparés par voie hydrothermale. Les valeurs de surface spécifique variaient de 24 à $55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ en fonction de la valeur de x , une augmentation de x entraînant une diminution de la surface spécifique. Malgré cette variation de composition et de surface spécifique, la densité des pastilles a toujours atteint 95 % de la densité théorique, après un frittage d'au moins 4 heures à 1400 °C. Le frittage direct à partir de précurseurs de type rhabdophane a permis d'obtenir des pastilles homogènes de haute densité et a considérablement réduit la température de frittage par rapport aux réactions à l'état solide décrites précédemment. Cependant, il semblerait que la substitution couplée Th-Ca ait eu pour effet de retarder la densification. En effet, la densification complète a été obtenue après seulement 4 heures à 1200 °C pour la monazite NdPO_4 , tandis que les pastilles de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$ à haute densité n'ont été obtenues qu'à 1400 °C.

L'aptitude au frittage des solutions solides de U-monazite-chérolite a été étudiée en utilisant l'ensemble des résultats présentés dans cette partie bibliographique. La première étape de cette étude a consisté à sélectionner la poudre à utiliser comme précurseur pour le frittage, en se basant sur une analyse de la réactivité des poudres. Par la suite, les conditions optimales de frittage ont été déterminées à l'aide d'une étude dilatométrique, afin de les appliquer lors d'expériences de frittage classique.

II. Matériels et méthodes

1. Réactivité des poudres

Les surfaces spécifiques des échantillons de poudre ont été mesurées en utilisant un appareil Micromeritics ASAP 2020, où des isothermes d'adsorption/désorption de diazote en 10 points ont été réalisés. Pour préparer les échantillons, la poudre a été désagglomérée à l'aide d'un mortier en agate, puis environ 150 à 250 mg de poudre ont été placés dans un tube BET. Ces échantillons ont été dégazés sous vide pendant une nuit à 100 °C pour garantir l'élimination des molécules d'eau adsorbées à la surface du solide, avant d'être analysés.

2. Mise en forme des pastilles

L'étape de mise en forme des pastilles consiste à compacter la poudre de départ par pressage uniaxial. Environ 200 mg de poudre, préalablement désagglomérée dans un mortier, sont placés dans une matrice tri-coque en carbure de tungstène de 5 mm de diamètre. Pour faciliter le processus de pastillage, les parois de la matrice sont enduites de stéarate de zinc, agissant comme un lubrifiant externe. La poudre est comprimée dans la matrice sous une pression de 500 MPa appliquée pendant 30 secondes. La densité des pastilles obtenues après pressage, appelées pastilles crues, est ensuite déterminée grâce aux mesures géométriques effectuées à l'aide d'un pied à coulisse de précision. Ces pastilles, d'environ 5 mm de diamètre et de 3,5 mm d'épaisseur, présentent une densité relative à cru comprise entre 60 % et 65 % de la densité calculée.

3. Etude dilatométrique

L'étude dilatométrique repose sur le principe de mesure des variations dimensionnelles d'un matériau en fonction de la température de calcination. Ce processus permet d'étudier les transformations structurales et thermiques qui surviennent dans le matériau lorsque ce dernier est soumis à des conditions spécifiques de température. Dans le cadre de cette étude, la dilatométrie est utilisée pour mesurer le retrait linéaire de l'échantillon rhabdophane ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), lors du frittage. Pour cela, un appareil Setaram Setsys Evolution a été utilisé pour mesurer les variations d'épaisseur de l'échantillon. Ces mesures sont effectuées à l'aide d'un palpeur qui repose sur la pastille crue, placée entre deux plaques d'alumine. L'échantillon est ensuite chauffé pendant 6 heures à 1200 °C sous un flux d'air ($20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). Les vitesses de montée et de descente en température sont respectivement de $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ et $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Afin de prendre en compte les variations de volume des plaques

d'alumine pendant les tests, une mesure a été effectuée au préalable en absence de pastille (enregistrement du signal « à blanc »). Ce signal (ou blanc) est ensuite soustrait à la mesure réalisée en présence de l'échantillon.

4. Polissage des échantillons frittés

Le processus de polissage des échantillons se déroule en deux étapes. La première étape vise à conférer la forme cylindrique des pastilles à la poudre tandis que la seconde permet de révéler au maximum les joints de grains.

La première étape est essentielle pour procéder aux mesures géométriques nécessaires au calcul de la densité des pastilles frittées. En effet, pendant le processus de frittage, le volume de l'échantillon se réduit de façon anisotrope et de légères déformations apparaissent (effet diabolique). Ce polissage initial est réalisé en présence d'eau, sur des disques en carbure de silicium de différentes granulométries. Le premier disque, de 5 μm de granulométrie, est utilisé pour polir la pastille pendant 30 secondes à une vitesse de 250 tours par minute (rpm) tandis que le second disque, de 1 μm de granulométrie, est utilisé pendant 1 minute 30 à la même vitesse.

La deuxième étape, également appelée polissage de finition, est la plus longue et comprend également deux étapes successives. Tout d'abord, la pastille est polie sur un drap enduit d'une pâte contenant des particules de diamant de 1 μm pendant 15 minutes à 250 rpm en présence d'un lubrifiant adapté, puis la dernière étape de polissage est réalisée sur un drap imprégné de silice colloïdale dispersée dans une solution aqueuse (100 nm) pendant 15 minutes à 250 rpm. Enfin, le polissage avec de la pâte diamantée permet d'obtenir une surface dite "miroir" en éliminant toutes les rayures, tandis que la silice colloïdale permet de révéler les joints de grains.

Pour finir, les pastilles sont lavées dans un bain d'éthanol sous ultrasons pour éliminer les éventuelles impuretés de silice de la surface.

5. Microscopie électronique à balayage et traitement d'image

La microstructure des échantillons frittés a été étudiée à l'aide d'un microscope électronique FEI QUANTA 200 ESEM FEG, équipé d'électrons secondaires (SE) et/ou un détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE). Pour évaluer la distribution granulométrique au sein des échantillons, la méthode SEraMic mentionnée précédemment a été employée [4]. Afin de garantir une représentation fidèle de la distribution de la taille des grains pour chaque échantillon, des images ont été acquises sur au moins trois zones différentes afin de mesurer un nombre de grains compris entre 1500 et 2000 par échantillon.

6. Démarche expérimentale et protocole de frittage

Pour améliorer les chances d'obtenir un composé pur, l'étude du frittage des monazite-chéralite ($\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{U}_x\text{PO}_4$) a été effectuée exclusivement sous atmosphère oxydante. En effet, comme démontré précédemment dans le chapitre 1, tous les composés convertis sous atmosphère inerte présentaient une phase secondaire. De plus, cette étude s'est concentrée sur le composé incorporant le plus d'uranium, à savoir $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$.

L'étape de frittage intervient directement après celle de mise en forme. Les pastilles ont été placées dans une nacelle en alumine, puis frittées les unes après les autres dans un four à moufle en employant différents paramètres de frittage. Pour cette étude, différentes températures de frittage (1200, 1250, 1300 et 1350 °C) ainsi que plusieurs durées de palier isothermes (1, 3, 6 et 12 heures) ont été explorées. Le traitement thermique s'est déroulé en trois étapes distinctes :

- montée en température de 2 °C.min⁻¹ pour atteindre la température visée (*i.e.* 1200, 1250, 1300 ou 1350 °C) ;
- palier isotherme (de 1, 3, 6 ou 12 heures) ;
- redescente en température jusqu'à atteindre la température ambiante (en fonction de l'inertie du four).

III. Résultats expérimentaux sur le frittage

1. Réactivité des poudres

Dans la partie bibliographique, il a été souligné que la réactivité des poudres initiales avait une influence directe sur la cinétique et l'efficacité du processus de frittage. En effet, des poudres hautement réactives favorisent une consolidation plus rapide et plus avancée, ce qui se traduit par une densification accrue du matériau fritté et par une meilleure homogénéité microstructurale. Par conséquent, une analyse de la réactivité des poudres a été entreprise afin de déterminer des conditions de préparation optimales pour réaliser l'étape de densification. La Figure 26 illustre la surface spécifique des composés contenant 10 %mass. d'uranium à l'état initial (rhabdophane - $\square$) ou en fonction de leur température de conversion thermique (monazite-chéralite - $\diamond$).

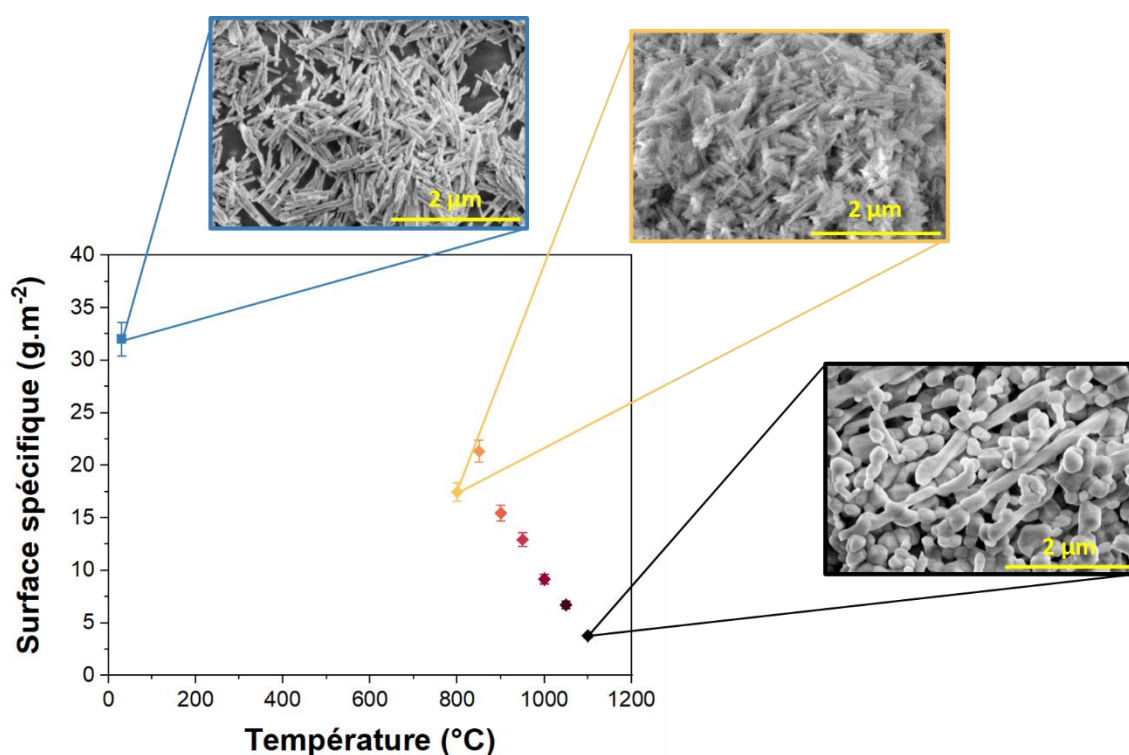


Figure 26 : Variation de la surface spécifique du rhabdophane $Nd_{0,8}Ca_{0,1}U_{0,1}PO_4 \cdot nH_2O$ ($\square$), et de la monazite-chéralite $Nd_{0,8}Ca_{0,1}U_{0,1}PO_4$ ($\diamond$) en fonction de la température de calcination.

Tous les solides présentés sur cette figure sont issus de la même synthèse initiale. La poudre de rhabdophane présente une morphologie en forme d'aiguilles et une surface spécifique de $32 \pm 2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Pour obtenir les différents échantillons de monazite-chéralite, ce précurseur rhabdophane a subi une conversion thermique sous air pendant 6 heures à différentes températures comprises entre 800 et 1100 °C.

Une diminution significative de la surface spécifique des monazites-chéralites est observée avec l'augmentation de la température de conversion. En effet, à l'exception de la

valeur relevée à 850 °C qui paraît légèrement supérieure à la tendance, la surface spécifique diminue de façon quasi-linéaire entre 800 et 1100 °C, passant de 17,5 à 3,8 m².g⁻¹. Cette diminution peut être attribuée au début du processus de frittage de la poudre, et plus précisément à l'étape de croissance/coalescence des grains. Les observations micrographiques effectuées sur la poudre à 1100 °C mettent en évidence une morphologie en bâtonnets, suggérant que la croissance des grains a commencé. En effet, la largeur des aiguilles ou bâtonnets augmente de 0,07 à 0,2 µm entre 800 et 1100 °C.

Par ailleurs, la comparaison de la poudre de rhabdophane à la monazite-chéralite obtenue après calcination à 800 °C, une diminution de la surface spécifique d'un facteur de 1,8 est observée. Cette diminution peut trouver deux origines : d'une part, les modifications structurales de la poudre (passage du rhabdophane à la monazite-chéralite), et d'autre part, une coalescence granulaire.

Dans la littérature, l'intérêt des rhabdophanes en tant que matériaux précurseurs pour le frittage a également été souligné, en raison de fortes valeurs habituelles de surface spécifique, favorisant la densification des poudres pour la fabrication de céramiques denses. Les travaux de Brégiroux *et al.* [12] suggèrent que la densification intervient à des températures plus faibles lors de l'utilisation d'un précurseur de type rhabdophane. De même, Qin *et al.* [20] ont mené leur étude complète sur le frittage direct de Th-monazite-chéralite à partir d'un précurseur rhabdophane, obtenant systématiquement des matériaux denses.

Enfin, comme mentionné dans le premier chapitre, les précurseurs de structure rhabdophane préparés dans cette étude ont montré une bonne homogénéité chimique. Ces résultats suggèrent donc la possibilité de préparer des céramiques de monazite-chéralite homogènes et monophasées par frittage direct à partir de précurseurs de rhabdophane. Cependant, il est important de noter que la morphologie en aiguilles des rhabdophanes peut représenter un défi lors du processus de frittage. Effectivement, pendant le processus de frittage, les aiguilles peuvent se regrouper de façon irrégulière ou former des liaisons fragiles entre elles, ce qui risque d'engendrer des défauts structuraux dans le matériau fritté et ainsi compromettre les propriétés finales du matériau.

2. Etude dilatométrique

Une analyse dilatométrique a été réalisée afin de déterminer les conditions de frittage optimales pour la monazite-chéralite de formule Nd_{0,8}Ca_{0,1}U_{0,1}PO₄ à partir du précurseur rhabdophane. La Figure 27 représente la variation du retrait linéaire relatif de la pastille en fonction de la température de calcination.

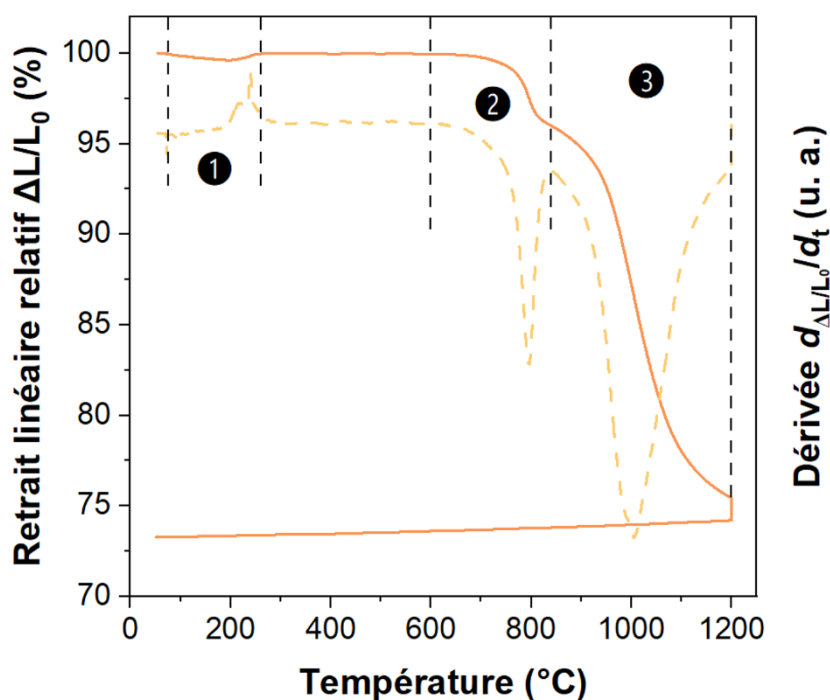


Figure 27 : Courbe dilatométrique et dérivée associée, enregistrées pour une pastille de rhabdophane ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4, n\text{H}_2\text{O}$), frittée pendant 6 heures à 1200 °C sous air.

La courbe dilatométrique se divise en trois étapes distinctes. La première étape, située entre 75 et 260 °C (❶), correspond au processus de déshydratation, au cours duquel le rhabdophane hydraté ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4, n\text{H}_2\text{O}$, monoclinique) se transforme en rhabdophane anhydre ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$, hexagonal). Ce processus a été détaillé dans le chapitre 1 lors des analyses thermogravimétriques réalisées sur les poudres. Étant donné que la déshydratation intervient à des températures relativement basses, il est peu probable que la vaporisation de l'eau affecte la microstructure des pastilles en modifiant le réseau poral ou en créant des défauts microscopiques tels que fissures. En effet, le taux de densification des pastilles crues approchant 65 %, l'eau doit pouvoir s'évacuer facilement à travers les nombreux pores ouverts et interconnectés encore présents au sein du matériau. De plus, cette étape de déshydratation n'a entraîné qu'une légère contraction des pastilles, ce qui suggère à nouveau que les propriétés microstructurales ont été peu modifiées.

La deuxième étape, située entre 600 et 840 °C (❷), implique la conversion du rhabdophane anhydre en une solution solide de monazite-chéralite. Ce changement de phase cristalline avait déjà été observé à des températures similaires lors de l'étude sur la température de conversion thermique des poudres, décrite dans le chapitre 1. Au cours de cette étape, la pastille subit un retrait linéaire d'environ 3,8 %. Malgré cette contraction, l'absence d'anomalies sur la courbe dilatométrique suggère qu'aucune fissure n'a été engendrée par cette modification structurale. En effet, la présence d'un saut brusque sur le profil dilatométrique peut s'apparenter à une libération soudaine de contraintes, souvent associée à la formation de fissures. Afin de corroborer cette observation, la pastille frittée a

été soumise à une analyse au microscope électronique à balayage, confirmant ainsi l'absence de fissures.

La dernière étape, située au-dessus de 840 °C (③), a été attribuée au frittage de l'échantillon. Ce résultat est cohérent avec les recherches antérieures relatives au frittage direct de composés de type rhabdophane. Par exemple, Brégeroux *et al.* [10] ont rapporté une température de début de frittage d'environ 900 °C pour la monazite LaPO_4 , tandis que Qin *et al.* [20] ont rapporté une température de 850 à 950 °C pour la monazite-chéralite $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4$. Cette étude a également permis de mettre en évidence que le frittage direct à partir du rhabdophane était un processus en une seule étape ce qui est en accord avec les résultats reportés par Brégeroux *et al.* [10] pour les pôles purs LnPO_4 et par Qin *et al.* [20] sur la monazite-chéralite $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$. A l'inverse, Glorieux *et al.* [19] ont observé un retrait en deux étapes lors de leur étude sur le frittage de $\text{La}_{0,73}\text{Ce}_{0,09}\text{Th}_{0,09}\text{Ca}_{0,09}\text{PO}_4$. Ils ont ainsi suggéré que la première étape correspondait à la densification tandis que la seconde était attribuée à la croissance des grains.

Il est également important de noter que l'étape de densification sur la Figure 27, est presque achevée à 1200 °C. Bien que la densification ne soit pas encore complète, le début de l'inflexion de la courbe dilatométrique est observable dès 1150 °C. Cette température est nettement inférieure à celle relevée par Qin [20] pour $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$ ($T \approx 1350$ °C). De plus, la température correspondant au point d'inflexion sur la courbe de densification (*i.e.* minimum de la courbe dérivée) est de 1005 °C. A titre de comparaison, les températures correspondantes pour $\text{La}_{0,73}\text{Ce}_{0,09}\text{Th}_{0,09}\text{Ca}_{0,09}\text{PO}_4$ (Glorieux *et al.* [19]) et $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$ (Qin *et al.* [20]) sont respectivement de 1286 et 1151 °C.

En comparaison aux résultats obtenus pour $\text{La}_{0,73}\text{Ce}_{0,09}\text{Th}_{0,09}\text{Ca}_{0,09}\text{PO}_4$ [19] et $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$ [20], le frittage direct à partir de rhabdophane à base d'uranium conduit à une diminution de la température de frittage. Cette réduction pourrait être liée à une surface spécifique supérieure ainsi qu'à la bonne homogénéité cationique des U-monazites-chéralites. Toutefois, Qin [20] a également observé une surface spécifique élevée et une bonne homogénéité cationique dans le cas des Th-monazites-chéralites. Ainsi, la diminution significative de la température de frittage des échantillons préparés dans le cadre de ce travail est donc plus probablement liée à la nature de l'actinide incorporé. En effet, au cours de ses travaux de thèse, Terra [22] a également mis en évidence un abaissement de la température de frittage du composé $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$ ($T = 1250 - 1300$ °C) par rapport à $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ ($T = 1300 - 1400$ °C). De plus, il souligne également que la température de décomposition des phosphates est plus basse pour les composés incorporant de l'uranium que pour ceux incorporant du thorium (*i.e.* 1300 contre 1400 °C, respectivement). Contrairement au thorium, l'uranium possède plusieurs degrés d'oxydation. Ainsi, il est envisageable que cette baisse de la température de frittage soit due à un phénomène d'oxydoréduction de l'uranium, favorisant le frittage à des températures plus basses.

3. Propriétés microstructurales des pastilles frittées

A. Densité relative

Des mesures géométriques ont été effectuées sur toutes les pastilles frittées à l'aide d'un pied à coulisse de précision. Ces mesures ont été utilisées pour calculer leur densité géométrique en utilisant l'équation (14). De plus, des analyses par pycnométrie à l'hélium ont systématiquement été réalisées pour accéder aux porosités ouverte et fermée des différentes pastilles, en utilisant les équations (17), (18) et (19). L'ensemble de ces données sont regroupées dans le Tableau 13.

Cette étude démontre, que dans la gamme de températures et de durées de palier isotherme étudiées, toutes les pastilles de U-monazite-chéralite ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$) présentent une densité géométrique supérieure ou égale à 84 %. Ce résultat confirme que le frittage direct à partir de précurseurs de type rhabdophane permet de préparer des céramiques denses de type monazite-chéralite. Cependant, aucune des conditions de frittage étudiées n'a permis d'atteindre un taux de densification supérieur à 94 %, contrairement à ce qui a été rapporté dans la littérature [17-20] pour des échantillons de Th-monazite-chéralite. En effet, toutes les pastilles examinées ont montré une porosité ouverte supérieure à la porosité fermée, suggérant ainsi que le processus de densification n'est pas complètement achevé.

Tableau 13 : Densités et porosités obtenues par mesures géométriques et pycnométriques des pastilles de monazite-chéralite de formule $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ frittées sous air.

T (°C)	Durée du palier (h)	d _{relative} (%)	p _{totale} (%)	p _{fermée} (%)	p _{ouverte} (%)
1200	1	90 ± 2	10 ± 2	3 ± 2	7 ± 2
	3	92 ± 2	8 ± 2	3 ± 2	5 ± 2
	6	93 ± 2	7 ± 2	2 ± 2	5 ± 2
	12	90 ± 2	10 ± 2	2 ± 2	8 ± 2
1250	1	87 ± 2	13 ± 2	2 ± 2	11 ± 2
	3	87 ± 2	13 ± 2	3 ± 2	10 ± 2
	6	94 ± 2	6 ± 2	1 ± 2	5 ± 2
	12	89 ± 2	11 ± 2	5 ± 2	6 ± 2
1300	6	90 ± 2	10 ± 2	3 ± 2	7 ± 2
	12	89 ± 2	11 ± 2	3 ± 2	8 ± 2
1350	6	91 ± 2	9 ± 2	3 ± 2	6 ± 2
	12	84 ± 2	16 ± 2	6 ± 2	10 ± 2

Dans le but d'évaluer l'influence de la température de frittage et de la durée du palier isotherme, la variation de la densité relative des matériaux frittés est représentée sur la Figure 28 en fonction de chacun de ces deux paramètres.

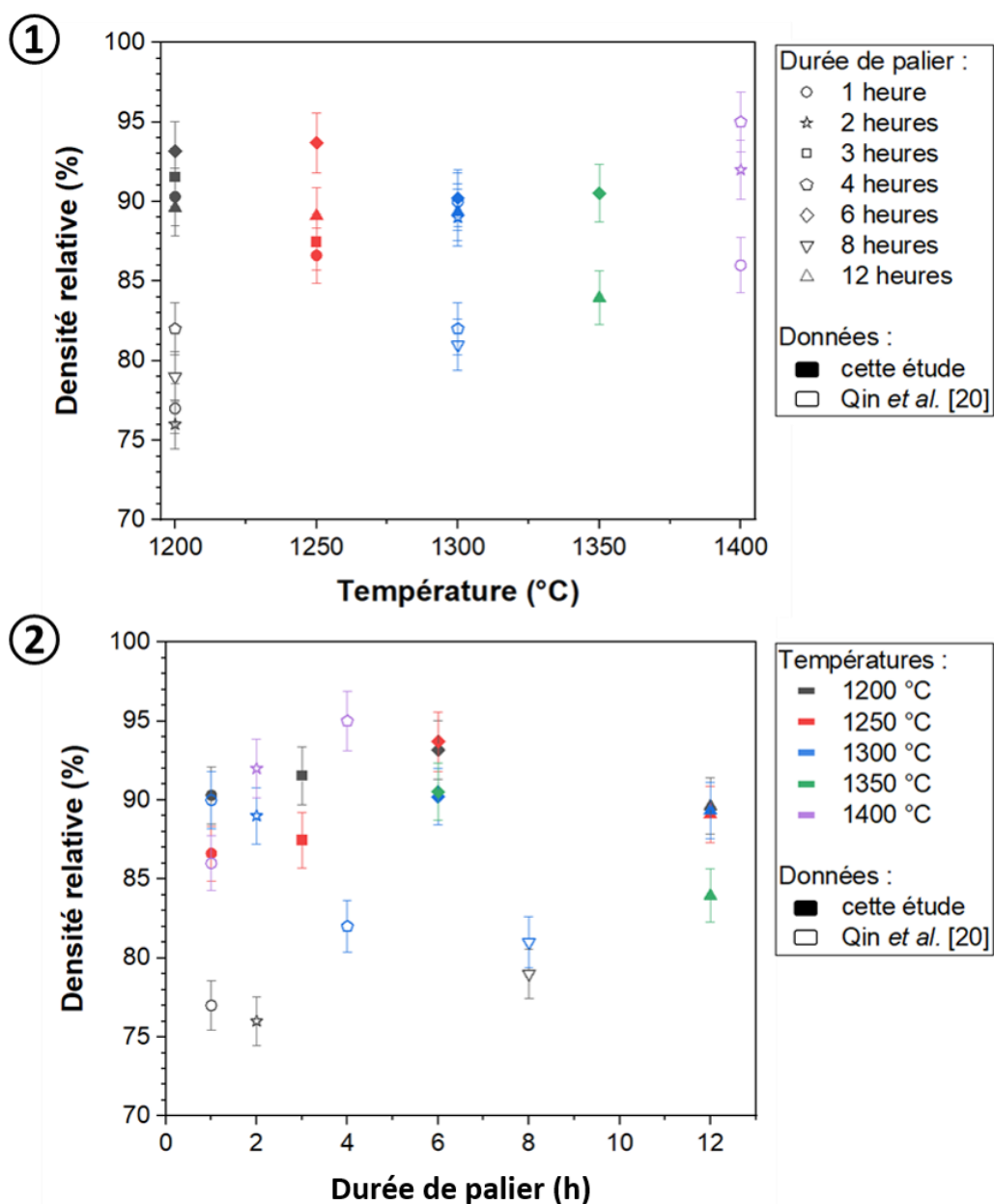


Figure 28 : Variation de la densité relative en fonction de la température (①) ou de la durée du palier isotherme (②) pour les U-monazites-chéralites ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$). Les données représentées par des symboles vides sont celles obtenues par Qin [20] lors du frittage de Th-monazite-chéralite ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$).

D'après la Figure 28-①, il semble que l'augmentation de la température, pour un palier isotherme donné, entraîne de faibles variations de densité relative des pastilles préparées. A titre d'exemple, pour une durée de 6 heures, la densité demeure constante entre 1200 et 1350 °C (aux incertitudes près). Une tendance similaire est observée entre 1200 et 1300 °C pour les échantillons ayant subi un palier isotherme de 12 heures. Néanmoins, entre 1300 et

1350 °C une diminution significative de la densité est observée (- 5 %). A cette température, il est probable que la décomposition des phosphates ait débuté. Comme précédemment évoqué, Terra [22] mentionne que la décomposition des phosphates de ses composés $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$ (en $\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{g})$) débute à partir de 1300 °C.

Par ailleurs, pour une même température (Figure 28 - ②), l'augmentation de la durée de palier entraîne une augmentation de la densité relative (pour les paliers de 1, 3 et 6 heures). Cependant, cette tendance n'est pas observée pour le palier isotherme de 12 heures, pour lequel la densité est systématiquement inférieure à celle du palier de 6 heures. Ce phénomène semble suggérer qu'un traitement thermique trop long pourrait engendrer la dégradation des phosphates.

Les conditions de frittage permettant d'obtenir des composés avec un taux de densification supérieur ou égal à 93 % ont été comparées pour la monazite (NdPO_4), la Th-monazite-chéralite ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$) et la U-monazite-chéralite. Selon Qin *et al.* [20], un traitement thermique de 4 heures à 1200 °C est nécessaire pour la monazite, tandis qu'il faut 4 heures à 1400 °C pour la Th-monazite-chéralite. Concernant la U-monazite-chéralite ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$), les données de cette étude indiquent qu'un traitement thermique de 6 heures à 1200 °C est suffisant.

B. Observations microstructurales par MEB

La microstructure des pastilles de U-monazites-chéralites frittées sous air a été caractérisée par MEB (Figure 29).

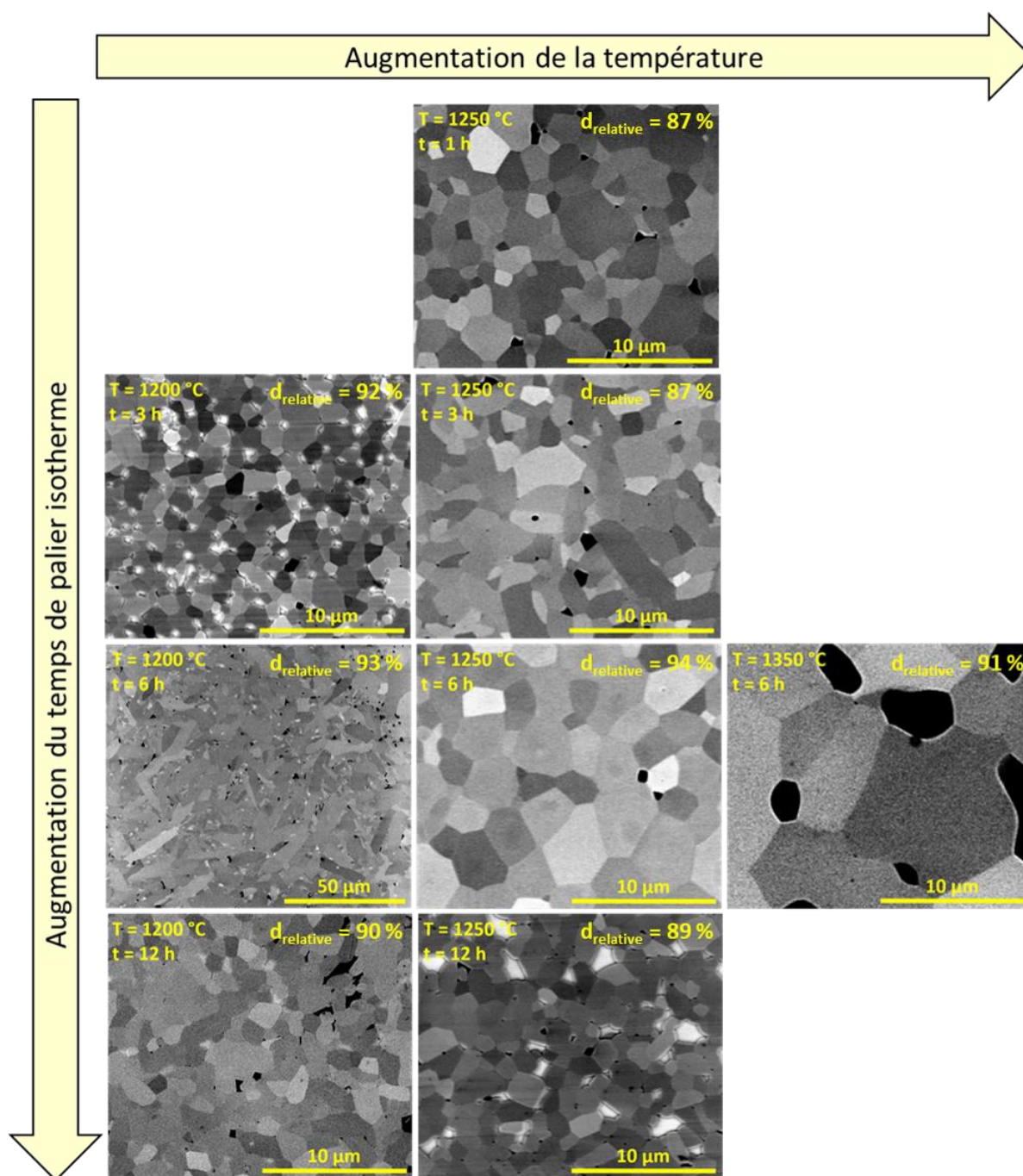


Figure 29 : Micrographies réalisées en mode BSE, des pastilles polies de U-monazite-chéralite ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$), frittées sous air à différentes températures et pour différentes durées de palier isotherme.

La Figure 29 montre que la microstructure des échantillons varie fortement selon les conditions de frittage. En effet, certains grains adoptent une forme polygonale isomorphe (comme après 6 heures à 1250 °C) tandis que d'autres présentent une morphologie plus allongée (après 6 heures à 1200 °C, ou encore 3 heures à 1250 °C). Comme le soulignent plusieurs auteurs [15,20], la présence de grains allongés est caractéristique de l'utilisation d'un précurseur initial présentant une morphologie sous forme d'aiguilles (*i.e.* le rhabdophane dans cette étude). Il est cependant difficile d'établir un lien entre la morphologie allongée des

grains et les conditions de frittage (température et durée de palier isotherme). En effet, il aurait pu être anticipé que les composés peu frittés présentent une morphologie avec des grains allongés, qui s'arrondiraient davantage à mesure que le frittage progresse. Cependant, cela ne semble pas être le cas. Par exemple, comme le confirme la micrographie du composé ayant subi un traitement thermique de 3 heures à 1200 °C, les grains adoptent une forme polygonale, contrairement à ceux ayant subi un frittage à 1200 °C pendant 6 heures, qui présentent une forme allongée.

Cependant, cette différence n'est pas la seule. En effet, certaines des pastilles (1200 °C – 3 h, 1200 °C – 6 h et 1250 °C – 12 h) présentent des zones plus claires, semblant indiquer la présence d'une phase secondaire avec une densité électronique plus élevée (masse molaire supérieure à celle de la monazite-chéralite). Compte tenu de la présence de ces phases et des problèmes rencontrés lors du stockage des pastilles (notamment les pastilles cassées), des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées à la surface des pastilles contenant ces zones plus claires. Bien que la présence de ces zones claires soit significative, toutes les analyses par diffraction des rayons X ont révélé la présence d'un composé monophasé (dans la limite de détection de l'appareil de laboratoire). Pour vérifier la composition de ces zones claires, des analyses par cartographie EDS ont donc été effectuées.

C. Cartographies élémentaires

Pour analyser la répartition des cations à l'intérieur des pastilles frittées et tenter d'identifier la phase responsable des zones claires observées sur certaines pastilles en microscopie électronique à balayage (en mode BSE), des cartographies élémentaires ont été effectuées par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS).

La Figure 30 représente la distribution cationique des éléments obtenues par analyses EDS sur une pastille polie ne présentant aucune zone claire (frittée pendant 6 heures à 1250 °C). D'après cette analyse, la distribution de chaque élément apparaît comme étant parfaitement homogène.

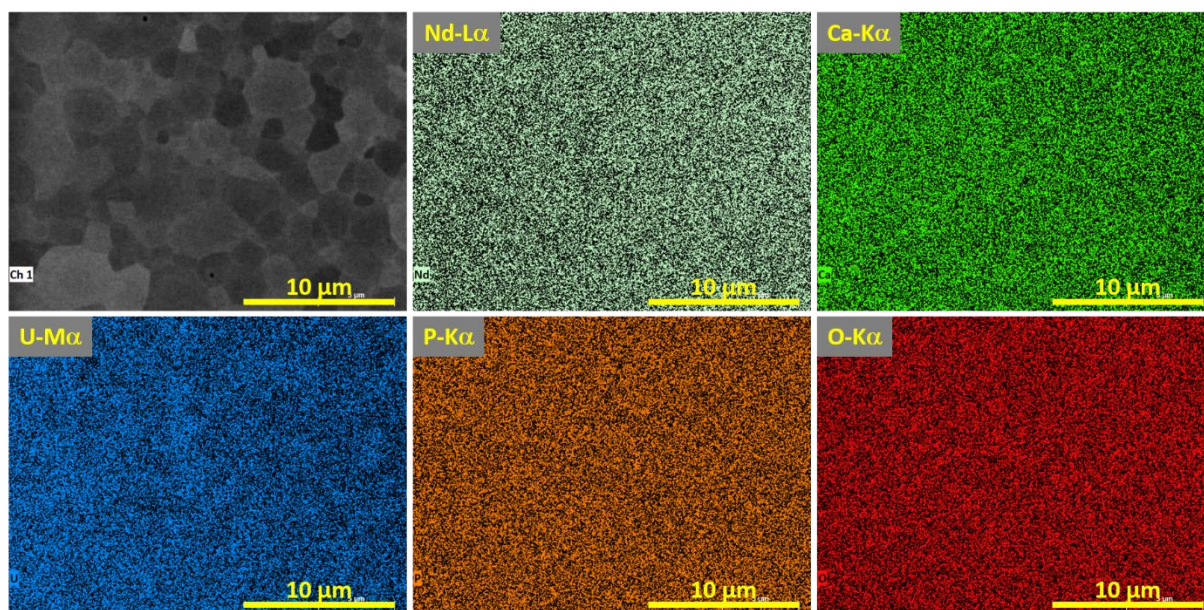


Figure 30 : Cartographie obtenue par MEB-EDS, d'une pastille $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ frittée sous air pendant 6 heures à 1250 °C.

En revanche, dans la partie précédente portant sur les observations microstructurales des pastilles frittées, certaines pastilles présentant des zones plus claires ont pu être observées. En effet, ces zones présentaient une densité électronique supérieure à celle de la U-monazite-chéralite. La Figure 31 représente l'analyse EDS d'une pastille présentant ces zones. Comme anticipé, la distribution élémentaire au sein de cette pastille est hétérogène. Les zones précédemment identifiées avec une densité électronique plus élevée sont délimitées en rose. Ainsi, la partie périphérique représente la matrice de la pastille. Le Tableau 14 regroupe les teneurs des différents éléments dans les deux zones examinées.

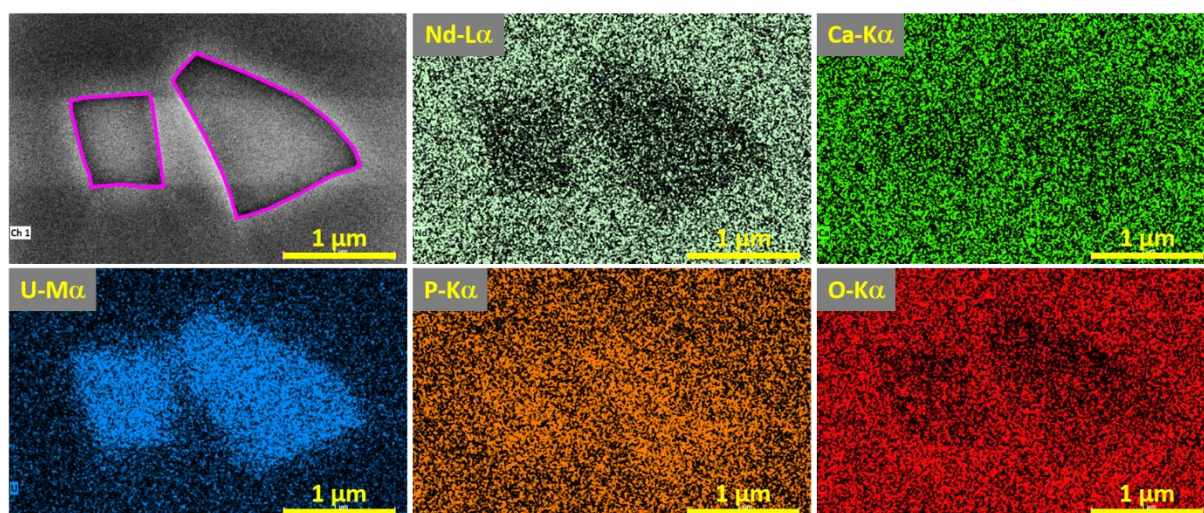


Figure 31 : Cartographie obtenue par MEB-EDS, d'une pastille $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ frittée sous air pendant 12 heures à 1250 °C. Les régions entourées en rose représentent les zones où la densité électronique est la plus importante.

Tableau 14 : Pourcentages massiques des éléments présents dans les deux phases, mesurés par MEB-EDS, pour la pastille $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ frittée sous air à 1250 °C pendant 12 heures.

	Elément	%mass. normalisés	2 σ
Extérieur de la zone rose (Figure 31)	Nd	50,2	3,9
	Ca	2,1	0,2
	U	14,8	1,0
	P	15,0	0,9
	O	17,9	1,2
Intérieur de la zone rose (Figure 31)	Nd	24,3	1,9
	Ca	1,2	0,1
	U	54,5	3,6
	P	18,3	1,1
	O	16,2	1,1

En comparant les résultats de l'analyse EDS (Tableau 14) avec les pourcentages massiques théoriques de la U-monazite-chéralite (48 % Nd, 2 % Ca, 10 % U, 13 % P et 27 % O), il est confirmé que la matrice de la pastille correspond bien à la phase U-monazite-chéralite. Cependant, lors de la comparaison des pourcentages massiques de la zone entourée en rose sur la Figure 31 avec ceux de la U-monazite-chéralite, il est observé que la phase contient 5 fois plus d'uranium et 2 fois moins de néodyme et de calcium. Les teneurs en phosphore et en oxygène restent constantes. Il semble alors que, lors du processus de frittage, une partie de l'uranium ait ségrégué pour former une phase secondaire enrichie en uranium. Cependant, l'existence de cette phase n'ayant pas été détectée dans les analyses DRX et compte tenu des incertitudes associées à la spectroscopie à dispersion d'énergie, il est difficile de conclure sur sa nature exacte. Toutefois il est important de noter qu'il s'agit d'un phosphate d'uranium, présentant une masse molaire supérieure à celle de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ (*i.e.* 238,17 g.mol⁻¹).

En tant que matrice de confinement potentielle, il est crucial que la céramique obtenue présente des grains de taille significative afin de minimiser les zones de vulnérabilité, telles que les joints de grains par exemple. La section suivante va donc permettre de mesurer l'impact des conditions de frittage sur la taille des grains de la monazite-chéralite ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$).

D. Distribution de la taille des grains

Pour déterminer l'influence de la température de frittage et du temps de palier isotherme sur la taille de grains, les pastilles ont été caractérisées par MEB. Afin de pouvoir visualiser les grains, les pastilles ont été polies jusqu'à l'étape de la silice colloïdale, comme décrit précédemment. Néanmoins, avant cette dernière étape de polissage, certaines des pastilles se sont brisées, rendant impossible l'étape finale de polissage et donc la mesure de taille des grains.

La fracturation des pastilles peut avoir plusieurs origines. En effet, il est possible que des contraintes aient été induites lors de l'étape de pressage, affaiblissant ainsi les composés frittés. Un simple choc aurait alors suffi à les libérer. Une autre hypothèse serait la présence d'une phase hygroscopique à l'intérieur des composés, comme un phosphate de calcium par exemple. La réhydratation de cette phase pourrait générer des contraintes internes et une pression accrue à l'intérieur de la pastille, entraînant des déformations, des fissures, voire la rupture de la pastille.

Lorsque le polissage a été possible, des micrographies MEB ont été enregistrées pour différents angles d'inclinaison du faisceau d'électrons afin de mettre en évidence les grains par contraste d'orientation (Figure 32).

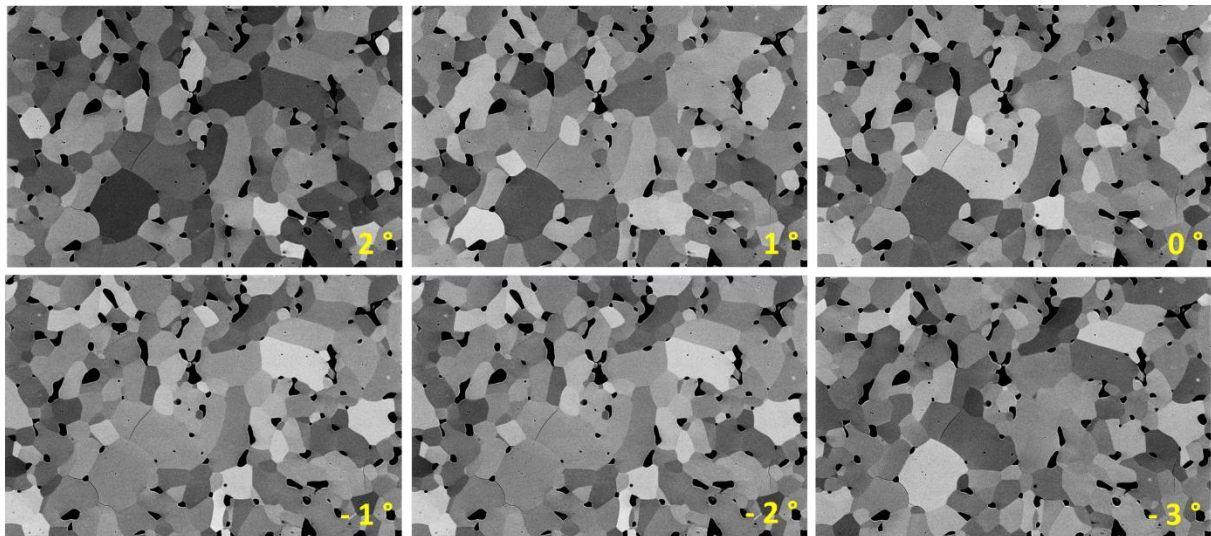


Figure 32 : Série d'images MEB enregistrées en mode BSE à différents angles d'inclinaison, afin de permettre une variation de contraste entre les grains et permettre ainsi de les entourer automatiquement.

À l'aide d'un logiciel de traitement d'images (ImageJ [5]), ces différentes micrographies ont été compilées permettant ainsi une segmentation semi-automatique des grains, comme illustré dans la Figure 33.

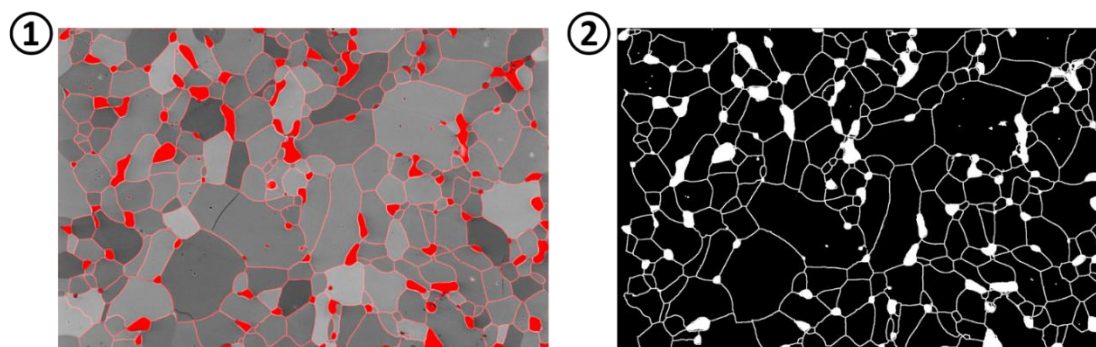


Figure 33 : Exemple d'images obtenues à l'issue de la segmentation semi-automatique (①) et après validation du traitement d'images (②). Les pores et les joints de grains sont représentés en rouge ou en blanc.

Cette méthode a facilité la mesure du périmètre et de l'aire des grains présents au sein de la zone analysée. À l'aide des mesures fournies par le logiciel, la taille moyenne des grains a été déterminée et les courbes de distribution correspondantes ont été tracées. La Figure 34 illustre les courbes de distribution de la taille des grains obtenues à 1250 °C. Les valeurs moyennes de la taille des grains, ainsi que les valeurs D_{50} et D_{95} des pastilles frittées sous air, ont été répertoriées dans le Tableau 15.

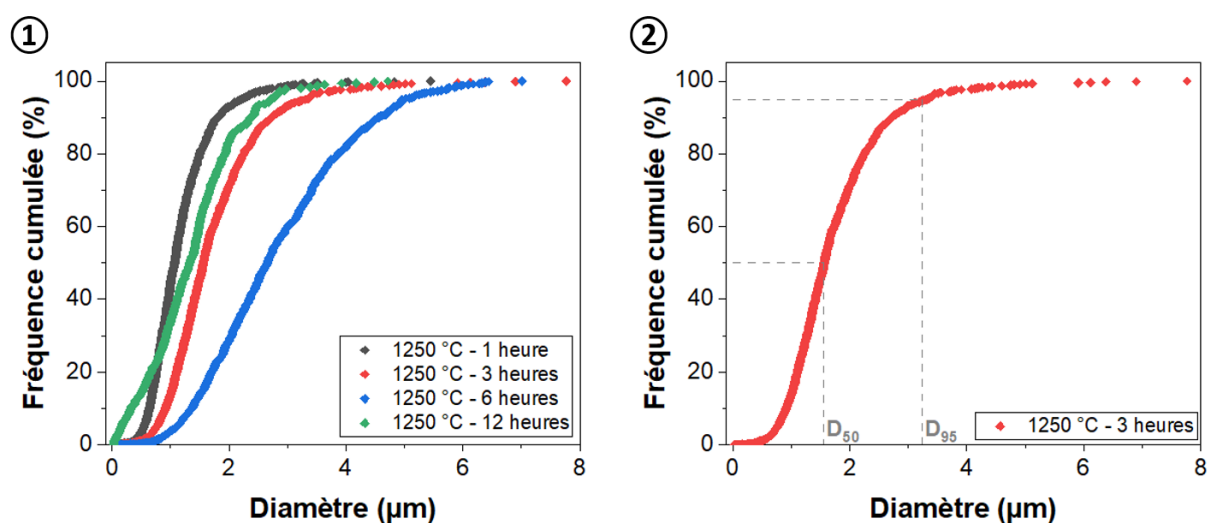


Figure 34 : Distribution cumulative de la taille des grains obtenue pour les pastilles de $Nd_{0,8}Ca_{0,1}U_{0,1}PO_4$ à 1250 °C.

Comme illustré sur la Figure 34-②, les D_{50} et D_{95} ont été obtenues graphiquement. Ils représentent respectivement la valeur pour laquelle 50 et 95 % des grains ont une taille inférieure à cette valeur.

Tableau 15 : Taille moyenne des grains, D_{50} et D_{95} des pastilles de monazite-chéralite de formule $Nd_{0,8}Ca_{0,1}U_{0,1}PO_4$ frittées sous air.

T (°C)	Durée du palier (h)	$\bar{D}$ (μm)	D_{50} (μm)	D_{95} (μm)
1200	3	0,93	1,12	2,13
	6	3,23	3,25	7,3
	12	0,97	1,16	2,1
1250	1	0,92	1,07	2,22
	3	1,37	1,56	3,34
	6	2,19	2,60	5,01
	12	1,13	1,33	2,73
1350	6	4,75	3,57	8,05

La variation de la taille moyenne des grains en fonction de la température et de la durée du palier isotherme est représentée en Figure 35.

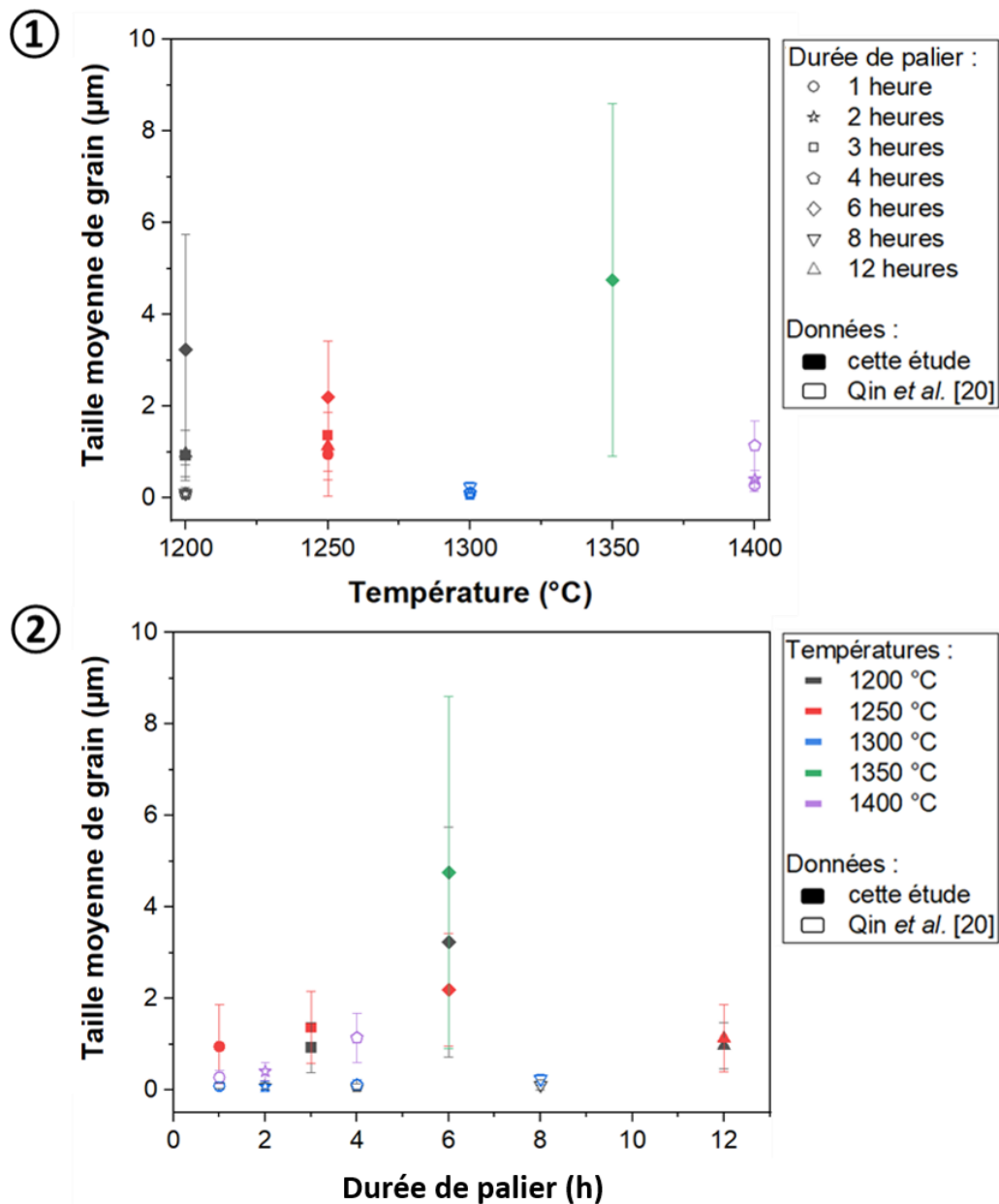


Figure 35 : Variation de la taille moyenne des grains en fonction de la température (①), ou de la durée du palier isotherme (②) obtenue pour les U-monazites-chéralites ($\text{Nd}_{0.8}\text{Ca}_{0.1}\text{U}_{0.1}\text{PO}_4$). Les données représentées par des symboles vides ont été obtenues par Qin et al. [20] pour le frittage de Th-monazite-chéralite ($\text{Nd}_{0.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Th}_{0.1}\text{PO}_4$).

Selon les observations de la Figure 35-①, il apparaît que l'augmentation de la température conduit, pour une durée de palier isotherme donnée, à une légère augmentation de la taille moyenne des grains. Ainsi, pour une durée de palier isotherme de 6 heures, la taille moyenne des grains varie de 2,2 (à 1200 $^{\circ}\text{C}$) à 3,2 μm (à 1250 $^{\circ}\text{C}$), puis atteint 4,8 μm à 1350 $^{\circ}\text{C}$.

Par ailleurs, l'augmentation de la durée du palier de 1 à 6 h, à une température donnée (Figure 35 - ②), conduit à une augmentation de la taille des grains. En revanche, pour un temps de palier de 12 h, la taille moyenne des grains est plus faible. Par exemple, pour les composés frittés à 1250 $^{\circ}\text{C}$ (en rouge), la taille moyenne des grains augmente de 1,4 à 2,2 μm

lorsque le temps de palier isotherme passe de 3 à 6 heures, puis diminue pour atteindre 1,1 μm lorsque ce temps de palier passe de 6 à 12 heures.

En comparant ces observations à celles de Qin *et al.* [20], représentées par des symboles vides sur la Figure 35, il apparaît que la taille des grains relevée pour la Th-monazite-chéralite est systématiquement inférieure à celle obtenue pour U-monazite-chéralite et ce, malgré une densité relative supérieure des Th-monazites-chéralites. Par exemple, la taille maximale des grains obtenue par Qin est voisine de 1,3 μm après un frittage de 8 heures à 1400 °C, alors que celle des U-monazites-chéralites est déjà de 3,2 μm à l'issue d'un frittage de 6 heures à 1200 °C. Ainsi, alors que Qin *et al.* [20] avaient noté que la substitution du Nd par le couple Th-Ca inhibait la croissance granulaire, réduisant ainsi la taille des grains de 8,1 μm pour NdPO_4 à 1,3 μm pour $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$, il semble que cette tendance soit moins prononcée pour $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$.

4. Trajectoire de frittage

Après avoir déterminé les densités relatives des pastilles et évalué les distributions granulométriques, la trajectoire de frittage de la solution solide $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ a été tracée (Figure 36).

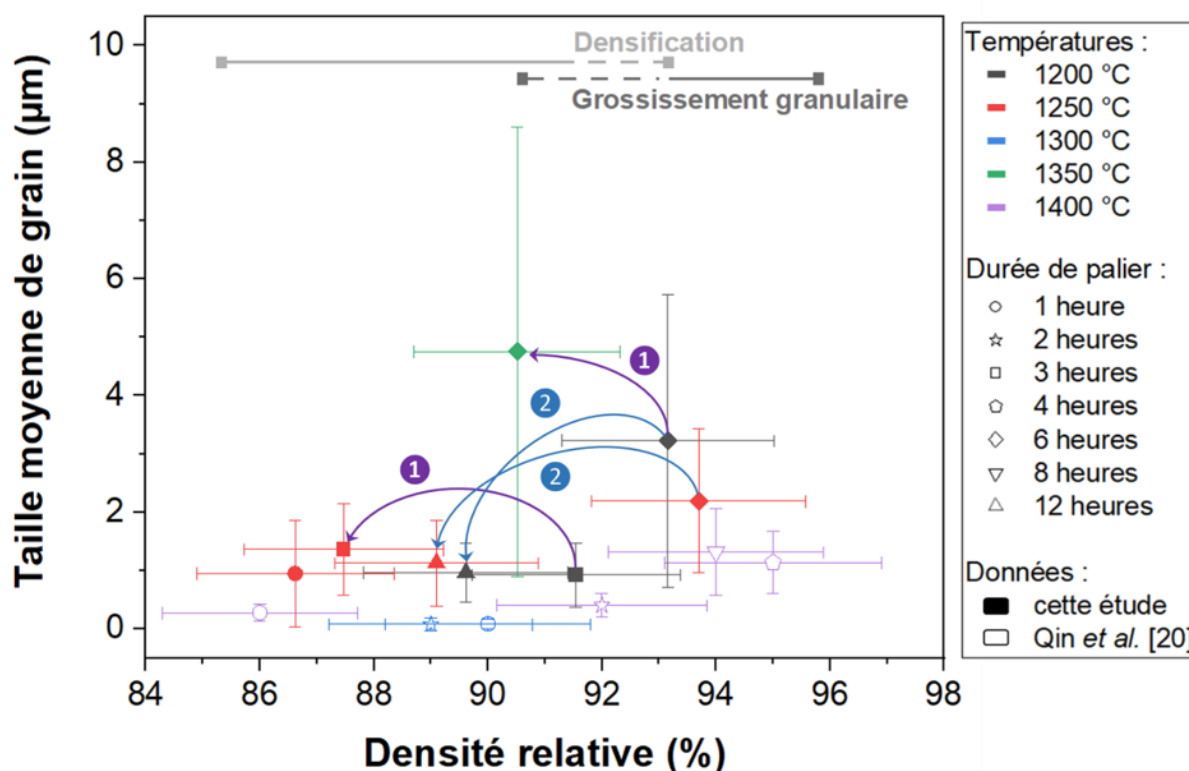


Figure 36 : Trajectoire de frittage direct obtenue pour la U-monazite-chéralite de formule $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ à partir d'un précurseur de type rhabdophane. Les données représentées par des symboles vides sont celles obtenues par Qin [20] dans le cas d'un frittage direct de Th-monazite-chéralite ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$).

En général, la trajectoire de frittage peut être divisée en deux étapes distinctes ; la première étape impliquant une densification significative des pastilles et la seconde étant associée à une croissance granulaire importante.

Dans le cas de la U-monazite-chéralite dopée à 10 %mass. (Figure 36), l'étape de densification et l'étape de grossissement granulaire ne sont pas clairement distinctes. A titre d'exemple, l'échantillon fritté pendant 6 heures à 1350 °C présente la taille de grains la plus élevée, mais une densité relative inférieure à celles relevées pour les échantillons frittés pendant 6 heures à 1200 et 1250 °C (flèche ①). Ce phénomène de grossissement des grains associé à une dédensification est également observable sur les micrographies MEB (Figure 29). En effet, l'image correspondant à l'échantillon fritté pendant 6 heures à 1350 °C montre la présence de larges pores, pouvant être associés à la décomposition des phosphates conduisant à la volatilisation de P_4O_{10} (g) et générant des pores. Bréguiroux *et al.* [10] ont déjà mis en évidence un tel phénomène, avec la décomposition de $La(PO_3)_3$ en $LaPO_4$ par un phénomène de fusion, qui produirait un liquide riche en oxyde de phosphore et un dégagement gazeux de P_4O_{10} , laissant apparaître des larges pores au niveau des jonctions triples des grains.

D'autre part, les flèches ② soulignent également l'existence d'un problème associé à un temps de palier isotherme trop long, déjà abordé précédemment dans ce chapitre. En effet, les composés frittés à 1200 et 1250 °C pendant 12 heures montrent non seulement un phénomène de dédensification, mais également une diminution de la taille moyenne des grains par rapport aux composés frittés pendant 6 heures aux mêmes températures. La présence de tels phénomènes pourrait être attribuée à la décomposition des phosphates, ou encore à la formation de phases secondaires (non détecté en diffraction des RX).

Sur la trajectoire de frittage obtenue par Qin *et al.* [20] pour la Th-monazite-chéralite ($Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4$), représentée par des symboles vides sur la Figure 36, il est encore plus difficile de mettre en évidence l'étape de la croissance granulaire. En effet, les valeurs des tailles de grains obtenues demeurent très faibles. Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail suggèrent que l'étape de croissance granulaire des U-monazites-chéralites ($Nd_{0,8}Ca_{0,1}U_{0,1}PO_4$) intervient après calcination pendant 6 heures entre 1200 et 1250 °C. Cette température paraît donc nettement plus faible que dans les cas de $Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4$, composé pour lequel la croissance granulaire n'a pratiquement pas débuté après 8 heures de calcination à 1400 °C.

Des études de frittage complémentaires pourraient confirmer une telle hypothèse en testant d'autres temps de palier isotherme (compris entre 3 et 12 heures) pour les températures de 1200 et 1250 °C. Cette analyse permettrait ainsi d'obtenir une carte de frittage complète en évitant les phénomènes liés à la décomposition des phosphates (pour des températures de frittage trop élevées).

Bilan chapitre 2

Au cours de cette étude, le frittage direct des précurseurs rhabdophane $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$, $n\text{H}_2\text{O}$, élaborés selon le protocole de synthèse décrit dans le chapitre 1, a été réalisé sous air. Les investigations sur la réactivité des poudres ont démontré que le rhabdophane (présentant une surface spécifique d'environ $32 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) constituait un excellent précurseur pour la fabrication de céramiques denses.

Afin d'obtenir des échantillons denses de monazite-chéralite ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$), plusieurs pastilles de rhabdophane ont été préparées pour être frittées selon différentes conditions. Ainsi, quatre températures (1200, 1250, 1300 et 1350 °C) et quatre durées de palier isotherme (1, 3, 6 et 12 heures) ont été étudiées. La densité relative et la porosité de chaque pastille ont été déterminées par des mesures géométriques et de pycnométrie à hélium, tandis que la taille des grains a été évaluée à l'aide de la méthode SEraMic, après polissage des échantillons.

À l'issue du frittage, certaines pastilles présentaient des zones plus claires qui semblaient indiquer la présence d'une phase secondaire. Bien que les analyses par DRX n'aient pas permis de confirmer cette phase, les cartographies EDS ont démontré que ces zones plus claires étaient en réalité des zones enrichies en uranium (présentant 5 fois plus d'uranium que dans la matrice U-monazite-chéralite). Cependant, il est difficile de conclure sur la nature exacte de cette phase, bien que les proportions massiques semblent indiquer qu'il s'agit d'un phosphate d'uranium.

L'étude sur le frittage direct des rhabdophanes a permis d'obtenir des solutions solides denses de monazite-chéralite (84 à 94 %), présentant des grains de tailles moyennes comprises entre 0,9 et 4,8 μm . De plus, la température de frittage s'est avérée significativement inférieure à celle reportée dans la littérature pour les procédés basés sur des réactions par voie sèche ou humide.

La construction de la trajectoire de frittage a mis en évidence l'étape de densification et a révélé le début de l'étape de croissance granulaire. Afin d'accentuer la mise en évidence de l'étape du grossissement des grains, la gamme de température de frittage à privilégier est comprise entre 1200 et 1250 °C. En effet, les résultats obtenus dans le cadre de ce travail suggèrent que la décomposition des phosphates s'opère à une température significativement inférieure à celles relevées dans la littérature pour les Th-monazites-chéralites et conduit à une dédensification des pastilles, voire à une diminution de la taille des grains.

L'étude relative au frittage de la U-monazite-chéralite a également été comparée à celle menée par Qin *et al.* [20] sur la Th-monazite-chéralite. Bien que les deux études soient similaires d'un point de vue expérimental, elles présentent des disparités significatives. En effet, alors que Qin souligne que la substitution du Nd par le couple Th-Ca tend à ralentir le processus de densification par rapport à NdPO_4 , ce phénomène n'a pas été observé dans le

cas de la substitution par le couple U-Ca. Les résultats indiquent qu'après seulement 1 heure de traitement thermique à 1200 °C, des pastilles de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ présentant une densité supérieure à 90 % sont obtenues, alors qu'un frittage de 2 heures à 1400 °C s'est avéré nécessaire pour atteindre un taux de densification similaire dans le cas de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$. De plus, les grains présentent des tailles elles aussi très différentes : la taille moyenne maximale des grains, obtenue par Qin atteint environ 1,3 μm après frittage pendant 8 heures à 1400 °C, tandis qu'elle est déjà voisine de 3,2 μm après un frittage de 6 heures à 1200 °C dans le cas des U-monazites-chéralites.

Références du chapitre 2

- [1] D. Bernache-Assollant, J. P. Bonnet, Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 1 : frittage en phase solide, Fabrication additive – Impression 3D, Techniques de l'ingénieur (2005).
- [2] S. J. L. Kang, Sintering: densification, grain growth, and microstructure, Elsevier Butterworth-Heinemann, Amsterdam Heidelberg, 2005.
- [3] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, Journal of the American Chemical Society, 60 (1938) 309–319.
- [4] R. Podor, X. Le Goff, J. Lautru, H. P. Brau, M. Massonnet, N. Clavier, SEraMic: A semi-automatic method for the segmentation of grain boundaries, Journal of the European Ceramic Society, 41 (2021) 5349–5358.
- [5] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J. Y. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, A. Cardona, Fiji: an open-source platform for biological-image analysis, Nature Methods, 9 (2012) 676–682.
- [6] C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, Nature Methods, 9 (2012) 671–675.
- [7] Y. Hikichi, T. Nomura, Y. Tanimura, S. Suzuki, M. Miyamoto, Sintering and Properties of Monazite-Type CePO_4 , Journal of the American Ceramic Society, 73 (1990) 3594–3596.
- [8] Y. Hikichi, T. Ota, Sintering and Properties of monazite-type RPO_4 ($\text{R}=\text{La, Ce, Nd or Sm}$), Phosphorus Research Bulletin, 6 (1996) 175–178.
- [9] Y. Hikichi, T. Ota, T. Hattori, Thermal, mechanical and chemical properties of sintered monazite-(La, Ce, Nd or Sm), Mineralogical Journal, 19 (1997) 123–130.
- [10] D. Bregiroux, S. Lucas, E. Champion, F. Audubert, D. Bernache-Assollant, Sintering and microstructure of rare earth phosphate ceramics REPO_4 with $\text{RE}=\text{La, Ce or Y}$, Journal of the European Ceramic Society, 26 (2006) 279–287.
- [11] L. Perrière, D. Bregiroux, B. Naitali, F. Audubert, E. Champion, D. S. Smith, D. Bernache-Assollant, Microstructural dependence of the thermal and mechanical properties of monazite LnPO_4 ($\text{Ln}=\text{La to Gd}$), Journal of the European Ceramic Society, 27 (2007) 3207–3213.
- [12] D. Bregiroux, F. Audubert, D. Bernache-Assollant, Densification and grain growth during solid state sintering of LaPO_4 , Ceramics International, 35 (2009) 1115–1120.
- [13] C. Babelot, A. Bukaemskiy, S. Neumeier, G. Modolo, D. Bosbach, Crystallization processes, compressibility, sinterability and mechanical properties of La-monazite-type ceramics, Journal of the European Ceramic Society, 37 (2017) 1681–1688.
- [14] Y. Arinicheva, A. Bukaemskiy, S. Neumeier, G. Modolo, D. Bosbach, Studies on thermal and mechanical properties of monazite-type ceramics for the conditioning of minor actinides, Progress in Nuclear Energy, 72 (2014) 144–148.
- [15] Y. Arinicheva, N. Clavier, S. Neumeier, R. Podor, A. Bukaemskiy, M. Klinkenberg, G. Roth, N. Dacheux, D. Bosbach, Effect of powder morphology on sintering kinetics, microstructure and mechanical properties of monazite ceramics, Journal of the European Ceramic Society, 38 (2018) 227–234.
- [16] S. Neumeier, Y. Arinicheva, N. Clavier, R. Podor, A. Bukaemskiy, G. Modolo, N. Dacheux, D. Bosbach, The effect of the synthesis route of monazite precursors on the microstructure of sintered pellets, Progress in Nuclear Energy, 92 (2016) 298–305.
- [17] K. Popa, M. Cologna, L. Martel, D. Staicu, A. Cambriani, M. Ernstberger, P. E. Raison, J. Somers, $\text{CaTh(PO}_4)_2$ cheralite as a candidate ceramic nuclear waste form: Spark plasma sintering and physicochemical characterisation, Journal of the European Ceramic Society, 36 (2016) 4115–4121.
- [18] J. M. Montel, B. Glorieux, A. M. Seydoux-Guillaume, R. Wirth, Synthesis and sintering of a monazite–brabantite solid solution ceramic for nuclear waste storage, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 67 (2006) 2489–2500.

- [19] B. Glorieux, J. M. Montel, M. Matecki, Synthesis and sintering of a monazite–brabantite solid solution ceramics using metaphosphate, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (2009) 1679–1686.
- [20] D. Qin, A. Mesbah, J. Lautru, S. Szenknect, N. Dacheux, N. Clavier, Reaction sintering of rhabdophane into monazite-cheralite $\text{Nd}_{1-2x}\text{Th}_x\text{Ca}_x\text{PO}_4$ ($x = 0 - 01$) ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 40 (2020) 911–922.
- [21] H. Meyssamy, K. Riwotzki, A. Kornowski, S. Naused, M. Haase, Wet-Chemical Synthesis of Doped Colloidal Nanomaterials: Particles and Fibers of $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$, $\text{LaPO}_4\text{:Ce}$, and $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$, *Advanced Materials*, 11 (1999) 840–844.
- [22] O. Terra, Incorporation d’actinides tétravalents dans trois matrices phosphatées: britholite, monazite/brabantite et Phosphate-Diphosphate de Thorium (Bêta-PDT), Thèse de l’Université Paris XI, 2005.

CHAPITRE 3 :

**DURABILITE CHIMIQUE DES
U-MONAZITES-CHERALITES**

I. Etat de l'art

Le confinement des déchets hautement radioactifs en formation géologique profonde constitue la solution de référence pour la gestion des déchets radioactifs de haute activité à vie longue. Cette méthode implique le stockage des colis de déchets dans des formations géologiques dont les propriétés garantissent le confinement de la radioactivité vis-à-vis de l'environnement. Néanmoins, tous les scénarios de stockage à long terme des déchets envisagent que ceux-ci entrent en contact à longue échéance avec les eaux souterraines. Cette interaction pourrait entraîner l'altération de la matrice de conditionnement des déchets et la libération des radionucléides. Ceux-ci pourraient ensuite migrer au sein de la roche hôte, entraînés par le flux des eaux souterraines, provoquant potentiellement une contamination radioactive du milieu naturel. Il est donc essentiel que la matrice des déchets radioactifs soit durable en conditions environnementales. Sachant que l'objectif de cette étude est de concevoir une matrice de conditionnement spécifique pour les actinides mineurs, des expériences de lixiviation ont donc été menées afin d'évaluer la stabilité chimique des U-monazites-chéralites préparées selon le protocole décrit dans le chapitre 1.

1. La dissolution de matériaux céramiques

A. Évolution caractéristique des relâchements élémentaires issus d'un matériau céramique à faible solubilité

L'évolution de la réaction de dissolution est suivie par le relâchement d'un ou de plusieurs éléments constitutifs du solide au sein de la solution. Comme les mécanismes de dissolution se déroulent à l'interface solide/solution [1], il est important de normaliser les paramètres caractéristiques de la réaction par rapport à la surface réactive du solide mis en contact avec la solution. Cette normalisation facilite également la comparaison des vitesses de dissolution entre différents matériaux, qui peuvent présenter diverses compositions et/ou microstructures. Une représentation schématique de l'évolution de la perte de masse normalisée d'un matériau céramique présentant une faible solubilité est présentée sur la Figure 37.

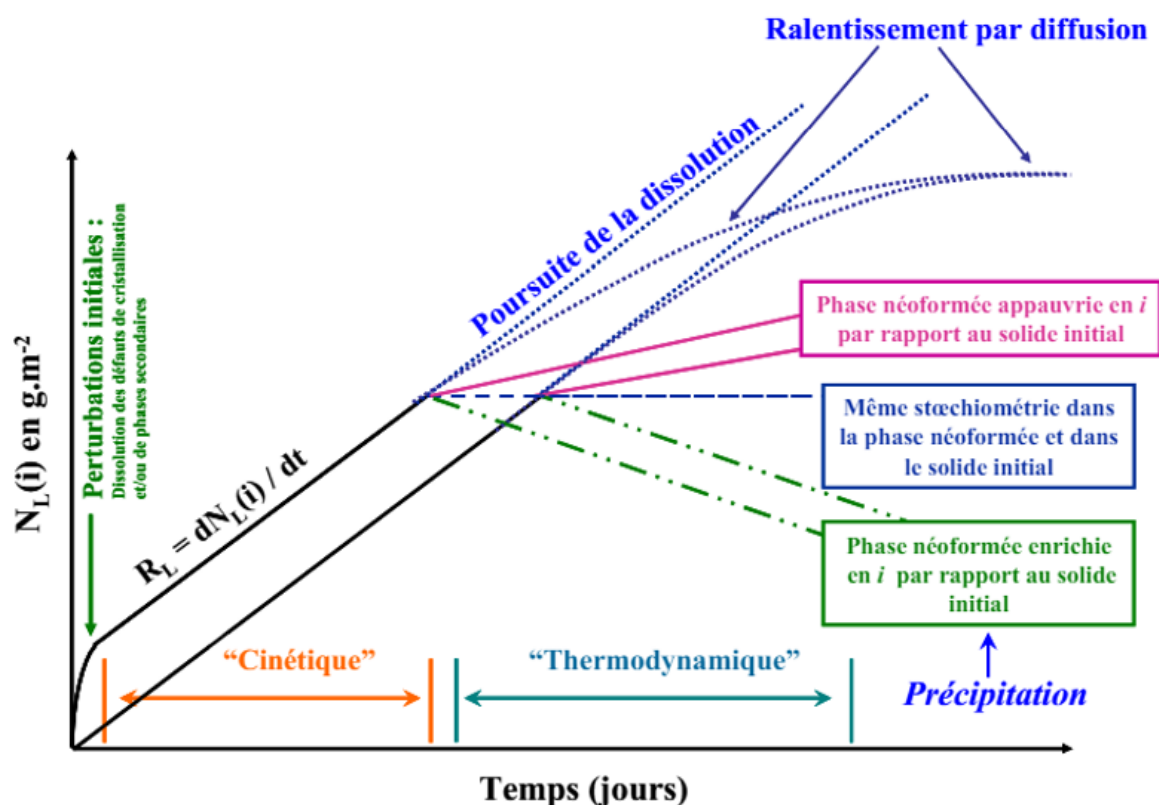


Figure 37 : Représentation de l'évolution de la perte de masse normalisée $N_L(i)$ d'un élément i lors de la dissolution d'une matrice céramique dans un système fermé [2].

La réaction de dissolution peut être décrite par deux étapes principales : le régime cinétique et le régime thermodynamique. Le régime cinétique est généralement précédé d'une courte période de perturbation, souvent associée à la dissolution préférentielle de phases secondaires et/ou d'impuretés. Au cours de cette phase cinétique, la perte de masse normalisée augmente de manière linéaire avec le temps. Ce régime est caractérisé par une vitesse de dissolution normalisée, $R_{L,0}$, constante. Progressivement, la vitesse de dissolution normalisée, $R_{L,t}$, [3] diminue. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer ce ralentissement. D'une part, des phases néoformées peuvent se former à la surface du matériau [3], agissant potentiellement comme une barrière de diffusion pour les éléments libérés, ce qui ralentit la libération des éléments en solution. D'autre part, dans un système fermé, la vitesse de dissolution de la matrice des déchets radioactifs est contrôlée par l'atteinte d'un état de saturation de la solution vis-à-vis d'une ou de plusieurs phases stables. La perte de masse normalisée atteint alors un plateau et la vitesse s'annule. L'identification des phases qui contrôlent cet équilibre thermodynamique permet, dans un second temps, d'en déterminer les produits de solubilité.

B. Définition des principaux paramètres d'intérêt

Ainsi, afin d'éviter tout rejet important de radionucléides dans l'environnement, il est essentiel que la matrice de déchets radioactifs soit chimiquement durable. Pour cela deux critères principaux doivent être respectés : une vitesse de dissolution normalisée lente et une solubilité très faible des phases néoformées finales qui régulent la solubilité *in fine*. Ces deux grandeurs sont définies ci-dessous.

a. La perte de masse normalisée

La perte de masse normalisée de l'élément i au temps t ($N_L(i, t)$, en g.m^{-2}) peut être déterminée grâce à la formule (21).

$$N_L(i, t) = \frac{m_i(t)}{f_i \times S_{\text{spécifique}} \times m_0} = \frac{C_i(t) \times V}{f_i \times S_{\text{spécifique}} \times m_0} \quad (21)$$

Où $m_i(t)$ est la masse de l'élément i mesurée en solution (en g) ; f_i la fraction massique de l'élément i au sein du solide ; $S_{\text{spécifique}}$ la surface spécifique du matériau avant dissolution (en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) ; m_0 la masse initiale du solide (en g) ; $C_i(t)$ la concentration de l'élément i au temps t (en g.L^{-1}) ; V est le volume de solution en contact avec le solide (en L).

Lorsque la surface spécifique du matériau initial n'est pas connue, la cinétique de dissolution est suivie à travers l'évolution de la perte de masse relative ($\Delta m(t)/m_0$, en %) définie selon l'équation (22).

$$\frac{\Delta m(t)}{m_0} = \frac{m_i(t)}{f_i \times m_0} \times 100 \quad (22)$$

b. Vitesse de dissolution normalisée

La vitesse de dissolution normalisée d'un élément i ($R_L(i)$ en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$), permet de quantifier la vitesse à laquelle un matériau se dissout à une température et dans un milieu donnés. Elle est définie par la dérivée temporelle de la perte de masse normalisée (23).

$$R_L(i) = \frac{\partial N_L(i, t)}{\partial t} = \frac{1}{f_i \times S_{\text{spécifique}} \times m_0} \times \frac{\partial m_i}{\partial t} \quad (23)$$

Une dissolution peut être qualifiée de stœchiométrique si l'ensemble des éléments i composant le matériau sont relâchés à la même vitesse [8]. Dans le cas où certains éléments quittent le solide à des vitesses différentes, la dissolution sera considérée comme sélective. Lorsque les rapports molaires des constituants du matériau sont identiques dans le solide et au sein de la solution, on parle de dissolution congruente. Le rapport de congruence entre

deux éléments i et j est alors défini comme le rapport de la vitesse de dissolution de l'élément i sur celle de l'élément j (*i.e.* $R_L(i)/R_L(j)$). Généralement, la dissolution est considérée comme étant congruente lorsque ce rapport est compris entre 1/3 et 3.

c. Energie d'activation

La connaissance de l'énergie d'activation permet d'évaluer l'impact de la température sur la vitesse de dissolution normalisée d'un matériau. La vitesse de dissolution de l'élément i varie en fonction de la température selon une loi d'Arrhenius, *i.e.* selon l'expression (24).

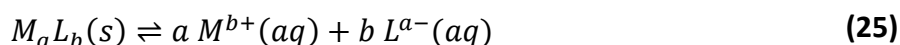
$$R_L(i) = k_T \times e^{-E_A/RT} \quad (24)$$

Où T est la température de dissolution (en K) ; k_T la constante apparente de vitesse de dissolution indépendante de la température (en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) ; E_A l'énergie d'activation apparente de la réaction de dissolution (en J.mol^{-1}) ; R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

L'énergie d'activation peut alors être déterminée en traçant la variation de $\ln R_L$ en fonction de $1/T$, dans laquelle la pente de la droite obtenue est égale à $-E_A/R$. La valeur de l'énergie d'activation apparente renseigne sur les mécanismes qui régissent la réaction de dissolution. En effet, une énergie d'activation inférieure à 20 kJ.mol^{-1} signifie que ce sont les phénomènes de diffusion qui contrôlent la dissolution. A l'inverse, ce sont les phénomènes de surface qui contrôlent la dissolution ($E_A \geq 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [4].

d. Equilibre de solubilité et produit de solubilité associé

Une fois que l'équilibre thermodynamique est atteint, les phénomènes de saturation peuvent être caractérisés par le produit de solubilité de la phase dissoute. En considérant la réaction de dissolution d'une phase solide M_aL_b (25), le produit de solubilité peut être déterminé à l'aide de l'équation (26).

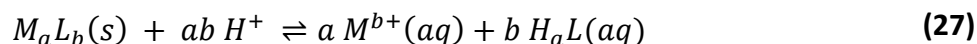


$$K_{S,0} = [M^{b+}]^a \cdot [L^{a-}]^b \quad (26)$$

Où $[i]$ indique la molarité de l'espèce i (mol.L^{-1}).

Les tests de dissolution des matrices céramiques dédiées au conditionnement spécifique des actinides sont généralement réalisés dans des conditions acides en raison de la grande résistance chimique de ces matériaux [3,5,6]. Dans de telles conditions, un équilibre de

protonation intervient dans la réaction de dissolution **(27)**, conduisant à la formation d'un produit de solubilité conventionnel, noté $^*K_S$, défini à l'aide de l'équation **(28)**.



$$^*K_S = \frac{[M^{b+}]^a \cdot [H_aL]^b}{[H^+]^{ab}} \quad (28)$$

Pour faciliter l'extrapolation aux conditions standard, la première étape nécessite d'exprimer le produit de solubilité en termes de molalités, notées m_i (en mol.kg_{eau}⁻¹), en utilisant la relation **(29)**, entre la molalité et la molarité.

$$m_i = \frac{1000 [i]}{1000 \cdot \rho_{sol.} - [i] \cdot M_i} \quad (29)$$

Où $\rho_{sol.}$ est la densité de la solution (en kg.L⁻¹) ; M_i est la masse molaire de l'espèce i (en g.mol⁻¹).

Novotny *et al.* [7] ont proposé un modèle permettant de calculer la densité de solutions électrolytiques courantes pour différentes températures et concentrations (équations **(30)** et **(31)**).

$$\rho_{sol.} = \rho_{H_2O} + A \times [i] + B \times T \times [i] + C \times T^2 \times [i] + D \times [i]^{3/2} + E \times T \times [i]^{3/2} + F \times T^2 \times [i]^{3/2} \quad (30)$$

$$\rho_{H_2O} = 999,65 + 2,0438 \times 10^{-1} \times T - 6,174 \times 10^{-2} \times T^{3/2} \quad (31)$$

Où ρ_{H_2O} est la masse volumique de l'eau (en kg.L⁻¹) ; $[i]$ la concentration des ions du milieu considéré (en mol.L⁻¹), T la température absolue de la solution (en °C). Les valeurs des constantes A , B , C , D , E et F dépendent du milieu utilisé.

Le produit de solubilité conventionnel peut donc s'exprimer en fonction des molalités ($^*K_S^m$) à partir de l'équation **(32)**.

$$^*K_S^m = \frac{m_{M^{b+}}^a \times m_{H_aL}^b}{m_{H^+}^{ab}} \quad (32)$$

Conformément aux directives de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) [8], la pression standard, notée P° , est de 1 bar et la température de référence est de 298,15 K. Dans ces conditions, le produit de solubilité conventionnel standard ($^*K_{S,0}^\circ$) s'exprime en fonction des activités des espèces considérées ; par exemple pour la réaction **(25)**, à l'aide de l'équation **(33)**.

$$^*K_{S,0}^\circ = \frac{(M^{b+})^a \cdot (H_aL)^b}{(H^+)^{ab}} \quad (33)$$

Où (i) représente l'activité de l'espèce i à 25 °C.

Ainsi, les constantes de solubilité $K_{S,0}^{\circ}$ et $K_{S,0}^m$ pour la réaction (25) peuvent être déduites de ${}^*K_S^{\circ}$ et de ${}^*K_S^m$, à l'aide des constantes d'acidité des espèces protonées.

2. Durabilité chimique des céramiques de structure monazitique

De nombreuses études ont été consacrées à la dissolution des monazites [9–18] et des solutions solides de monazite-chéralite [10,19,20]. En effet, les monazites présentent généralement une durabilité chimique très élevée, ce qui renforce leur attrait en tant que matrice pour le conditionnement des radionucléides de longue période [21,22]. La vitesse de dissolution normalisée de la monazite est nettement inférieure, de plusieurs ordres de grandeur, à celle du verre borosilicaté R7T7, qui est largement reconnu comme le matériau de référence pour le conditionnement des déchets radioactifs HAVL [23,24]. Pour rappel, la vitesse de dissolution du verre R7T7 à 90 °C dans l'eau distillée est voisine de $1 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ [24].

A. Les monazites LnPO_4

En 2002, Oelkers *et al.* [9] ont publié les résultats d'une expérience de lixiviation de cristaux de monazite naturelle de Manangotry de formule $(\text{Ca}_{0,04}\text{La}_{0,21}\text{Ce}_{0,43}\text{Pr}_{0,05}\text{Nd}_{0,15}\text{Sm}_{0,02}\text{Gd}_{0,01}\text{Th}_{0,13})\text{P}_{0,90}\text{Si}_{0,09}\text{O}_4$ [25]. Ces auteurs ont fait varier le pH de la solution de lixiviation entre 2 et 10. Les vitesses de dissolution obtenues à 70 °C dans cette gamme de pH varient entre 9×10^{-7} et $2 \times 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$.

Au cours de sa thèse, Du Fou de Kerdaniel [10] a étudié la dissolution des céramiques LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Eu}$ et Gd). À 90 °C, les vitesses de dissolution initiales $R_{L,0}$ étaient comprises entre $1,0$ et $1,8 \times 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ dans HNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Après dix jours de dissolution, la formation de rhabdophane $\text{LnPO}_4, n\text{H}_2\text{O}$ a entraîné une forte diminution des vitesses de dissolution ($R_{L,t}$ ($t > 10$ jours) = $1,2 - 6,8 \times 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$). Plus récemment, Gausse *et al.* [11] ont effectué des expériences multiparamétriques de dissolution sur des monazites LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$ et Gd) dans HNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ afin d'étudier l'effet de la température de lixiviation ($25 \leq T \leq 90$ °C). À 25 °C, la vitesse de dissolution normalisée $R_{L,0}$ variait entre 4×10^{-5} et $3,7 \times 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$, alors qu'à 90 °C, elle était comprise entre $0,4$ et $4,0 \times 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$. Toutes ces vitesses de dissolution se sont avérées relativement faibles par rapport à celles reportées pour d'autres céramiques utilisées pour le conditionnement spécifique des radionucléides à longue durée de vie, comme la zirconolite ($\text{CaAn}^{\text{IV}}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$) et la Nd-britholite ($\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$) par exemple. En effet, les vitesses de dissolution normalisées $R_{L,0}$ de la zirconolite était d'environ $10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ dans de l'eau pure à 90 °C [5], tandis que celles de la Nd-britholite variaient de 10^{-3} à $0,6 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ entre pH = 4 et pH = 7 à 90 °C [5,6]. De plus, la précipitation de rhabdophane néoformé a entraîné une baisse significative des vitesses de

dissolution normalisées, confirmant ainsi la bonne durabilité chimique des céramiques à base de monazite.

B. Les monazites : $\text{LnLn}'\text{PO}_4$

Plusieurs études [13–18] ont porté sur la durabilité chimique des monazites incorporant deux ions lanthanide de natures différentes ($\text{LnLn}'\text{PO}_4$), en se concentrant notamment sur la monazite $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{PO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Eu}$ et Gd) dans de l'eau distillée à 90 °C. Les vitesses de dissolution normalisées des échantillons synthétisés étaient environ d'un ordre de grandeur supérieures à celles rapportées pour la monazite naturelle de Manangotry (*i.e.* $R_{L,0}(\text{Ce}) = 7,6 \times 10^{-6} - 4 \times 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$).

De plus, le processus de dissolution n'était pas stœchiométrique, car les valeurs de $R_{L,0}(\text{Ln})$ différaient de celles de $R_{L,0}(\text{Ce})$. Ce phénomène pourrait être imputé à la méthode de synthèse utilisée pour préparer ces échantillons. En effet, ces derniers ont été préparés par voie sèche, ce qui a pu entraîner des hétérogénéités locales à l'échelle microscopique. Ces hétérogénéités pourraient ensuite conduire à une dissolution non stœchiométrique, entraînant une augmentation de la libération de Ce.

C. Les solutions solides de monazite-chéralite

Veilly *et al.* [19] ont examiné la cinétique de dissolution de la chéralite $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ et à 90 °C, reportant ainsi une vitesse de dissolution normalisée de $2,2 \times 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$. Par la suite, Du Fou de Kerdaniel [10] a déterminé les vitesses de dissolution normalisées de chéralites et de monazites-chéralites $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$, $\text{La}_{0,4}\text{Eu}_{0,1}\text{Ca}_{0,25}\text{Th}_{0,25}\text{PO}_4$ et $\text{La}_{0,4}\text{Eu}_{0,1}\text{Ca}_{0,25}\text{U}_{0,25}\text{PO}_4$. La dissolution de $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,4}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ à 90 °C est associée à une vitesse de dissolution initiale, $R_{L,0}(\text{U})$, égale à $2,5 \times 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$. Cependant, la précipitation d'uranium a été observée après 10 jours, entraînant une diminution significative de la vitesse de dissolution normalisée, $R_{L,t}(\text{U})$, jusqu'à atteindre $2,5 \times 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$. Ce phénomène a également été observé pour $\text{La}_{0,4}\text{Eu}_{0,1}\text{Ca}_{0,25}\text{An}_{0,25}\text{PO}_4$ ($\text{An} = \text{Th}, \text{U}$), avec des valeurs $R_{L,t}(\text{An})$ inférieures d'environ un ordre de grandeur à celles de $R_{L,0}(\text{An})$. Les vitesses de dissolution normalisées $R_{L,0}(\text{An})$ et $R_{L,t}(\text{An})$ étant respectivement voisines de $2 - 3 \times 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ et de $2 - 3 \times 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ malgré un taux d'incorporation élevé en actinides (environ 25 – 50 %mass.).

Plus récemment, Qin [20] a étudié la cinétique de dissolution de la monazite-chéralite $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$ dans plusieurs solutions d'acide nitrique ($[\text{HNO}_3] = 0,1 ; 0,32$ et 1 mol.L^{-1}). La vitesse de dissolution normalisée, $R_{L,0}$, dans HNO_3 1 mol.L⁻¹ à 25 °C était d'environ $3 \times 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$. Il a également mis en évidence que la dissolution de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$ apparaissait comme étant stœchiométrique dans les milieux présentant de fortes acidités, (*i.e.*

[HNO₃] = 1 mol.L⁻¹). En milieu moins acide (tel que HNO₃ 0,32 mol.L⁻¹), la précipitation rapide de phases néoformées était suspectée, induisant une diminution significative de la vitesse de dissolution et renforçant la durabilité de la céramique préparée.

3. Solubilité des phases néoformées

Comme indiqué précédemment, à l'issue du régime de dissolution initiale, des phases néoformées peuvent se former lorsque des phénomènes de saturation surviennent en solution (régime thermodynamique). Cette précipitation se produit à l'interface solide-solution, où une fine couche de phases néoformées peut progressivement recouvrir la surface de la céramique. Ce phénomène empêche efficacement la migration des radionucléides. En effet, d'une part, ces radionucléides peuvent précipiter sous forme de phases solides. D'autre part, ces phases peuvent agir comme une couche passivante, protégeant ainsi la céramique vis-à-vis de la lixiviation. Ces phénomènes de saturation sont corrélés à la solubilité des phases néoformées. En effet, les phosphates de lanthanides ou d'actinides hydratés présentent de faibles solubilités, notamment le rhabdophane LnPO₄, nH₂O [11,26,27]. Par conséquent, le rhabdophane constitue l'une des phases formées potentiellement lors de la dissolution des solutions solides de monazite ou de monazite-chéralite.

Gausse *et al.* [11] ont déterminé la solubilité de LnPO₄, nH₂O (Ln = La - Gd) en utilisant des méthodes de sous-saturation et de sursaturation. L'approche par sous-saturation consiste à atteindre l'équilibre en dissolvant le rhabdophane (ici en conditions acides) tandis que l'approche par sursaturation consiste à atteindre l'équilibre par précipitation du rhabdophane à partir d'ions présents en solution. Les valeurs du logarithme de la constante de solubilité standard (log $K_{s,0^\circ}$) pour les Ln-rhabdophanes étaient comprises entre $-24,1 \pm 0,3$ et $-25,8 \pm 0,3$. Les concentrations en éléments lanthanide obtenues lors de l'atteinte des conditions de saturation étaient de l'ordre de 1×10^{-3} mol.L⁻¹ dans HNO₃ 0,1 mol.L⁻¹. Ainsi, la solubilité des rhabdophanes demeurerait extrêmement faible, y compris dans des conditions de forte acidité (*i.e.* pour un pH compris entre 0 et 1).

Au cours des recherches portant sur la dissolution de la Th-monazite-chéralite (Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO₄) en milieu nitrique, Qin [20] a suggéré que la phase contrôlant la solubilité à saturation pouvait être le rhabdophane Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO₄, nH₂O ou la monazite-chéralite Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO₄ elle-même, pour des concentrations de HNO₃ comprises entre 0,32 et 1 mol.L⁻¹. Le logarithme de la constante de solubilité standard associé a été évalué à $-31,3 \pm 0,1$.

Les travaux précédents ont mis en lumière la très grande durabilité chimique des monazites et des solutions solides de monazite-chéralite lors de tests de lixiviation. C'est pourquoi une analyse de la dissolution des composés de monazite-chéralite incorporant de l'uranium s'est révélée intéressante. Par conséquent, la durabilité chimique de la solution

solide $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$ a été examinée lors de tests de lixiviation, afin de déterminer les vitesses de dissolution normalisées et d'identifier l'existence d'un équilibre thermodynamique potentiel en conditions de saturation.

II. Matériel et méthodes

Pour faciliter la quantification du relâchement des divers éléments lors des tests de lixiviation, notamment ceux de l'uranium et du calcium, le comportement à long terme des solutions solides de U-monazite-chéralite a été évalué dans le cas du solide présentant la plus forte teneur en uranium, à savoir $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$.

1. Techniques de caractérisation

A. Caractérisation des solides

Les analyses structurales des échantillons pulvérulents ont été soumises à des analyses structurales conformément au protocole détaillé dans le chapitre 1. Pour rappel, les diagrammes DRX sur poudres ont été réalisées au laboratoire sur un appareil Bruker D8 Advance (équipé d'une source de rayons X Cu $K\alpha_{1,2}$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)). Certains échantillons ont également été analysés par DRX sur capillaire grâce à la station CX3 de la ligne MARS du synchrotron SOLEIL [28]. L'ensemble des diffractogrammes obtenus ont été affinés par la méthode de Rietveld en utilisant le logiciel Fullprof_Suite [29].

Comme pour les échantillons du chapitre 1, la morphologie des composés a été étudiée par MEB (FEI QUANTA 200 ESEM FEG). La poudre a été déposée sur un plot MEB poli avant d'être dispersée dans l'éthanol. Aucune autre préparation, telle qu'une métallisation, n'a été réalisée préalablement à l'analyse.

B. Mesure de pH et de potentiel redox

Les mesures de pH et de potentiel redox ont été effectuées à l'aide d'une électrode InLab pH routine et d'une électrode InLab Redox 51343200 dont l'électrode de référence est une électrode Ag/AgCl et l'électrolyte utilisé est une solution de KCl de concentration 3 mol.L^{-1} . Pour prendre en compte le potentiel standard de l'électrode de référence ($E^\circ(\text{AgCl/Ag})$), des ajustements ont été apportés aux mesures des potentiels redox. Puisque les mesures des potentiels et des pH ont été réalisées à la température de la solution dans les pots de dissolution dès leur sortie de l'étuve, la correction oscillait entre + 206 mV à 29 °C et + 162 mV à 90 °C.

2. Protocole expérimental

Dans le premier chapitre, les poudres de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ ont été élaborées sous deux atmosphères différentes et soumises à une caractérisation exhaustive à l'aide d'un large éventail de techniques analytiques. Comme cela a été souligné, lors du traitement thermique sous atmosphère d'argon, la diffraction des rayons X a mis en évidence la présence d'une phase secondaire de formule $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$ au sein des échantillons de monazite-chéralite, tandis que les échantillons traités sous air sont apparus comme étant monophasés.

La spectrométrie d'absorption HERFD-XANES a révélé la coexistence d'environ 80 %mol. de U(IV) et 20 %mol. de U(VI) (présents sous forme d'uranyle) au sein de l'échantillon de U-monazite-chéralite obtenu par conversion sous air du précurseur rhabdophane. La présence de U(VI) est associée à une phase secondaire mineure, puisqu'elle n'a pas été détectée lors des analyses par diffraction des rayons X en laboratoire. Une analyse approfondie de la durabilité chimique a été conduite sur les poudres converties sous air, malgré la présence de la phase secondaire minoritaire. En effet, il a été démontré dans le chapitre 1, qu'un simple processus de lavage suffisait à éliminer cette phase uranyle soluble, permettant ainsi d'obtenir une solution solide monophasée de U-monazite-chéralite. Ainsi, l'influence du milieu de dissolution (HNO_3 et HCl) et de la température (entre 29 et 90 °C) a été étudiée sur le comportement de la monazite-chéralite $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ convertie sous air. Malgré la présence de l'intermédiaire réactionnel $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$ dans les composés obtenus par conversion thermique du U-rhabdophane sous atmosphère d'argon, des expériences de lixiviation préliminaires ont également été réalisées dans HNO_3 et HCl 0,1 mol.L⁻¹ (à 29 °C). Ces dernières avaient pour but de mettre en évidence le rôle potentiel de cette phase secondaire lors du processus de dissolution de la phase U-monazite-chéralite.

A. Étape de pré-lixiviation pour les composés convertis sous air

Les composés rhabdophane convertis en monazites-chéralites par traitement thermique sous air contiennent une phase secondaire mineure à base d'uranyle. Toutefois, la nature exacte de cette phase n'ayant pas été identifiée, sa présence pourrait potentiellement influencer le comportement à long terme de la solution solide de U-monazite-chéralite. Par conséquent, une étape de lavage a été nécessaire avant d'évaluer la durabilité chimique de la phase purifiée de monazite à base d'uranium.

Des tests de pré lixiviation de ces composés ont donc été réalisés. Pour ce faire, environ 100 mg de poudre de U-monazite-chéralite convertie sous air pendant 6 heures à 1100 °C ont été placés dans un pot Savillex® en PFA contenant 100 mL d'une solution de HNO_3 (ou de HCl) à 0,1 mol.L⁻¹. Le pot a ensuite été placé dans une étuve à la température désirée et des prélèvements réguliers de 5 mL ont été effectués pendant une centaine de jours. Chaque

prélèvement a été centrifugé à 14 500 rpm pendant 5 minutes, puis acidifié pour atteindre une concentration de $0,22 \text{ mol.L}^{-1}$. Les échantillons ont ensuite été analysés par ICP-OES afin de suivre les relâchements élémentaires pendant l'étape de pré-lixiviation et ainsi accéder à la stœchiométrie réelle des solides. Ce protocole de pré-lixiviation a été répété dans les deux milieux acides et à quatre températures de dissolution différentes. À la fin de cette étude, les différentes poudres ont été rincées dans une solution d'acide (HNO_3 ou HCl) à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, puis soumises à un nouveau test de dissolution dans des conditions identiques à celles de leur pré-lixiviation (température et milieu de dissolution). Cela a permis de suivre la lixiviation des composés purs de U-monazite-chéralite.

B. Protocole de dissolution

Les solides convertis sous air ont tous été soumis à une étape de pré-lixiviation en amont du test de lixiviation. Cela n'a pas été le cas pour les solides convertis sous argon, lesquels ont été dissous en l'état (en présence de $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$ comme phase secondaire).

Pour chacune des expériences de dissolution, un milieu et une température ont été sélectionnés. Environ 100 mg de poudre (lavée pour les composés convertis sous air ou brutes pour les composés convertis sous argon) ont été introduites dans un pot Savillex® contenant 100 mL d'acide à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Comme pour l'étude sur l'étape de pré-lixiviation, les expériences de dissolution ont été réalisées sous agitation magnétique et des prélèvements réguliers de 5 mL ont été effectués, puis acidifiés avec une solution de HNO_3 $15,55 \text{ mol.L}^{-1}$ afin d'atteindre une concentration en acide nitrique d'environ $0,22 \text{ mol.L}^{-1}$. Ces différents lixiviats ont ensuite été analysés par ICP-OES afin de suivre les relâchements élémentaires afin d'évaluer les vitesses de dissolution des échantillons.

Les différentes expériences de dissolution, considérées comme des systèmes fermés, ont vu leurs concentrations élémentaires se stabiliser une fois qu'un équilibre de saturation a été atteint. Lorsque trois mesures consécutives de concentration élémentaire n'étaient pas significativement différentes à 5 % près, nous avons supposé que l'équilibre thermodynamique était atteint. Une fois les systèmes saturés, les expériences de dissolution ont été stoppées. Pour les dissolutions stœchiométriques, les concentrations moyennes obtenues en fin d'expérience ont été retenues pour procéder au calcul du produit de solubilité de la monazite-chéralite $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$.

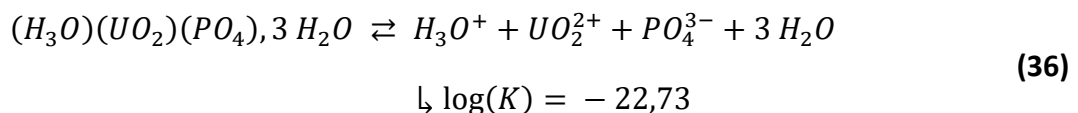
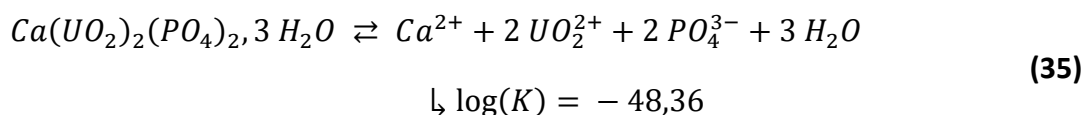
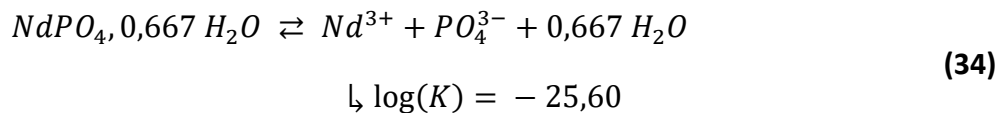
3. Détermination des concentrations des espèces intervenant dans l'équilibre de dissolution

A partir des concentrations élémentaires mesurées à l'équilibre et en prenant en compte tous les équilibres connus intervenant en solution, il est possible de déterminer les concentrations des espèces en solution, notamment celles intervenant dans la réaction de dissolution de la phase considérée. Pour cela, le logiciel de spéciation, PHREEQC [30], a été utilisé. Plusieurs bases de données thermodynamiques sont disponibles, regroupant les équilibres en solution. Avant de choisir la base de données la plus adaptée à cette étude, il convient d'identifier les éléments susceptibles d'être présents en solution. Dans notre cas, il s'agit de :

- H, N et Cl, issus des acides nitrique ou chlorhydrique utilisés pour les expériences de dissolution ;
- Nd, Ca, U et P, O présents dans le solide et relâchés en solution lors de la dissolution du matériau;
- C, O étant présents en raison de l'équilibre de la solution avec l'atmosphère.

La base de données ThermoChimie (version 12a), développée par l'ANDRA [31], regroupe un grand nombre d'équilibres impliquant ces éléments. Les constantes de complexation des espèces inorganiques issues de cette base de données ont été principalement sélectionnées à partir de bases de données thermodynamiques internationalement reconnues (NEA TDB project [32]). Cependant, les données associées aux espèces impliquant le néodyme ne sont pas incluses dans cette base de données. Pour remédier à cela, les données thermodynamiques des complexes inorganiques de néodyme ont été extraites d'une seconde base de données, la Lawrence Livermore National Laboratory TDB (LLNL-TDB) [33] puis intégrées au sein de la base de données ThermoChimie.

De plus, les constantes de solubilité du rhabdophane [11], de l'autunite [34] et de la chernikovite [35], qui correspondent à des phases susceptibles de se former lors des tests de dissolution, ont également été ajoutées à la base de données. Les réactions de formation de ces phases sont respectivement définies par les réactions **(34)**, **(35)** et **(36)**, à savoir :



III. Résultats expérimentaux

1. Etape de pré-lixiviation

L'évolution des pertes de masse relatives obtenue au cours de la pré-lixiviation de la solution solide $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ convertie sous air est présentée dans la Figure 38.

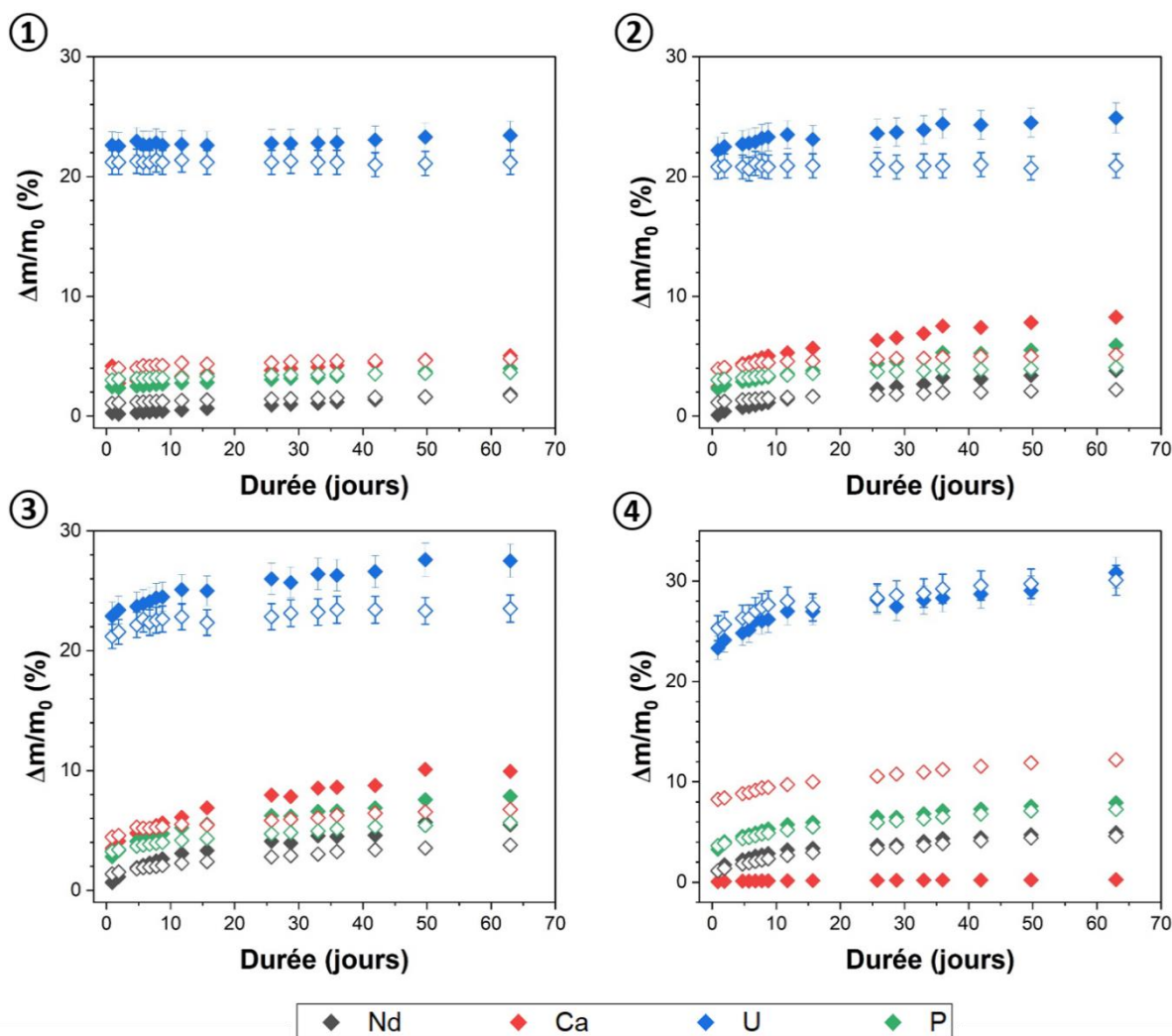


Figure 38 : Evolution des pertes de masse relative $\Delta m/m_0$ obtenues au cours de l'étape de pré-lixiviation à 29 °C (①), 43 °C (②), 63 °C (③) et 90 °C (④), dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ (◆) et HCl 0,1 mol.L⁻¹ (◇), de la solution solide $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ convertie sous air. Les valeurs de $\Delta m/m_0$ associées à Nd, à Ca, à U et à P sont respectivement représentées par des losanges gris (◆), rouges (◆), bleus (◆) et verts (◆).

Comme le montre clairement cette figure, un relâchement significatif d'uranium dans la solution est observé dès le premier jour de lixiviation, quels que soient la température ou le milieu de dissolution. En effet, environ 20 % de l'uranium initialement introduit dans la solution solide est dissous quasiment instantanément. Comme la fraction molaire de néodyme libérée en solution est négligeable par rapport à celle de l'uranium, ce phénomène est

uniquement attribué à la dissolution de la phase uranyle minoritaire présente dans les composés de U-monazite-chéralite convertie sous air. L'analyse par HERFD-XANES de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$, présentée dans le chapitre 1, a permis d'estimer la proportion de U(VI) à 16 ± 2 %mol. Cette valeur est relativement proche de la quantité d'uranium libérée dans la solution, ce qui suggère que la totalité de la phase secondaire a été éliminée lors de cette étape de pré-lixiviation. Étant donné que la dissolution de la phase secondaire intervient très rapidement, la durée des expériences de pré-lixiviation a ensuite été réduite à 5 jours. Les analyses par HERFD-XANES et DRX synchrotron effectuées sur le composé $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ lavé (Figure 17, présentée dans le chapitre 1), confirment que cette durée de pré-lixiviation est adéquate. En effet, l'uranium réellement incorporé dans la U-monazite-chéralite est entièrement sous forme U(IV). De plus, l'analyse par DRX synchrotron révèle que la phase secondaire observée au sein du composé initial a totalement disparu à l'issue de l'étape de pré-lixiviation.

Pour déterminer la stœchiométrie précise du solide lavé, les résultats obtenus à l'issue des analyses par ICP-OES de l'ensemble des prélèvements réalisés lors de l'étape de pré-lixiviation ont été utilisés. L'équation (37) permet alors de déterminer la fraction molaire de l'élément i au sein du solide post-lixiviation ($x_{i(\text{post-lix})}$).

$$x_{i(\text{post-lix})} = \frac{m_{i(\text{post-lix})} \times x_{i(\text{pré-lix})}}{m_{i(\text{pré-lix})}} \quad (37)$$

Où $m_{i(\text{post-lix})}$ représente la masse de l'élément i au sein du solide à l'issue de l'étape de lavage du solide, $x_{i(\text{pré-lix})}$ et $m_{i(\text{pré-lix})}$ représentent respectivement la fraction molaire et la masse de l'élément i dans le solide avant l'étape de lavage.

Par exemple, lors de la pré-lixiviation de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ à 29 °C, les masses de Nd, Ca, U et P dans le solide sont respectivement de 48,9 ; 1,7 ; 10,1 et 13,1 mg avant l'étape de pré-lixiviation et de 48,0 ; 1,6 ; 7,7 et 12,6 mg à l'issue de la dissolution. En utilisant l'équation (37), les valeurs de x_i post-lixiviation de Nd, Ca, U et P sont de 0,79 ; 0,09 ; 0,08 et 0,96. En normalisant les valeurs des fractions molaires de manière à ce que celle du phosphore soit égale à 1, la formule de la solution solide de U-monazite-chéralite purifiée serait alors $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$. Pour l'ensemble des tests de pré-lixiviation, cette composition s'est avérée identique, indépendamment du milieu et de la température de dissolution. Elle sera donc considérée comme la composition réelle du solide soumis aux tests de lixiviation.

2. Partie cinétique : détermination des vitesses de dissolution normalisées

A. Dissolution des composés U-monazites-chéralites convertis sous air

La cinétique de dissolution de la monazite-chéralite incorporant 8 %mass. d'uranium a été étudiée dans deux milieux distincts : HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ et HCl 0,1 mol.L⁻¹. La comparaison entre ces deux milieux a pour objectif de mettre en évidence l'impact particulier des ions nitrate, en raison de leur capacité d'oxydation de U(IV), sur la dissolution des U-monazites-chéralites. Dans chaque milieu, les vitesses de dissolution normalisées $R_{L,0}(i)$ ont été calculées à partir de l'évolution des pertes de masse normalisées $N_L(i)$ afin de pouvoir procéder à la comparaison directe des résultats obtenus.

a. Congruence de la dissolution

Les Figure 39 et Figure 40 présentent les résultats obtenus lors de la dissolution de $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$ respectivement dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ et dans HCl 0,1 mol.L⁻¹.

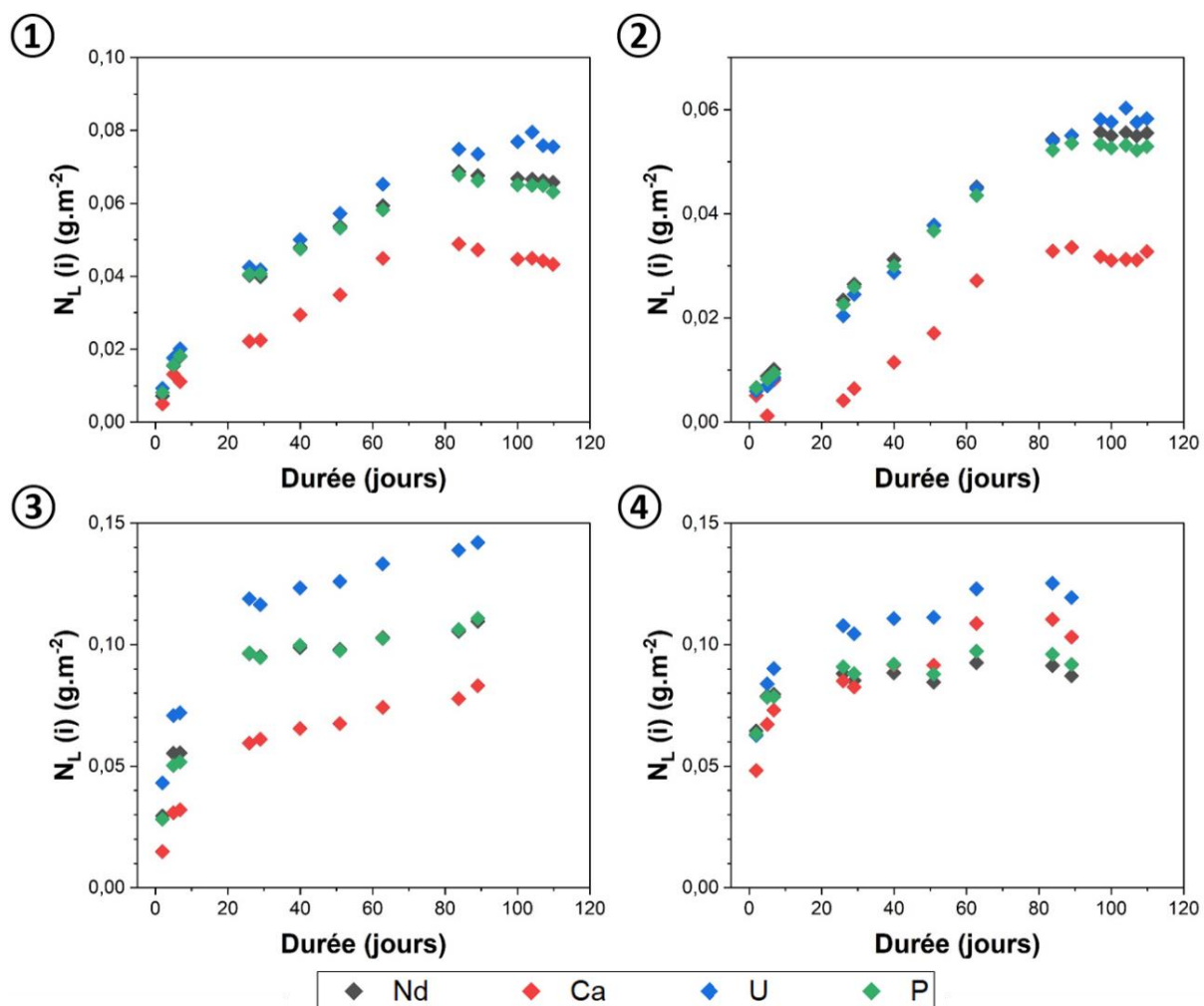


Figure 39 : Evolution des pertes de masses normalisées $N_L(i)$ obtenues lors de la dissolution de $Nd_{0,82}Ca_{0,1}U_{0,08}PO_4$ à 29 °C (①), 43 °C (②), 63 °C (③) et 90 °C (④) dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹. Les valeurs de $N_L(Nd)$, de $N_L(Ca)$, de $N_L(U)$ et de $N_L(P)$ sont respectivement représentées par des losanges gris (◆), rouges (◆), bleus (◆) et verts (◆).

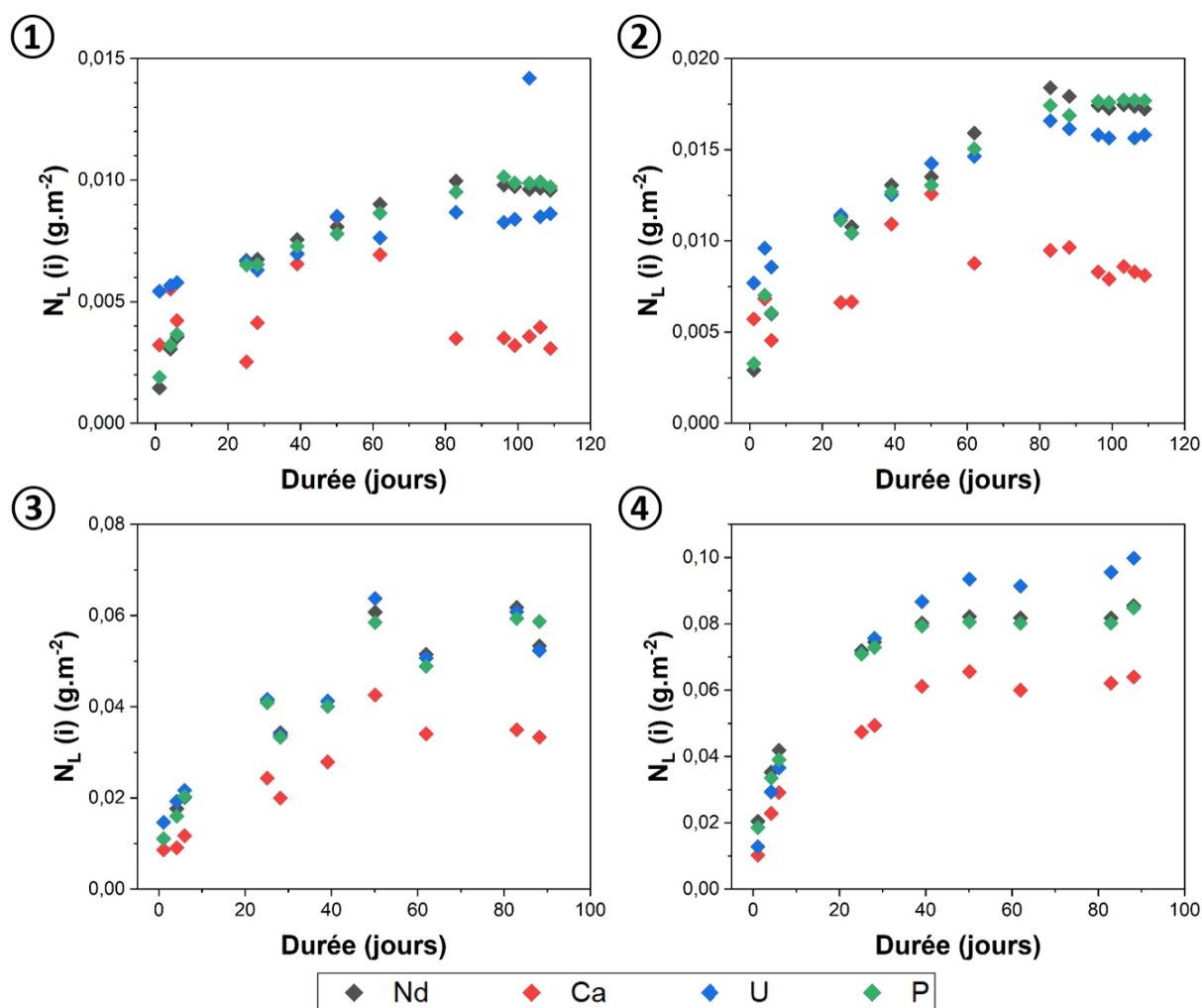


Figure 40 : Evolution des pertes de masses normalisées $N_L(i)$ obtenues lors de la dissolution de $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$ à 29 °C (①), 43 °C (②), 63 °C (③) et 90 °C (④) dans HCl 0,1 mol.L⁻¹. Les valeurs de $N_L(\text{Nd})$, de $N_L(\text{Ca})$, de $N_L(\text{U})$ et de $N_L(\text{P})$ sont respectivement représentées par des losanges gris (◆), rouges (◆), bleus (◆) et verts (◆).

Pour l'ensemble des conditions de dissolution présentées sur ces deux figures (Figure 39 et Figure 40), deux régimes distincts sont observés : le régime cinétique et le régime thermodynamique. D'après la Figure 37, des perturbations initiales résultant de la dissolution préférentielle de phases mineures et/ou d'impuretés pouvaient être observées dès les premiers instant de dissolution. Étant donné que les composés étudiés ont été préalablement soumis à une étape de pré-lixiviation, aucun pulse initial n'a été observé, ce qui confirme une fois de plus que les solutions solides mises en dissolution étaient des phases monophasées de U-monazite-chéralite et exemptes de défauts cristallins ou de fractions mal cristallisées.

La partie cinétique de la dissolution débute donc dès la mise en solution de la U-monazite-chéralite. En étudiant la Figure 39-②, par exemple, la perte de masse normalisée de $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$, obtenue dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ et à 43 °C, augmente de manière linéaire jusqu'à environ 80 jours de dissolution. Après cela, la vitesse de dissolution diminue

jusqu'à atteindre un plateau pour lequel la vitesse de dissolution s'annule. Le système entre alors dans un régime thermodynamique, qui sera décrit par la suite.

Les vitesses de dissolution normalisées, notées $R_{L,0}(i)$, ont été toutes obtenues par régression linéaire à parti de l'évolution des pertes de masse normalisées. Les données jugées pertinentes pour déterminer les vitesses de dissolution de $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$ en régime cinétique dans HNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et dans HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ sont illustrées respectivement sur la Figure 41 et sur la Figure 42. Les valeurs des vitesses de dissolution normalisées associées sont répertoriées dans le Tableau 16 pour ces deux milieux.

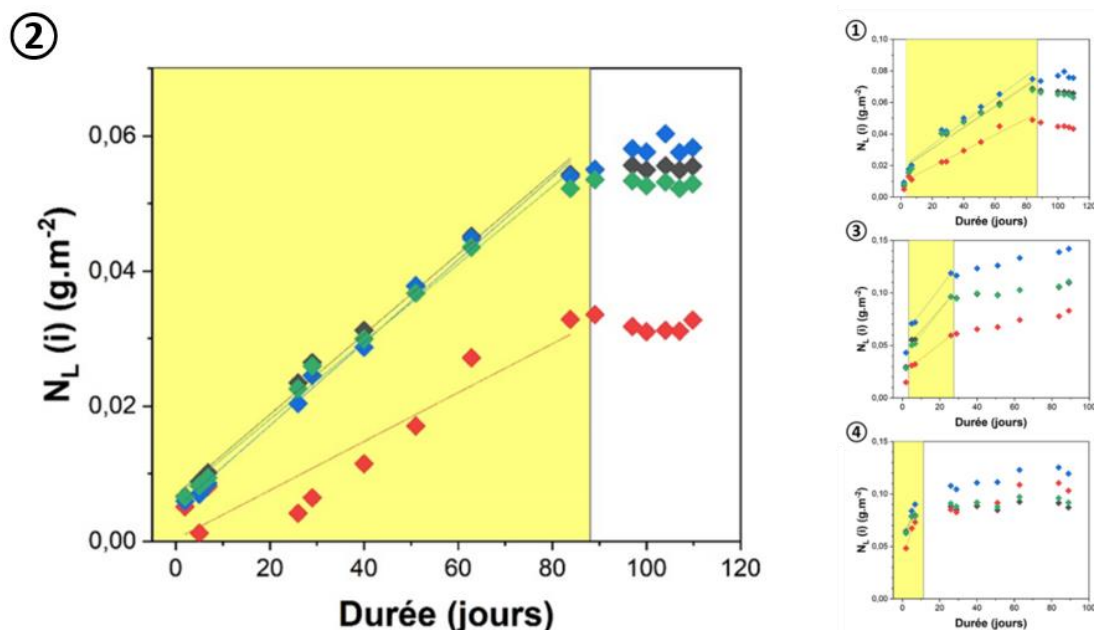


Figure 41 : Evolution des pertes de masses normalisées $N_L(i)$ obtenues lors de la dissolution de $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$ à 29°C (①), 43°C (②), 63°C (③) et 90°C (④) dans HNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Les domaines jaunes permettent de visualiser les données sélectionnées pour déterminer les vitesses de dissolution normalisées $R_{L,0}(i)$. Les valeurs de $N_L(\text{Nd})$, de $N_L(\text{Ca})$, de $N_L(\text{U})$ et de $N_L(\text{P})$ sont respectivement représentées par des losanges gris (◆), rouges (◆), bleus (◆) et verts (◆).

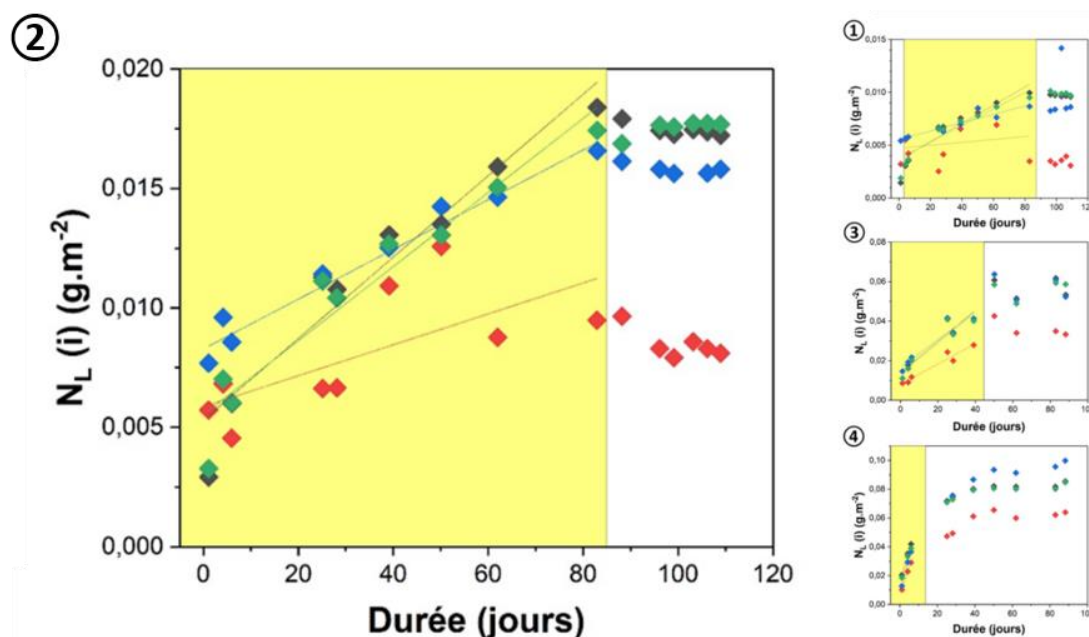


Figure 42 : Evolution des pertes de masses normalisées $N_L(i)$ obtenues lors de la dissolution de $Nd_{0,82}Ca_{0,1}U_{0,08}PO_4$ à 29 °C (①), 43 °C (②), 63 °C (③) et 90 °C (④) dans HCl 0,1 mol.L⁻¹. Les domaines jaunes permettent de visualiser les données sélectionnées pour déterminer les vitesses de dissolution normalisées $R_{L,0}(i)$. Les valeurs de $N_L(Nd)$, de $N_L(Ca)$, de $N_L(U)$ et de $N_L(P)$ sont respectivement représentées par des losanges gris (◆), rouges (◆), bleus (◆) et verts (◆).

Tableau 16 : Vitesses de dissolution normalisées obtenues lors de la dissolution de $Nd_{0,82}Ca_{0,1}U_{0,08}PO_4$ dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ et dans HCl 0,1 mol.L⁻¹.

Milieu de dissolution	T (°C)	Eh (mV/ESH)	$R_{L,0}(10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1})$				$R_{\text{congruence}}$
			Nd	Ca	U	P	
HNO_3 0,1 mol.L ⁻¹	29 °C	834	$6,7 \pm 0,3$	$5,0 \pm 0,1$	$7,3 \pm 0,2$	$6,5 \pm 0,4$	0,97
	43 °C	807	$5,9 \pm 0,1$	$5,2 \pm 0,5$	$6,1 \pm 0,1$	$5,7 \pm 0,1$	1,01
	63 °C	841	$18,4 \pm 0,3$	$13,3 \pm 0,1$	$21,1 \pm 0,4$	$20,4 \pm 0,4$	0,86
	90 °C	824	$32,6 \pm 3,4$	$52,3 \pm 1,1$	$57,7 \pm 1,3$	$33,5 \pm 4,1$	1,42
HCl 0,1 mol.L ⁻¹	29 °C	696	$0,9 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	0,58
	43 °C	679	$1,7 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	1,89
	63 °C	697	$8,4 \pm 0,7$	$6,5 \pm 0,5$	$8,5 \pm 0,9$	$8,2 \pm 0,7$	0,95
	90 °C	703	$44,5 \pm 0,2$	$39,0 \pm 0,1$	$49,3 \pm 0,3$	$42,7 \pm 0,5$	1,04

Le caractère congruent de la dissolution du composé a été évalué à partir de l'analyse des rapports des vitesses de dissolution, en tenant compte de l'équation (38).

$$R_{\text{congruence}} = \frac{\text{Moyenne } (R_{L,0}(\text{Nd}) ; R_{L,0}(\text{Ca}) ; R_{L,0}(\text{U}))}{R_{L,0}(\text{P})} \quad (38)$$

Pour l'ensemble des systèmes étudiés, les rapports de congruence cations / phosphore sont compris entre 0,58 (HCl 0,1 mol.L⁻¹ à 29 °C) et 1,89 (HCl 0,1 mol.L⁻¹ à 40 °C), ce qui semble attester que tous les cations se relâchent de manière congruente avec le phosphore dans tous les milieux considérés. Par ailleurs, chacun des cations est relâché avec une vitesse voisine des autres. Il est important de noter que le rapport de congruence du système en milieu chlorhydrique et à 29 °C demeure légèrement inférieur aux autres, ce qui peut être attribué à une valeur de $R_{L,0}$ (Ca), associée à des concentrations très proches de la limite de détection de l'ICP-OES, ce qui peut engendrer une forte incertitude sur la valeur reportée.

Les vitesses de dissolution ont également été comparées à celles reportées dans la littérature. Ainsi, Gausse *et al.* [11] ont étudié la dissolution de la monazite NdPO₄ dans des conditions de dissolution similaires à celles de cette étude. À température ambiante, la vitesse de dissolution de NdPO₄ atteint environ 3×10^{-4} g.m⁻².j⁻¹ dans HNO₃ 0,1 mol.L⁻¹, valeur environ deux fois inférieure à celle relevée pour la U-monazite-chérolite dans les mêmes conditions. Cependant, à une température d'environ 40 °C dans HNO₃ 0,1 mol.L⁻¹, Gausse *et al.* [11] ont obtenu une vitesse de dissolution de 7×10^{-4} g.m⁻².j⁻¹, légèrement supérieure à celle de la U-monazite-chérolite. Les vitesses de dissolution de NdPO₄ à 60 et 90 °C sont quant à elles deux à trois fois plus faibles.

Dans un second temps, les vitesses de dissolution de la U-monazite-chérolite ont été comparées à celles de la Th-monazite-chérolite (Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO₄) reportées par Qin *et al.* [20] à 25 °C dans HNO₃ 0,1 mol.L⁻¹. Dans ces conditions, Qin *et al.* [20] ont observé une dissolution incongruente, avec $R_{L,0}$ (Nd) $\approx$ 0, $R_{L,0}$ (Ca) = 1×10^{-5} g.m⁻².j⁻¹, $R_{L,0}$ (Th) = 2×10^{-5} g.m⁻².j⁻¹ et $R_{L,0}$ (P) = 4×10^{-6} g.m⁻².j⁻¹, mettant en évidence la précipitation rapide du néodyme. Pour obtenir un point de comparaison, les valeurs de $R_{L,0}$ (Ca), $R_{L,0}$ (Th) et $R_{L,0}$ (P) reportées par Qin [20] ont été comparées aux vitesses de dissolution obtenues dans le cadre de ce travail. Ces dernières se révèlent être 70 (pour Ca), 35 (pour Th) et 175 (pour P) fois plus faibles que celles mesurées pour la U-monazite-chérolite. Cette forte diminution de la vitesse de dissolution normalisée est liée à l'incorporation de thorium à la place de l'uranium. En effet, Du Fou de Kerdaniel [10] a rapporté que les vitesses de dissolution normalisées à 90 °C dans HNO₃ 0,1 mol.L⁻¹ étaient voisines de 2×10^{-3} g.m⁻².j⁻¹ pour LaPO₄ et EuPO₄, tandis que celle de La_{0,4}Eu_{0,1}Ca_{0,25}Th_{0,25}PO₄ atteignait $2 - 4 \times 10^{-6}$ g.m⁻².j⁻¹, ce qui souligne le comportement protecteur du thorium vis-à-vis de l'altération de la phase. Cette caractéristique peut en partie s'expliquer par la formation de phases néoformées très peu solubles, telles que le phosphate-hydrogénophosphate de thorium hydraté (THPTH) : Th₂(PO₄)₂(HPO₄), H₂O (log (K) = - 71,2), ainsi que par son insensibilité vis-à-vis de réactions rédox pouvant siéger aux interfaces entre le solide et la solution.

b. Influence du milieu sur la vitesse de dissolution normalisée

Comme mentionné précédemment, la cinétique de dissolution des échantillons de U-monazite-chéralite a été étudiée dans deux milieux différents : HNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Les résultats obtenus lors de la dissolution de $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$ à 29°C sont représentés sur la Figure 43 pour ces deux milieux.

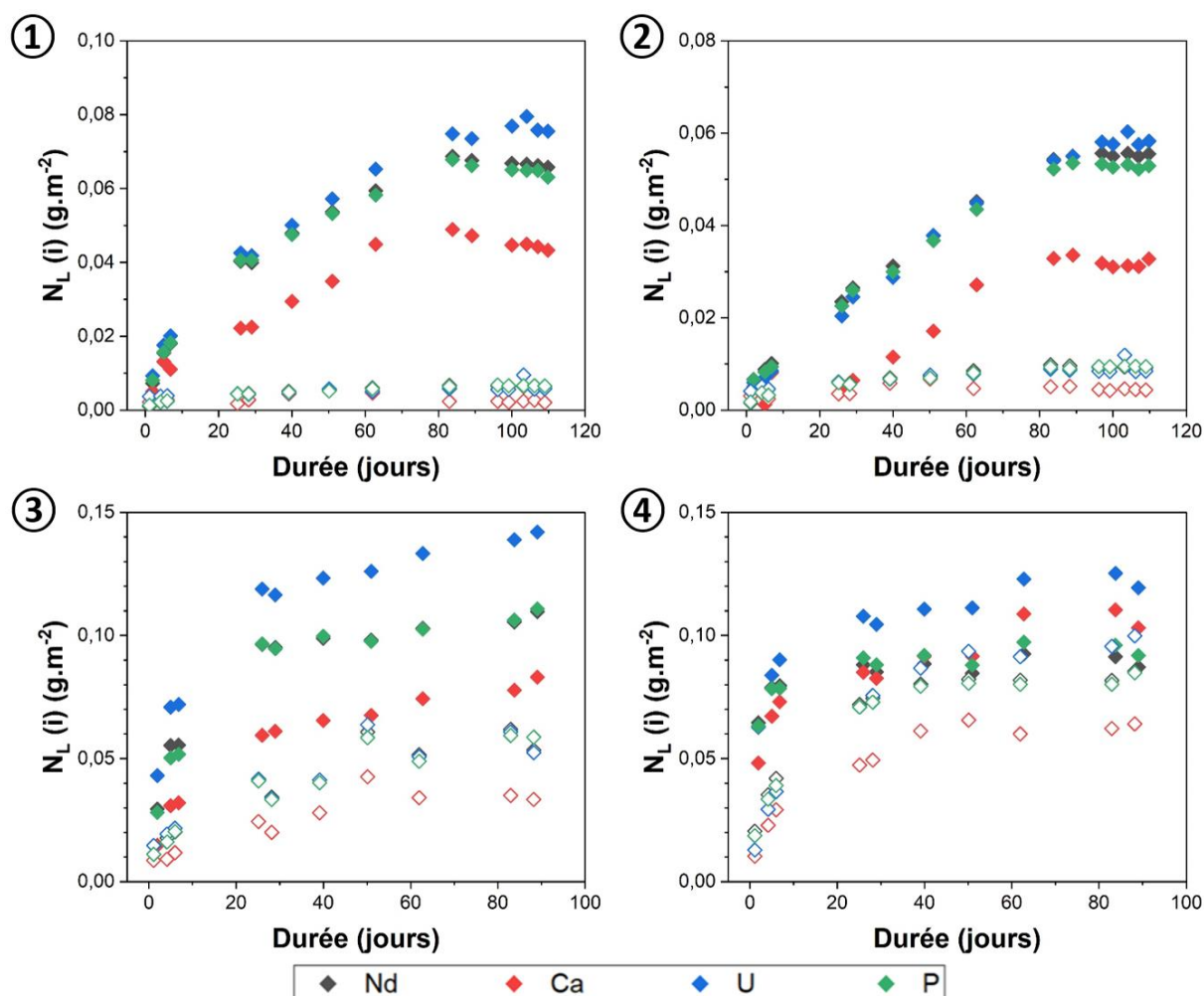


Figure 43 : Evolution des pertes de masses normalisées $N_L(i)$ obtenues lors de la dissolution de $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$ (traité sous air) dans HNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (◆) et HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (◇) à 29°C (①), 43°C (②), 63°C (③) et 90°C (④). Les valeurs de $N_L(\text{Nd})$, $N_L(\text{Ca})$, $N_L(\text{U})$ et $N_L(\text{P})$ sont respectivement représentées par des losanges gris (◆), rouges (◆), bleus (◆) et verts (◆).

Les expériences de lixiviation menées à basse température (29 et 43°C , Figure 43-① et ②) révèlent un impact du milieu de dissolution. Bien que l'équilibre thermodynamique semble être atteint après une durée similaire (environ 80 jours de dissolution), les pertes de masse normalisées apparaissent différentes. Par exemple, à 29°C dans l'acide nitrique, les valeurs de perte de masse normalisée ($N_L(i)$) sont comprises entre $0,05$ et $0,08 \text{ g.m}^{-2}$, tandis que dans l'acide chlorhydrique, elles demeurent inférieures à $0,01 \text{ g.m}^{-2}$ pour tous les éléments considérés. Ainsi, les pertes de masse normalisées dans HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ sont environ 5 à 8 fois inférieures à celles relevées dans HNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Cependant, pour des températures de dissolution supérieures, l'impact du milieu de dissolution diminue (Figure 43-③ et ④). À 90 °C, les pertes de masse relevées en milieu chlorhydrique sont inférieures d'un facteur 1,3 à celles observées en milieu nitrique.

Dans cette étude, les tests de dissolution sont réalisés dans des conditions fortement acides ($\text{pH} \approx 1$) et très oxydantes (680 à 840 mV/ESH, voir Tableau 16). D'après le diagramme de Pourbaix de l'uranium présenté dans la Figure 44, dans les deux milieux de dissolution considérés, l'espèce prédominante en solution est UO_2^{2+} . Ce qui implique que l'U(IV) a subi une oxydation à un moment donné. Néanmoins, il reste à déterminer si l'uranium s'est oxydé dans la phase solide avant de se dissoudre, ou s'il s'est d'abord dissous avant de s'oxyder.

Toutefois, lors des expériences de dissolution menées dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹, il semblerait que la dissolution soit légèrement plus rapide que dans HCl 0,1 mol.L⁻¹. Ce constat pourrait laisser à penser que c'est à l'interface solide-solution que l'uranium s'oxyderait. Cet effet est plus particulièrement visible sur la cinétique de dissolution de la U-monazite-chéralite à basse température. A 60 et 90 °C, nous pouvons supposer que la cinétique d'oxydation de U(IV) par l'oxygène dissous présent dans les deux milieux de dissolution devient prépondérant.

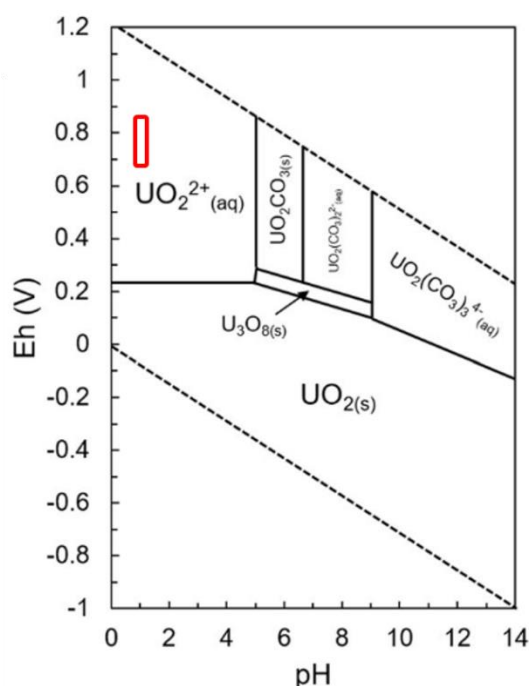


Figure 44 : Diagramme de Pourbaix (V/ESH) de l'uranium à 25 °C et 1 bar ($[\text{U}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) [36]. Le rectangle rouge indique la région où les expériences de dissolution ont été menées sur la U-monazite-chéralite dans le cadre de cette étude.

Une autre différence observable entre les deux milieux de dissolution à basse température réside dans l'existence d'un régime thermodynamique. En effet, les concentrations obtenues à l'équilibre pour l'ensemble des éléments diffèrent sensiblement. Les concentrations élémentaires mesurées en milieu chlorhydrique demeurent légèrement inférieures à celles observées en milieu nitrique. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées

pour expliquer une telle différence. En effet, soit l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint en milieu chlorhydrique et les concentrations pourraient continuer d'augmenter très lentement sur de plus longues périodes, soit la (ou les) phase(s) contrôlant les concentrations élémentaires à l'équilibre dans les deux milieux différents, soit la complexation par les ions nitrate augmente la solubilité apparente des phases néoformées. Cette dernière hypothèse paraît relativement peu probable compte tenu de la nature des espèces présentes. En effet, les rapports des constantes de complexation standard de Nd^{3+} et UO_2^{2+} par les ions nitrates et les ions chlorures, définis pour l'équilibre thermodynamique : $\text{M}^{n+} + \text{B}^{m-} = \text{MB}^{(n-m)+}$ ($\log(\beta_1)_{\text{NO}_3^-} / \log(\beta_1)_{\text{Cl}^-}$) sont de 2,5 et 1,1, respectivement. Cela suggère que, une fois en solution, la spéciation de l'uranyle ne différera pas considérablement d'un milieu à l'autre. Certes, des complexes nitrates se formeront d'un côté et des complexes chlorures de l'autre, mais cela ne devrait pas influencer de manière significative la solubilité apparente des phases.

c. Influence de la température sur la vitesse de dissolution normalisée

Comme évoqué précédemment, la valeur de l'énergie d'activation apparente de la réaction de dissolution renseigne sur la nature des mécanismes contrôlant la vitesse de la réaction. Afin de mettre en évidence une différence entre les mécanismes impliqués lors de la dissolution en milieu nitrique et chlorhydrique, des expériences de dissolution à différentes températures ont donc été menées. L'évolution des pertes de masse normalisées $N_L(i)$ obtenues en régime cinétique lors de la dissolution de $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$ dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ et dans HCl 0,1 mol.L⁻¹ pour les quatre températures étudiées, sont respectivement reportées sur la Figure 45 et la Figure 46.

A partir de ces résultats et de l'équation **(24)**, détaillée précédemment, une valeur d'énergie d'activation apparente (E_A) associée à la réaction globale de dissolution peut être évaluée dans chacun des deux milieux. Pour cela, les variations de $\ln(R_L(i))$ ont été tracées en fonction de l'inverse de la température (Figure 47).

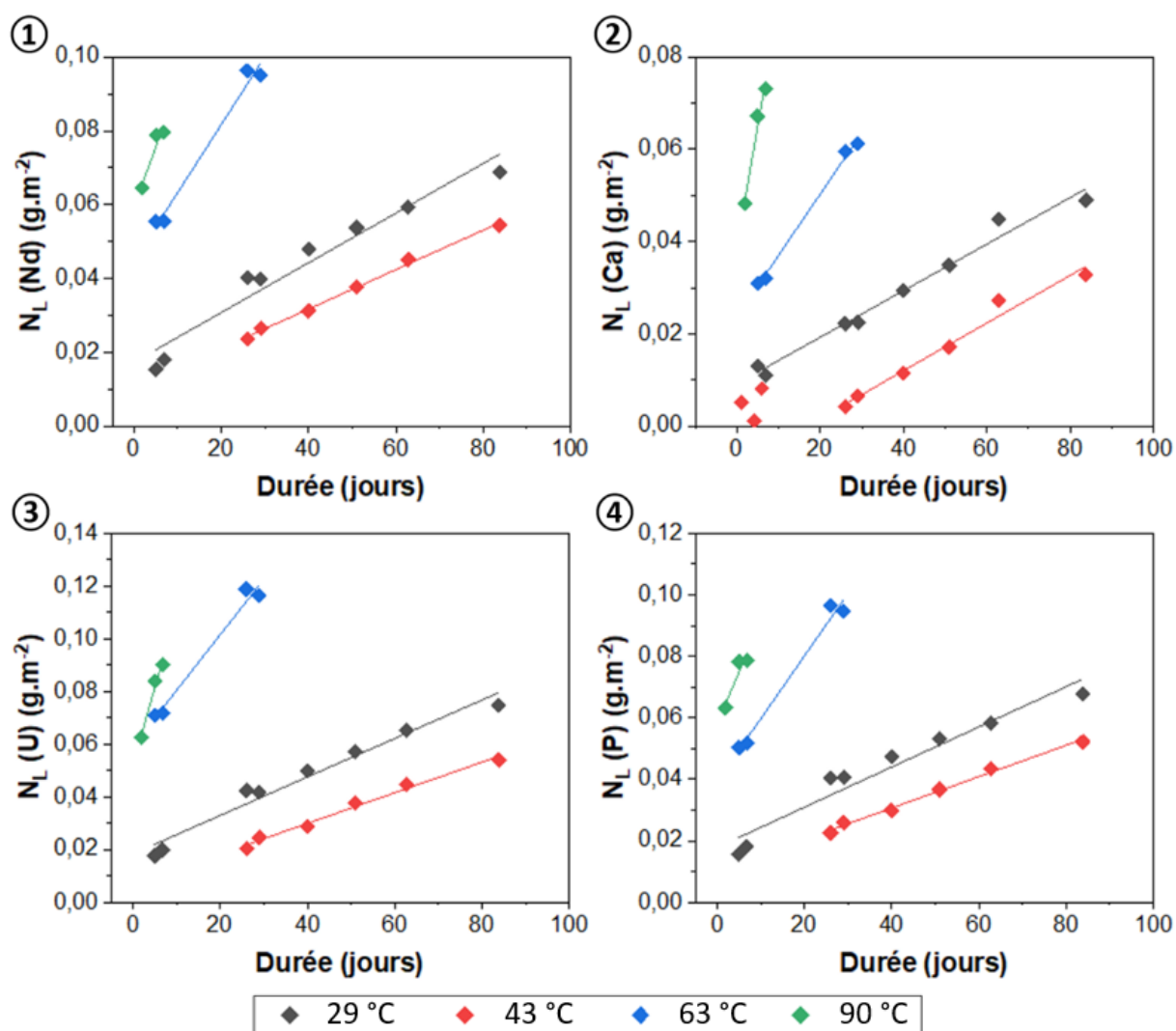


Figure 45 : Evolutions des pertes de masse normalisées $N_L(Nd)$ (①), $N_L(Ca)$ (②), $N_L(U)$ (③) et $N_L(P)$ (④), obtenues en régime cinétique, lors de la dissolution de $Nd_{0,82}Ca_{0,1}U_{0,08}PO_4$ dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ à différentes températures : $T = 29\text{ °C}$ (◆), $T = 43\text{ °C}$ (◆), $T = 63\text{ °C}$ (◆) et $T = 90\text{ °C}$ (◆).

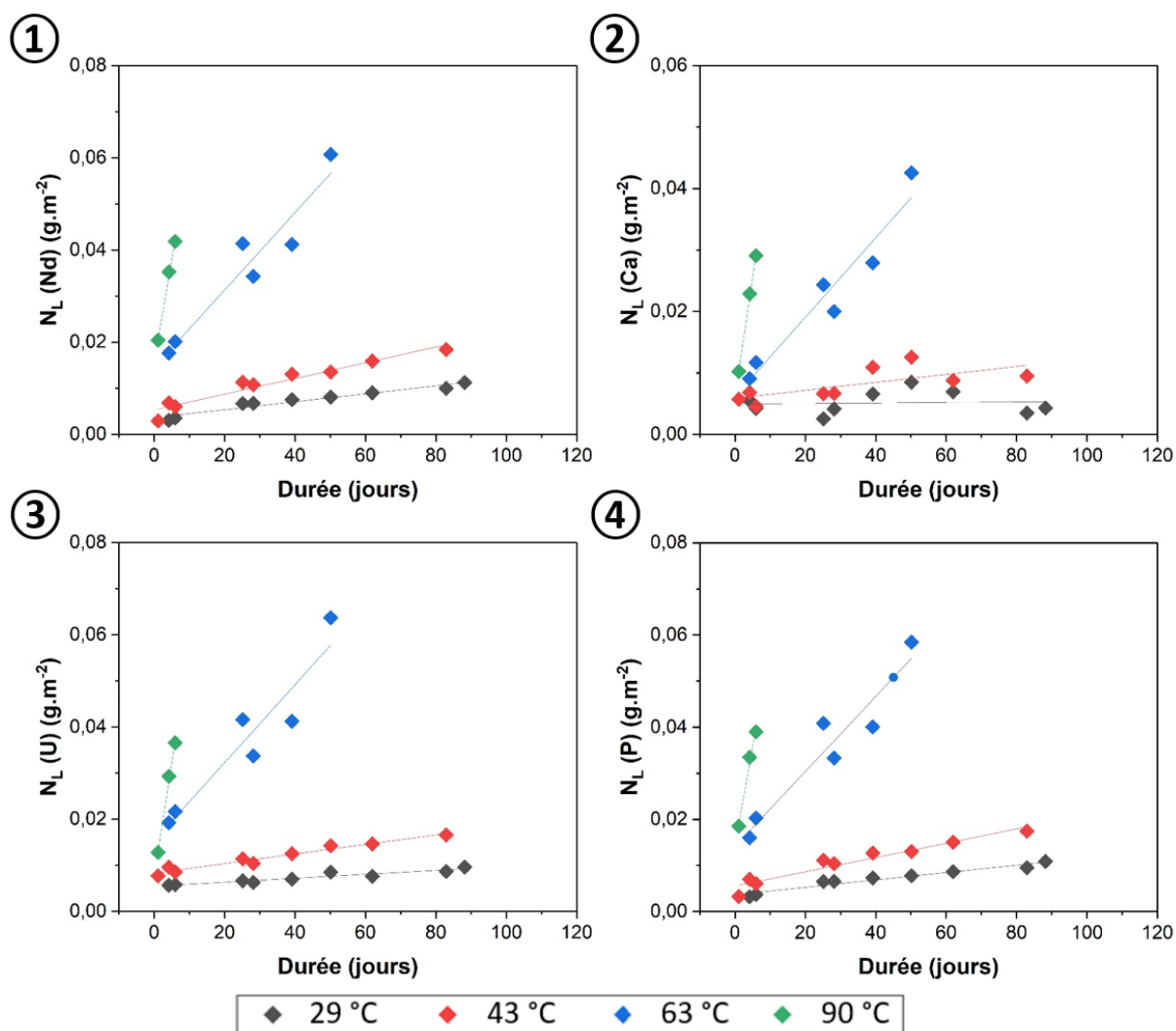


Figure 46 : Evolutions des pertes de masse normalisées N_L (Nd) (①), N_L (Ca) (②), N_L (U) (③) et N_L (P) (④), obtenues en régime cinétique, lors de la dissolution de $Nd_{0,82}Ca_{0,1}U_{0,08}PO_4$ dans HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à différentes températures : $T = 29 \text{ °C}$ (◆), $T = 43 \text{ °C}$ (◆), $T = 63 \text{ °C}$ (◆) et $T = 90 \text{ °C}$ (◆).

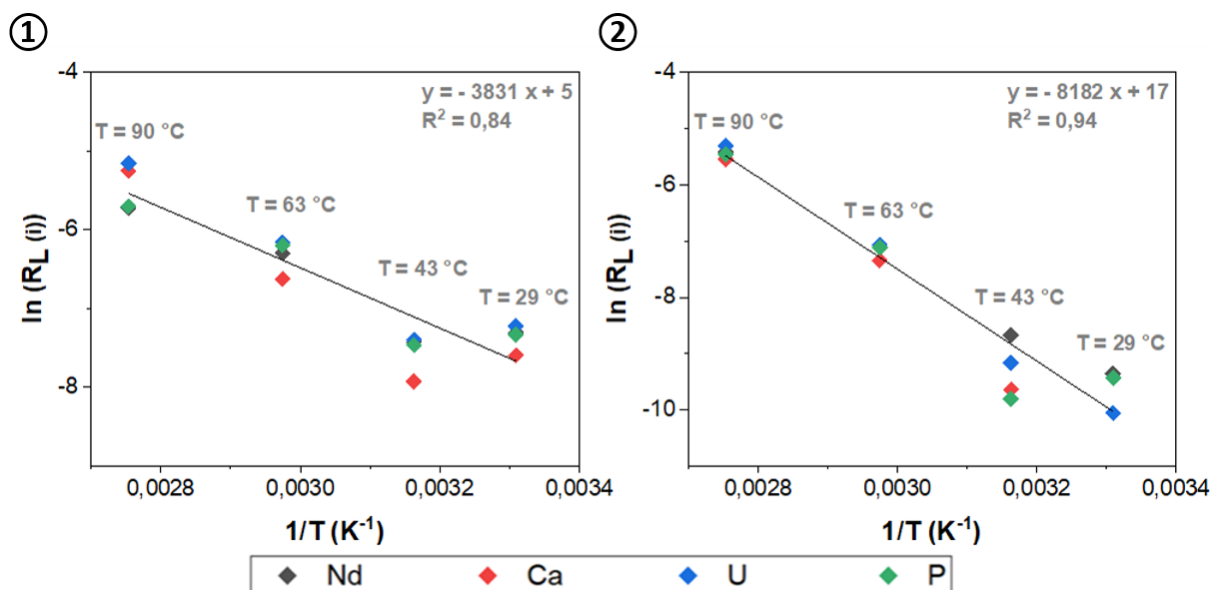


Figure 47 : Variation de $\ln(R_{L,0}(i))$ en fonction de l'inverse de la température, obtenue à partir des résultats acquis lors de la dissolution de $Nd_{0,82}Ca_{0,1}U_{0,08}PO_4$, dans HNO_3 (①) et HCl 0,1 mol.L⁻¹ (②). Les valeurs de $R_{L,0}$ (Nd), $R_{L,0}$ (Ca), $R_{L,0}$ (U) et $R_{L,0}$ (P) sont respectivement représentées par des losanges gris (◆), rouges (◆), bleus (◆) et verts (◆). La droite représentée correspond à la régression linéaire obtenue à partir de l'ensemble des données expérimentales.

Dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹, il apparaît que la vitesse de dissolution normalisée $R_{L,0}(i)$ à 29 °C est supérieure à celle mesurée à 43 °C, pour l'ensemble des éléments. Ce résultat inattendu a déjà été relevé par Qin [20] lors de ses travaux sur la dissolution des Th-monazite-chéralite dans l'acide nitrique. Ce phénomène ne semble donc pas résulter d'une erreur expérimentale et ne peut être attribué à la seule présence d'uranium au sein du système. L'énergie d'activation a été calculée sur une plage de températures s'étendant de 29 à 90 °C, ainsi qu'entre 43 et 90 °C, (en excluant les données acquises à 29 °C). Selon le Tableau 2, l'énergie d'activation apparente associée à la réaction de dissolution, mesurée à partir des données acquises entre 43 et 90 °C est voisine de 40 ± 7 kJ.mol⁻¹. Sur le domaine complet de températures, elle atteint 32 ± 7 kJ.mol⁻¹, valeur sensiblement inférieure à celles reportées dans la littérature pour les autres phases (Tableau 2). Ce résultat pourrait alors suggérer la formation d'un gel ou d'une couche passivante entre 29 et 43 °C, puisqu'en considérant uniquement les températures de dissolution plus élevées (43 à 90 °C), la présence de ces phénomènes diffusifs est moins perceptible.

Tableau 17 : Energies d'activation apparentes (E_A), reportées dans la littérature pour plusieurs monazites et monazites-chéralites.

Gamme de T (°C)	Milieu de dissolution	Type de composé	E_A (kJ.mol ⁻¹)	Réf.
29 → 90	HNO ₃ 0,1 mol.L ⁻¹	Nd _{0,82} Ca _{0,1} U _{0,08} PO ₄	32 ± 7	cette étude
43 → 90	HNO ₃ 0,1 mol.L ⁻¹	Nd _{0,82} Ca _{0,1} U _{0,08} PO ₄	40 ± 7	cette étude
29 → 90	HCl 0,1 mol.L ⁻¹	Nd _{0,82} Ca _{0,1} U _{0,08} PO ₄	68 ± 10	cette étude
43 → 90	HCl 0,1 mol.L ⁻¹	Nd _{0,82} Ca _{0,1} U _{0,08} PO ₄	79 ± 10	cette étude
25 → 80	HNO ₃ 1 mol.L ⁻¹	Nd _{0,8} Ca _{0,1} Th _{0,1} PO ₄	46 ± 7	[20]
25 → 40	HNO ₃ 0,1 mol.L ⁻¹	NdPO ₄	54 ± 4	[11]
50 → 90	HNO ₃ 0,01 mol.L ⁻¹	LaPO ₄	44 ± 5	[37]
20 → 90	HNO ₃ ou HCl 0,1 mol.L ⁻¹	GdPO ₄	39-45	[12]
50 → 230	Monazite naturelle de Manangotry		42 ± 12	[9]

Contrairement à ce qui a été observé en milieu nitrique, la variation de $\ln(R_{L,0}(i))$ en fonction de l'inverse de la température (Figure 47) apparaît plus linéaire sur l'ensemble de la gamme de températures considérée lors des tests entrepris dans HCl 0,1 mol.L⁻¹. Pour comparer avec les résultats obtenus en milieu nitrique, l'énergie d'activation en milieu chlorhydrique a été évaluée sur les deux plages de températures (*i.e.* 29 – 90 et 43 – 90 °C). D'après le Tableau 17, les énergies d'activation apparentes pour ces deux gammes de température sont respectivement de 68 ± 10 et 79 ± 10 kJ.mol⁻¹. Malgré un point atypique à 43 °C, les valeurs de l'énergie d'activation apparente ne semblent pas avoir été considérablement modifiées.

Ces valeurs d'énergies d'activation apparentes permettent d'obtenir des informations sur les mécanismes de dissolution. Selon la littérature, lorsque la dissolution est contrôlée par une réaction de surface, l'énergie d'activation apparente est comprise entre 40 et 160 kJ.mol⁻¹, valeur supérieure à celle admise dans le cas d'une étape contrôlée par des phénomènes de transport (phénomènes diffusifs, $E_A \leq 20$ kJ.mol⁻¹) [4,38–40]. Les valeurs reportées dans la littérature pour les monazites et monazite-chéralite [9,11,12,20,37], comprises entre 39 et 54 kJ mol⁻¹, suggèrent toutes que la dissolution de ces phases est contrôlée par des phénomènes de surface, et plus précisément par l'adsorption d'espèces à l'interface solide solution (Tableau 17), ce qui semble également être le cas pour la U-monazite-chéralite, à l'issue de cette étude.

B. Dissolution des solides de U-monazites-chéralites convertis sous argon

Dans les chapitres précédents, nous avons montré que le rhabdophane $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ converti en monazite-chéralite ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$) sous atmosphère d'argon, contenait systématiquement une phase secondaire (à savoir $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$). Comme le comportement à long-terme de $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$ en milieu acide n'est pas parfaitement connu, des expériences de dissolution d'un échantillon converti sous argon ont été entreprises à 29 °C dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ et dans HCl 0,1 mol.L⁻¹ afin de mettre en évidence l'impact potentiel de cette phase secondaire sur le comportement à long terme de tels échantillons (Figure 48).

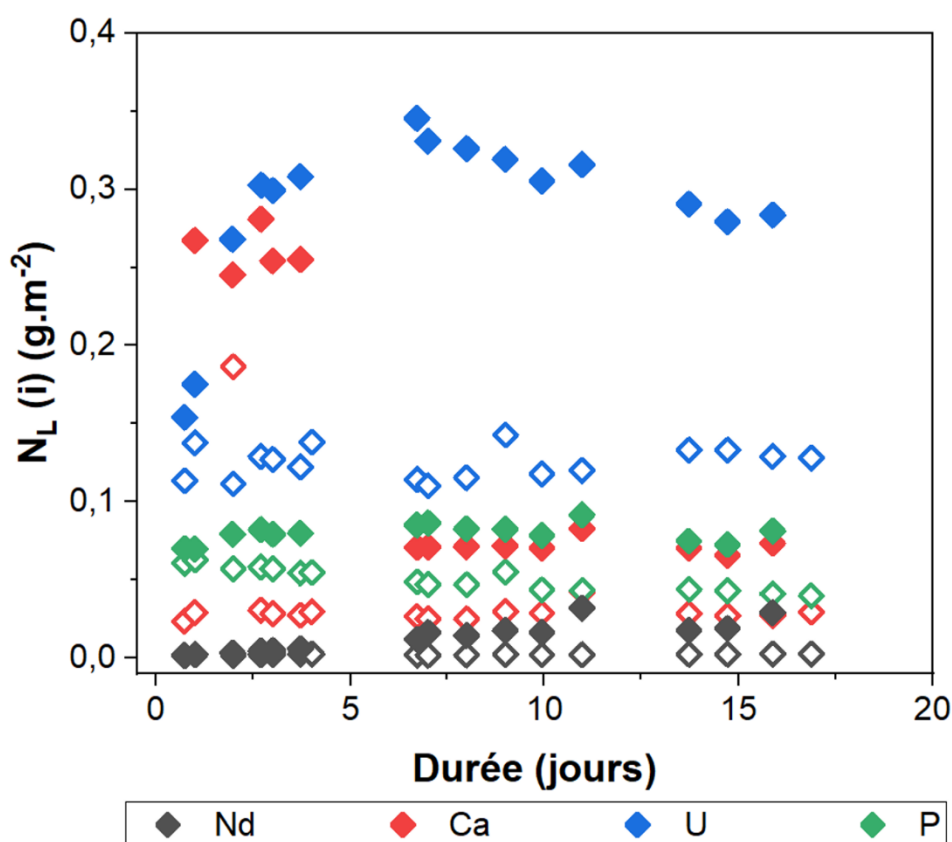


Figure 48 : Evolution des pertes de masses normalisées $N_L(i)$ obtenues lors de la dissolution à 29 °C dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ (◆) et dans HCl 0,1 mol.L⁻¹ (◇) de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ converti sous argon. Les valeurs de $N_L(\text{Nd})$, de $N_L(\text{Ca})$, de $N_L(\text{U})$ et de $N_L(\text{P})$ sont respectivement représentées par des losanges gris (◆), rouges (◇), bleus (◆) et verts (◇).

En examinant l'expérience de dissolution menée dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ du composé $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ converti sous argon, un important relâchement d'uranium et de calcium est observé dès les premiers jours de dissolution. Après environ 6 jours, la perte de masse de l'uranium, atteint environ 13 % de l'uranium présent au sein du solide initial et se stabilise avant de diminuer progressivement. Par ailleurs, la perte de masse normalisée calculée à partir du relâchement du calcium augmente rapidement au cours des 5 premiers jours, avant

de diminuer brutalement pour atteindre dès le 6^{ème} jour, des valeurs similaires à la perte de masse normalisée du phosphore.

Étant donné qu'aucune étape de lavage des échantillons $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ convertis sous argon n'a été réalisée, il est possible que les relâchements d'uranium et de calcium soient liés à la dissolution de résidus de synthèse ou d'impuretés. Ils pourraient également résulter d'une dissolution préférentielle de la phase secondaire $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$. Pour rappel, la proportion de cette phase secondaire a été estimée entre 2 et 4 %mass. à la suite des affinements de Rietveld. Compte tenu de cette proportion et de la fraction massique de l'uranium dans la phase $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$ ($x_{\text{U}} = 0,58$), les 13 % d'uranium relâchés dans les premiers jours de dissolution pourraient correspondre à l'uranium présent dans cette phase secondaire.

De plus, en s'intéressant aux pertes de masse relatives au phosphore, un pulse de dissolution est observé en début d'expérience, ce qui n'est pas le cas pour le néodyme. En supposant alors que les pertes de masse du calcium, de l'uranium et du phosphore soient dues au lavage de la phase secondaire et des résidus de synthèse, le néodyme apparaît comme un bon traceur de la dissolution de la monazite-chérolite.

La vitesse de dissolution du néodyme (et donc de la monazite-chérolite converti sous argon) est de $18,4 \times 10^{-4} \pm 0,9 \times 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$, à 29 °C dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹. Cette vitesse de dissolution n'est pas significativement différente de celle obtenue pour la U-monazite-chérolite convertie sous air. En effet, à l'issue de son étape de pré-lixiviation, la vitesse de dissolution du néodyme de $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$ s'est avérée être de $6,7 \times 10^{-4} \pm 0,3 \times 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ (Tableau 16).

En revanche, dans HCl 0,1 mol.L⁻¹, le comportement du même composé de U-monazite-chérolite converti sous argon semble différent. En effet, en milieu chlorhydrique, il ne se passe pas grand-chose. Des expériences complémentaires plus longues permettraient d'étudier le comportement de la phase $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$ dans l'acide chlorhydrique.

Ces tests de dissolution réalisés sur la U-monazite-chérolite convertis sous argon, ont indiqué que la présence de la phase secondaire $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$ au sein des échantillons n'apparaît donc pas rédhibitoire dans l'optique de l'utilisation de U-monazite-chérolite en tant que matrice de confinement des actinides. En effet, une simple étape de pré-lixiviation dans l'acide nitrique pourrait éventuellement suffire à éliminer cette phase secondaire. Il apparaît donc très intéressant de réaliser des expériences supplémentaires dans le but de mieux comprendre le comportement de $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$, en tant que phase pure, et de confirmer les résultats préliminaires obtenus dans le cadre de ce travail pour les échantillons calcinés sous atmosphère d'argon.

3. Partie thermodynamique : analyse des phénomènes de saturation

Les évolutions des concentrations élémentaires relevées au cours de tests de dissolution de la monazite-chéralite $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$ dans HNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pour les quatre températures retenues pour ce travail sont respectivement présentées sur la Figure 49 et sur la Figure 50.

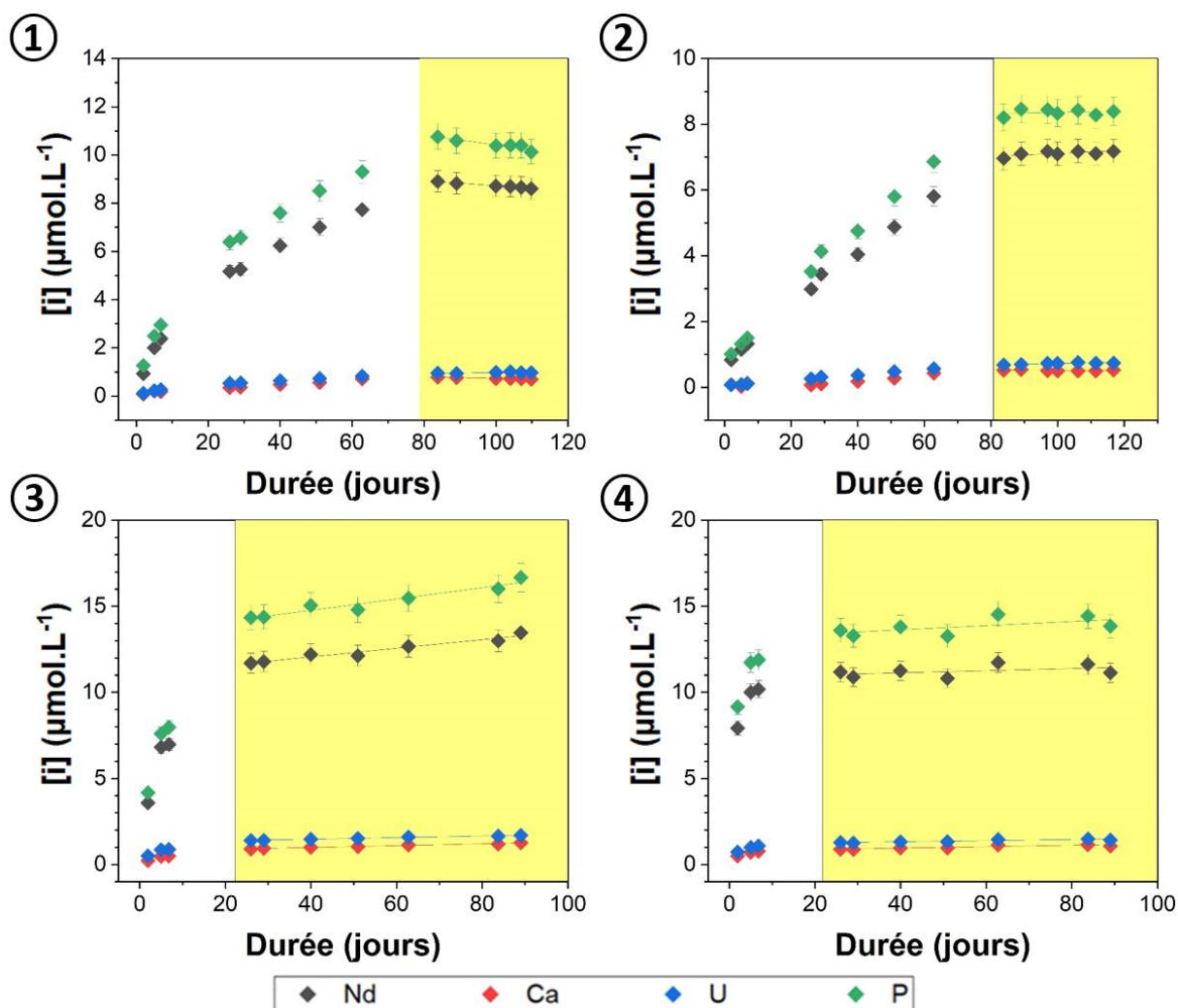


Figure 49 : Evolution des concentrations élémentaires mesurées lors de la dissolution de $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$ à 29 °C (①), à 43 °C (②), à 63 °C (③) et à 90 °C (④) dans HNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Les valeurs de concentrations $[\text{Nd}]$, $[\text{Ca}]$, $[\text{U}]$ et $[\text{P}]$ sont respectivement représentées par des losanges gris (◆), rouges (◆), bleus (◆) et verts (◆) tandis que les zones jaunes mettent en évidence les données considérées pour mener l'étude thermodynamique.

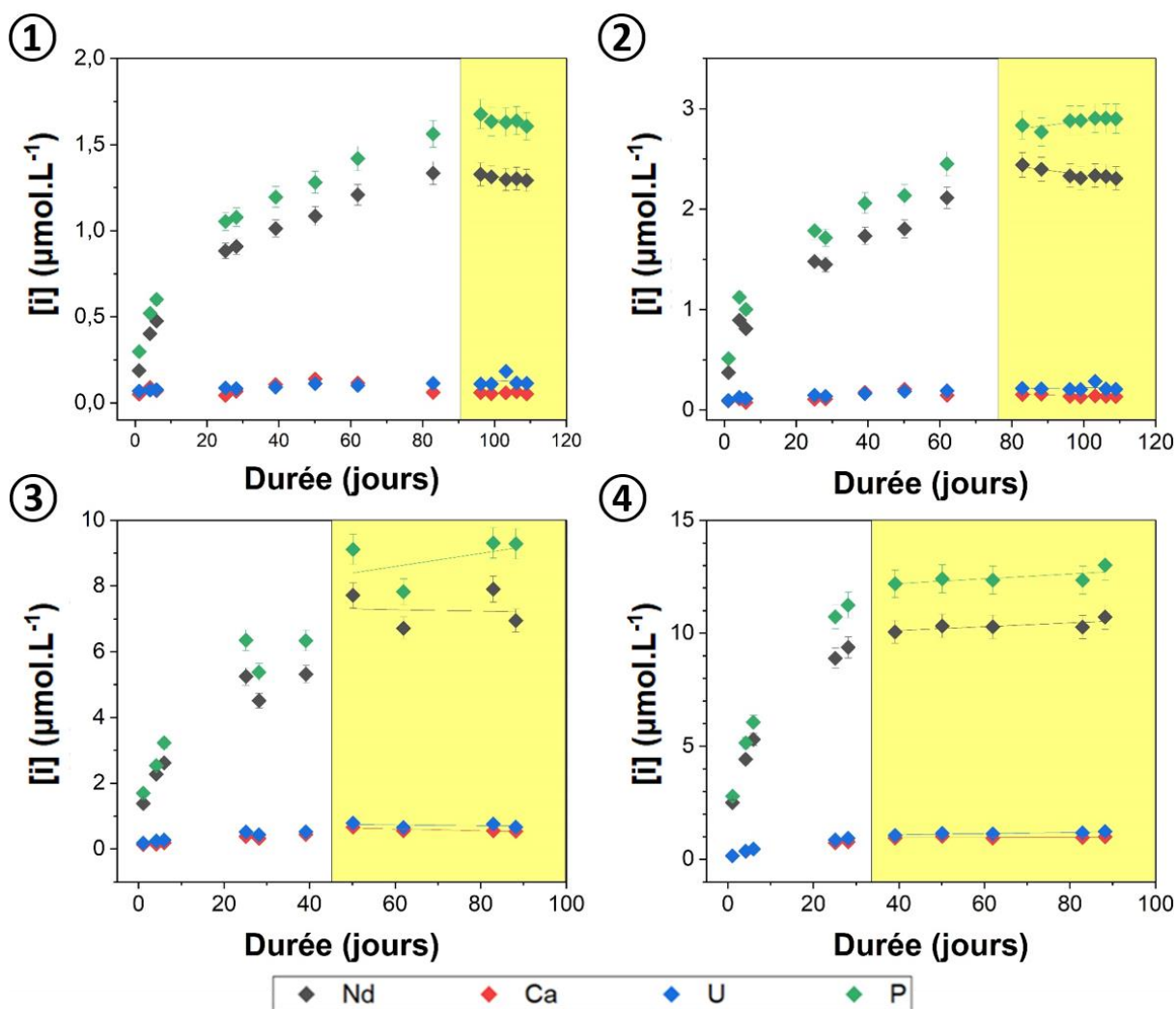


Figure 50 : Evolution des concentrations élémentaires mesurées lors de la dissolution de $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$ à 29 °C (①), à 43 °C (②), à 63 °C (③) et à 90 °C (④) dans HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Les valeurs de concentrations $[\text{Nd}]$, $[\text{Ca}]$, $[\text{U}]$ et $[\text{P}]$ sont respectivement représentées par des losanges gris ($\blacklozenge$), rouges ($\color{red}\blacklozenge$), bleus ($\color{blue}\blacklozenge$) et verts ($\color{green}\blacklozenge$) tandis que les zones jaunes mettent en évidence les données considérées pour mener l'étude thermodynamique.

Pour les expériences de dissolution menées à 29 et 43 °C (Figure 49-① et ②, Figure 50-① et ②), les concentrations élémentaires augmentent progressivement avant d'atteindre un plateau après environ 80 jours de dissolution. En revanche, pour les expériences réalisées à des températures supérieures (*i.e.* à 63 et à 90 °C, Figure 49-③ et ④, Figure 50-③ et ④), les plateaux sont atteints bien plus rapidement (typiquement avant 20 jours). Les concentrations élémentaires moyennes obtenues lors de l'établissement du régime thermodynamique, sont listées dans le Tableau 18. Pour l'uranium, la concentration moyenne à l'équilibre est comprise entre $1,0 \times 10^{-6}$ et $1,4 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ dans HNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et entre $1,2 \times 10^{-7}$ et $1,1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ dans HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Tableau 18 : Concentrations élémentaires moyennes obtenues à l'équilibre thermodynamique à l'issue des expériences de dissolution de $Nd_{0,82}Ca_{0,1}U_{0,08}PO_4$.

	T (°C)	pH	[Nd] _{eq} × 10 ⁻⁶ (mol.L ⁻¹)	[Ca] _{eq} × 10 ⁻⁶ (mol.L ⁻¹)	[U] _{eq} × 10 ⁻⁶ (mol.L ⁻¹)	[P] _{eq} × 10 ⁻⁶ (mol.L ⁻¹)
HNO₃ 0,1 mol.L⁻¹	29	1,02	8,7 ± 0,1	0,7 ± 0,1	1,0 ± 0,1	10,4 ± 0,3
	43	1,04	7,1 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,7 ± 0,1	8,4 ± 0,2
	63	1,03	12,0 ± 0,4	1,0 ± 0,1	1,4 ± 0,1	14,6 ± 0,6
	90	1,04	11,2 ± 0,5	1,0 ± 0,2	1,4 ± 0,2	13,9 ± 0,8
HCl 0,1 mol.L⁻¹	29	1,02	1,3 ± 0,1	0,06 ± 0,01	0,12 ± 0,03	1,6 ± 0,1
	43	1,04	2,3 ± 0,1	0,14 ± 0,02	0,21 ± 0,04	2,8 ± 0,1
	63	1,03	7,3 ± 1,0	0,6 ± 0,1	0,7 ± 0,1	8,9 ± 1,1
	90	1,04	10,3 ± 0,3	1,0 ± 0,1	1,1 ± 0,1	12,5 ± 0,4

Les expériences de dissolution réalisées dans HNO₃ et HCl 0,1 mol.L⁻¹, représentées sur les Figure 49 et Figure 50, révèlent une apparition rapide des phénomènes de saturation. En effet, l'équilibre thermodynamique est atteint en seulement 30 à 80 jours, selon la température. Pour expliquer ces phénomènes de saturation, plusieurs hypothèses peuvent être envisagées :

- la précipitation d'une ou de plusieurs phases secondaires ;
- le contrôle de la solubilité par la phase initiale (U-monazite-chéralite) ou par la U-rhabdophane ;
- la formation d'une couche de passivation à l'interface solide-solution (phénomène déjà observé dans le cas des verres ou du Phosphate Diphosphate de Thorium [41]).

Dans les deux premiers cas, une ou plusieurs phases thermodynamiquement stables contrôlent la concentration des éléments en solution. Dans ce cas, la vitesse de dissolution apparente à l'équilibre est nulle et l'examen post-altération du solide peut permettre de mettre en évidence des phases néoformées. Dans le troisième cas, une phase métastable, probablement mal cristallisée voire amorphe, recouvrant totalement ou partiellement la surface, peut constituer une barrière diffusionnelle au transport des ions de la solution vers la surface et réciproquement. Dans ce cas, une vitesse de dissolution résiduelle, généralement très faible, peut persister y compris sur le long terme. A nouveau, l'examen post-altération du solide par des techniques appropriées peut aider à démontrer l'existence de cette couche passivante. Un autre indice pouvant suggérer l'existence d'une telle couche est l'observation d'une évolution des concentrations élémentaires en racine carré du temps, qui souligne l'établissement d'un mécanisme de diffusion des espèces à travers la barrière passivante à l'interface solide/solution.

A. Caractérisation des résidus de dissolution

Afin de vérifier la première des hypothèses formulées précédemment, il est primordial de s'intéresser à la caractérisation des résidus de dissolution. Pour ce faire, une fois l'équilibre thermodynamique atteint, le solide résiduel a été caractérisé par MEBE (Figure 51) et par DRX sur synchrotron (Figure 16).

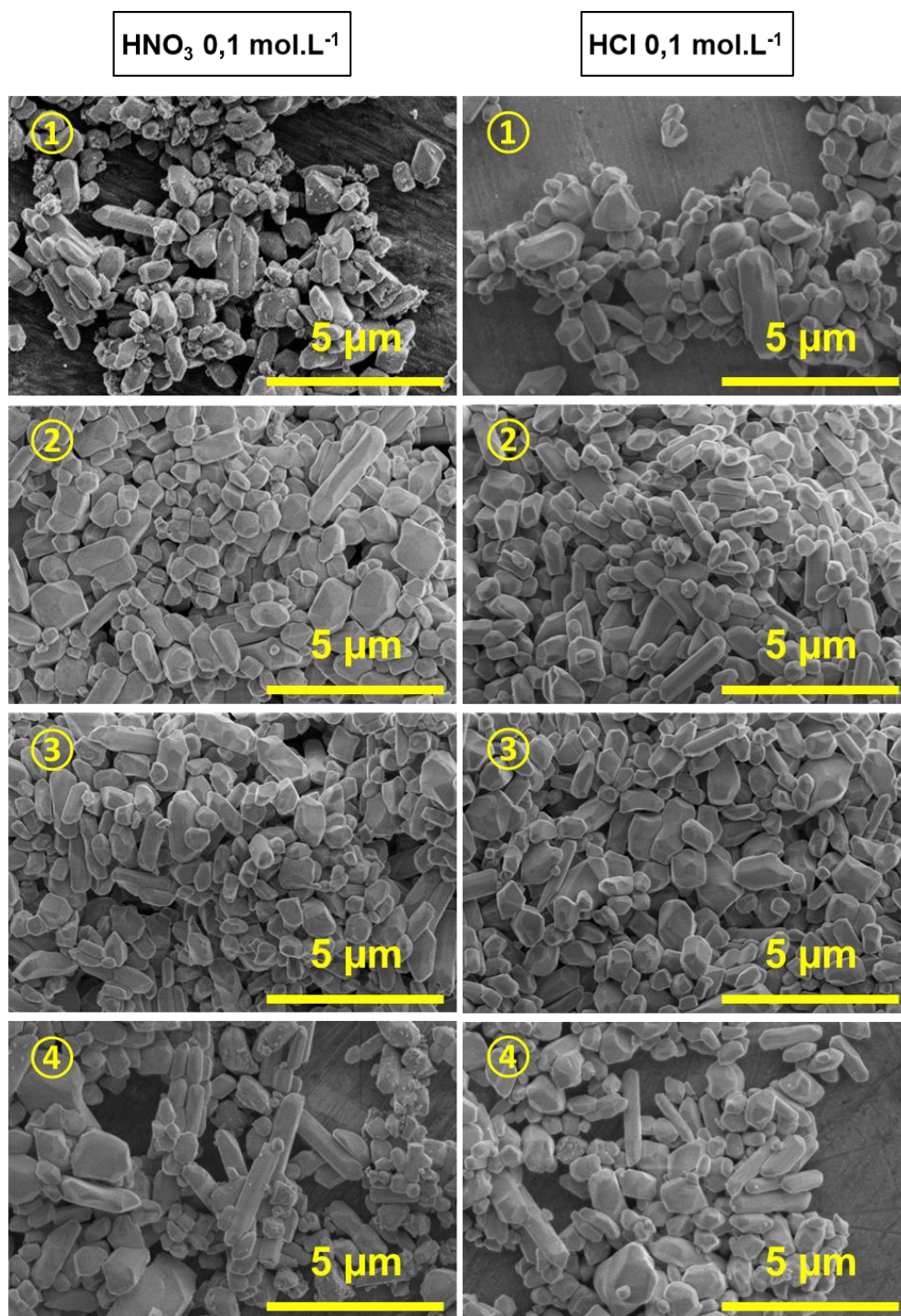


Figure 51 : Micrographies des résidus de dissolution de $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$ après 120 jours dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ et HCl 0,1 mol.L⁻¹ à 29 °C (①), à 43 °C (②), à 63 °C (③) et à 90 °C (④).

En comparant la Figure 51, qui représente les résidus de dissolution, avec la Figure 16 (présentée dans le chapitre 1) caractérisant la U-monazite-chéralite issue d'une étape de conversion thermique sous air, aucune différence majeure n'a pu être observée au niveau de la morphologie des grains. En effet, les grains obtenus après lixiviation semblent identiques à ceux du composé initial. Même si certains d'entre eux présentent des facettes légèrement plus marquées, la largeur des grains mesurée reste pratiquement identique. Ce résultat confirme le caractère réfractaire du matériau à la dissolution. De plus, aucune autre phase présentant une morphologie différente n'a été détectée.

Les analyses par DRX sur synchrotron réalisées sur la station CX3 de la ligne Mars du synchrotron SOLEIL [28], ont permis d'étudier la présence ou non d'autres phases cristallisées à l'issue des expériences de dissolution.

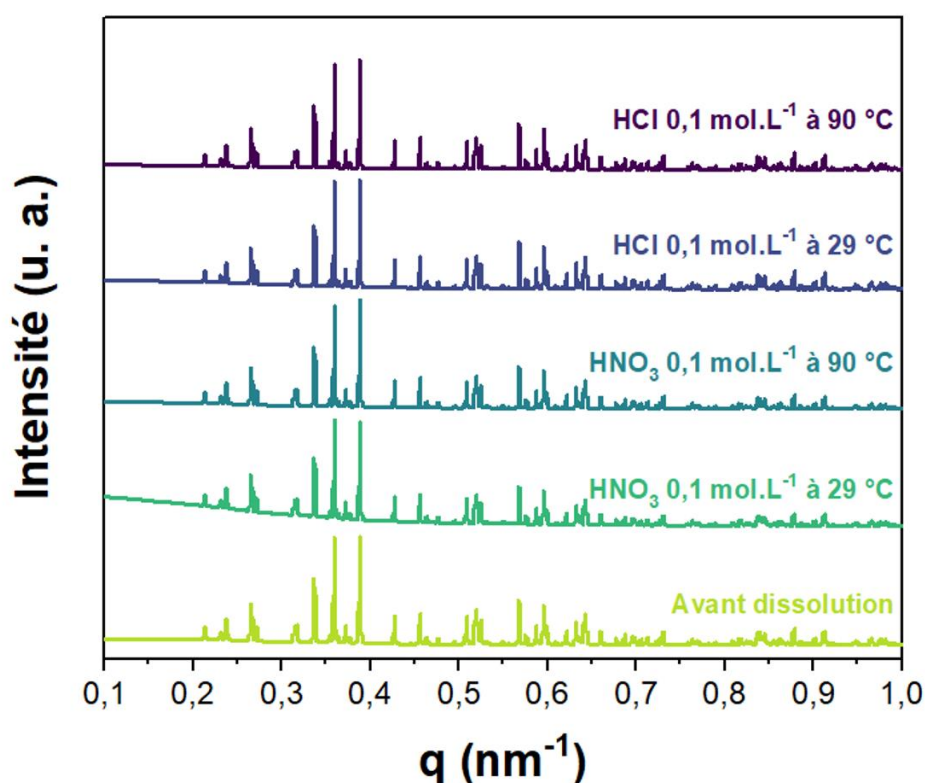


Figure 52 : Diagrammes DRX sur synchrotron enregistrés pour le solide lavé et les résidus de dissolution, à 29°C ou à 90°C, des échantillons de U-monazites-chéralite $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$ après environ 120 jours dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ ou dans HCl 0,1 mol.L⁻¹.

L'analyse des résultats reportés sur la Figure 52 montre que l'ensemble des diffractogrammes RX des résidus de dissolution obtenus dans les différents milieux correspondent au solide initial. En effet, aucun pic supplémentaire ni aucun élargissement des pics n'est mis en évidence. Ainsi, tout comme pour les analyses morphologiques effectuées par MEBE, aucune autre phase secondaire n'a pu être détectée. Les diffractogrammes RX obtenus lors de ces analyses ont été affinés par la méthode Rietveld (Tableau 19).

Tableau 19 : Paramètres de maille extraits du fichier .cif obtenus à l'issue de l'affinement par la méthode de Rietveld des diffractogrammes RX du solide initial et des résidus recueillis à l'issue de la dissolution de $Nd_{0,82}Ca_{0,1}U_{0,08}PO_4$ dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ et dans HCl 0,1 mol.L⁻¹.

Milieu de dissolution	$T (^{\circ}C)$	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
Solide initial		6,7241(1)	6,9365(1)	6,3994(1)	103,71(1)	289,97(1)
HNO_3 0,1 mol.L ⁻¹	29	6,7245(1)	6,9368(1)	6,4002(1)	103,70(1)	290,05(1)
HNO_3 0,1 mol.L ⁻¹	90	6,7256(1)	6,9382(1)	6,4012(1)	103,70(1)	290,20(1)
HCl 0,1 mol.L ⁻¹	29	6,7247(1)	6,9368(1)	6,4009(1)	103,70(1)	290,10(1)
HCl 0,1 mol.L ⁻¹	90	6,7252(1)	6,9375(1)	6,4011(1)	103,70(1)	290,15(1)

En comparant ces paramètres de maille à ceux déterminés pour le composé initial, aucune différence significative n'est observée. Ce résultat indique que les résidus de dissolution présentent la même composition chimique que les solides initiaux.

Cependant, même si les analyses précédentes n'ont pas révélé la présence de phases secondaires néoformées, il est impossible de les exclure totalement. En effet, il est envisageable qu'une phase secondaire, qu'elle soit amorphe, mal cristallisée, ou présente en quantité trop faible pour être détectée, ait néanmoins précipité.

Des simulations ont alors été réalisées à l'aide du logiciel PHREEQC [30], afin de vérifier si les concentrations élémentaires déterminées lors de l'atteinte du régime thermodynamique pouvaient être contrôlées par l'une des phases reportées dans la base de données ThermoChimie complétée. Un exemple des données saisies dans le logiciel de simulation est présenté en Annexe B.

Ainsi, des valeurs des indices de saturation ont été calculées pour les principales phases susceptibles de contrôler les concentrations de néodyme, de calcium, d'uranium et de phosphore. Elles sont regroupées dans le Tableau 20 pour chaque condition expérimentale considérée.

Tableau 20 : Valeurs des indices de saturation, obtenues par simulation à l'aide du logiciel PHREEQC [30] des principales phases d'intérêts lors de la dissolution de $Nd_{0,82}Ca_{0,1}U_{0,08}PO_4$ dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ et dans HCl 0,1 mol.L⁻¹.

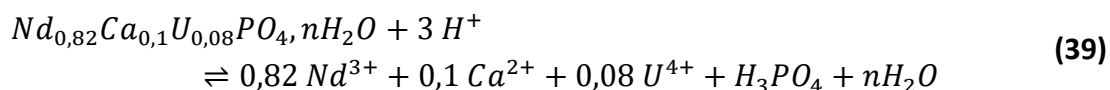
Milieu de dissolution	T (°C)	pH	pe	Rhabdophane NdPO ₄ , 0,667 H ₂ O	UO ₂ (HPO ₄), 4 H ₂ O	Autunite Ca(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂	Chernikovite (H ₃ O)(UO ₂)(PO ₄)
HNO ₃ 0,1 mol.L ⁻¹	29	1,02	13,90	- 4,2	- 7,0	- 18,5	- 8,4
	43	1,04	13,46	- 4,1	- 7,2	- 18,8	- 8,5
	63	1,03	13,41	- 3,3	- 6,9	- 17,3	- 7,9
	90	1,04	13,14	- 3,0	- 7,1	- 17,2	- 7,8
HCl 0,1 mol.L ⁻¹	29	1,02	10,44	- 5,7	- 8,6	- 22,8	- 10,1
	43	1,04	10,19	- 5,1	- 8,3	- 21,6	- 9,6
	63	1,03	9,68	- 3,8	- 7,4	- 18,6	- 8,4
	90	1,04	9,76	- 3,2	- 7,3	- 17,6	- 8,0

A l'issue de ces simulations, les résultats confirment que, pour les phases sélectionnées, les indices de saturation calculés sont négatifs. Ces résultats suggèrent donc qu'aucune des phases testées ne contrôle les concentrations élémentaires en solution sur le long terme dans les milieux de dissolution étudiés. En se référant aux études antérieures [11,20,42], il est plausible que la phase U-monazite-chéralite elle-même, ou le rhabdophane de même formule stœchiométrique, exerce cette fonction. Cette hypothèse est également renforcée par le fait que la dissolution est congruente pour l'ensemble des milieux considérés (Tableau 16).

B. Solubilité de la phase U-monazite-chéralite

Les recherches de Shelyug *et al.* [42] ont révélé que l'énergie libre de Gibbs associée à la conversion du rhabdophane $NdPO_4 \cdot 0,746 H_2O$ en monazite $NdPO_4$ est de $- 9,1 \pm 9,5$ kJ.mol⁻¹ à 25 °C. Étant donné que cette valeur n'est pas significativement différente de 0 à 25 °C, les deux phases pourraient coexister à température ambiante. De même, l'énergie libre de Gibbs à 25 °C associée à la conversion de $Nd_{0,82}Ca_{0,1}U_{0,08}PO_4 \cdot nH_2O$ en monazite-chéralite $Nd_{0,82}Ca_{0,1}U_{0,08}PO_4$ pourrait être proche de zéro, ce qui suggère que les phases U-rhabdophane et U-monazite-chéralite pourraient toutes deux agir comme phase contrôlant les phénomènes de saturation.

En supposant que l'U-rhabdophane contrôle l'équilibre, la dissolution de $Nd_{0,82}Ca_{0,1}U_{0,08}PO_4 \cdot nH_2O$ peut être représentée par la réaction (39) :



La constante de solubilité associée à cet équilibre est notée $^*K_{S,0}^\circ$, où « * » indique qu'un équilibre de protonation est impliqué simultanément à l'équilibre de dissolution [43]. L'équation (28) décrite précédemment, permet d'écrire la constante de solubilité de l'U-rhabdophane (40).

$$^*K_S^\circ(\text{rhabdophane}) = \frac{(Nd^{3+})^{0,82} \times (Ca^{2+})^{0,1} \times (U^{4+})^{0,08} \times (H_3PO_4) \times (H_2O)^n}{(H^+)^3} \quad (40)$$

Où (i) correspond aux activités des ions non complexés en solution à l'équilibre.

En revanche, si la monazite-chéralite ($Nd_{0,82}Ca_{0,1}U_{0,08}PO_4$) contrôle l'équilibre de solubilité, la constante de solubilité conventionnelle peut alors s'exprimer à l'aide de l'équation (41) :

$$^*K_S^\circ(\text{monazite} - \text{chéralite}) = \frac{(Nd^{3+})^{0,82} \times (Ca^{2+})^{0,1} \times (U^{4+})^{0,08} \times (H_3PO_4)}{(H^+)^3} \quad (41)$$

La seule différence entre ces deux expressions réside dans l'activité de l'eau qui demeure très proche de 1 dans les milieux étudiés.

Afin de connaître la spéciation des espèces néodyme, calcium, uranium et phosphore en solution, des simulations ont été réalisées à l'aide du logiciel PHREEQC [30] et de la base de données ThermoChimie complétée. La Figure 53 représente la distribution des espèces en solution lors de la dissolution de $Nd_{0,82}Ca_{0,1}U_{0,08}PO_4$ dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ à 29 °C. Les diagrammes de spéciation relatifs aux autres couples milieu/température sont regroupés en Annexe C.

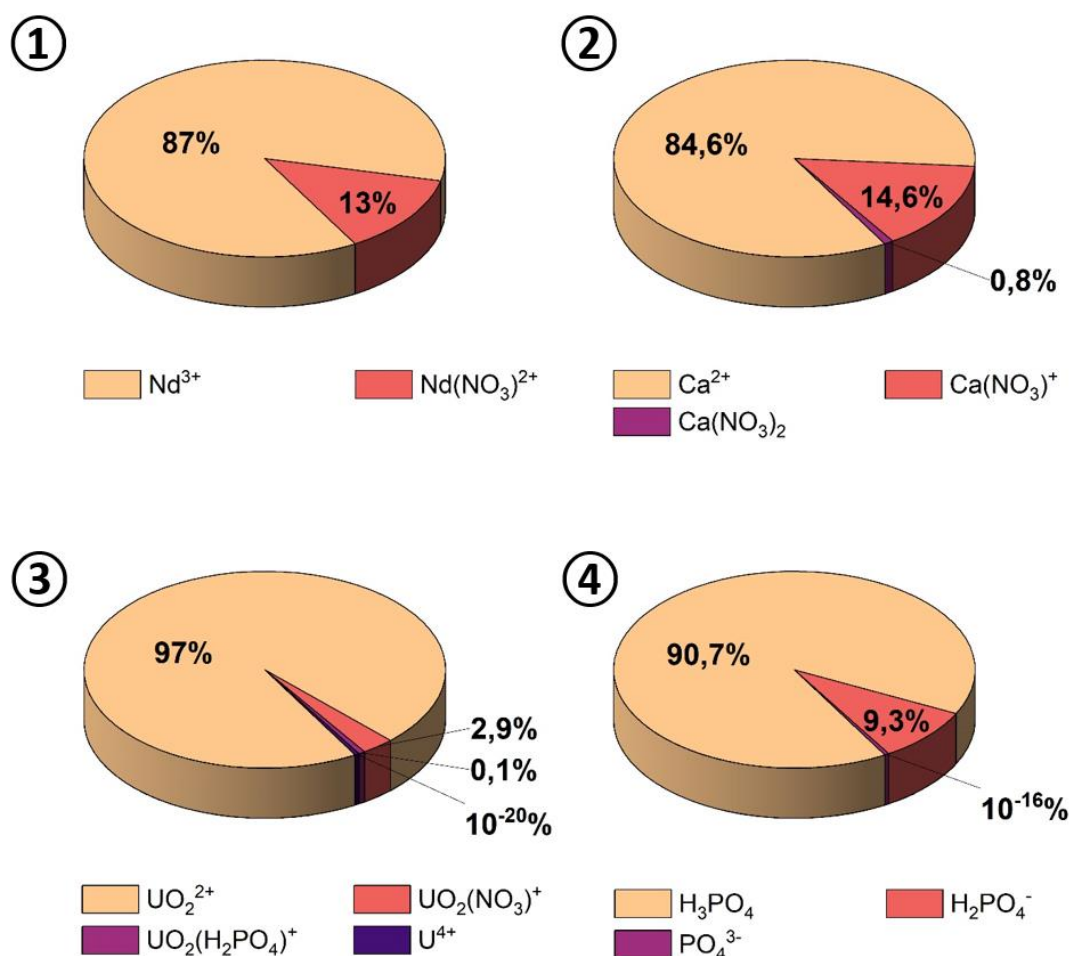


Figure 53 : Diagrammes de répartition des espèces à base de néodyme (①), de calcium (②) d'uranium (③) et de phosphore (④), issus des simulations PHREEQC [30], lors des expériences de dissolution menée en conditions de sous-saturation (dans HNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à 29°C), pour $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$ à l'équilibre.

En ce qui concerne les espèces prédominantes de néodyme, calcium et phosphore (Figure 53-①, ② et ④), les espèces Nd^{3+} , Ca^{2+} et H_3PO_4 sont largement majoritaires (87 %, 84,6 % et 90,7 %) respectivement pour le néodyme, le calcium et le phosphore. Ces espèces sont bien celles introduites dans le calcul du produit de solubilité (équations (39) et (40)).

En revanche, pour l'uranium (Figure 53-③), l'espèce U^{4+} impliquée dans l'équilibre de dissolution, est présente en proportion infime ($10^{-20}\%$) ce qui est consistant avec l'existence d'un milieu aéré. En effet, ces résultats montrent que, dans les conditions oxydantes des expériences de dissolution, UO_2^{2+} est l'espèce prédominante pour l'uranium (97 %) et que la concentration en U (IV) en solution n'est détectable par aucune technique analytique. Pourtant, le calcul du produit de solubilité de la phase U-monazite-chéralite nécessite d'introduire la valeur de l'activité de U^{4+} , seulement accessible par le calcul. En principe, le calcul du produit de solubilité d'une phase à l'aide de l'activité calculée d'une espèce ultra-minoritaire n'est pas réalisé. En effet, la valeur calculée pour (U^{4+}) est d'une part, inférieure au critère de convergence du calcul numérique et d'autre part, totalement dépendante de la

valeur du potentiel rédox de la solution introduit dans le calcul PHREEQC [30]. L'incertitude sur cette valeur est donc très élevée et difficile à estimer. A ce stade, il est donc important de préciser que le calcul du produit de solubilité est donné à titre indicatif et ne doit en aucun cas être considéré comme une donnée fiable.

L'expression du produit de solubilité conventionnel, $^*K_S^m$ en fonction des molalités est donnée ci-dessous (42) :

$$^*K_S^m = \frac{m_{Nd^{3+}}^{0,82} \times m_{Ca^{2+}}^{0,1} \times m_{U^{4+}}^{0,08} \times m_{H_3PO_4}}{m_{H^+}^3} \quad (42)$$

Les constantes de solubilité $K_{S,0}^\circ$ et $K_{S,0}^m$ peuvent ensuite être déduite de $^*K_S^\circ$ et $^*K_S^m$, à l'aide des équations (43) et (44), ainsi que des constantes d'acidité des espèces protonées.

$$K_{S,0}^\circ = ^*K_S^\circ \times K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3} \quad (43)$$

$$K_{S,0}^m = ^*K_S^m \times K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3} \quad (44)$$

Où K_{a1} , K_{a2} et K_{a3} correspondent aux constantes d'acidité de l'acide phosphorique à 25 °C, respectivement associées aux couples $H_3PO_4/H_2PO_4^-$ ($pK_{a1} = 2,14$), $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ ($pK_{a2} = 7,212$), et HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} ($pK_{a3} = 12,35$) [44].

Selon Novotny *et al.* [7], les masses volumiques de HNO_3 et HCl , notées ρ (en $kg.L^{-1}$), peuvent être calculées selon les équations (30) et (31). Les valeurs de **A**, **B**, **C**, **D**, **E** et **F** pour HNO_3 et HCl sont regroupées dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Valeurs des constantes A, B, C, D, E et F utilisées pour le calcul des masses volumiques de HNO_3 et HCl en fonction de la température de la solution de lixiviation. Les valeurs de ces constantes sont appropriées pour des concentrations maximales de $0,5 g.L^{-1}$ pour HNO_3 et $0,36 g.L^{-1}$ pour HCl .

Milieu	A	B	C	D	E	F
HNO₃	$4,063 \times 10^{-1}$	$-1,554 \times 10^{-1}$	$1,096 \times 10^{-3}$	- 2,798	$2,478 \times 10^{-2}$	$- 2,761 \times 10^{-4}$
HCl	$2,046 \times 10^{-1}$	$-9,435 \times 10^{-2}$	$1,090 \times 10^{-3}$	- 1,23	$2,269 \times 10^{-2}$	$- 1,980 \times 10^{-4}$

Les masses volumiques des solutions d'acide nitrique et chlorhydrique considérées pour cette étude sont indiquées dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Valeurs des masses volumiques de HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ et de HCl 0,1 mol.L⁻¹ considérées pour les différentes températures de dissolution.

Milieu	T (°C)	[milieu] (mol.L ⁻¹)	$\rho_{\text{sol.}}$ (kg.m ⁻³)
HNO_3	29	0,1	999,57
	43	0,1	995,75
	63	0,1	986,67
	90	0,1	968,79
HCl	29	0,1	997,78
	43	0,1	994,03
	63	0,1	985,07
	90	0,1	967,38

Les calculs ont été réalisées à l'aide du logiciel de simulation PHREEQC [30] en tenant compte des concentrations élémentaires mesurées à l'équilibre (Tableau 18), des potentiels rédox et des pH mesurés. Pour calculer le potentiel rédox (*pe*) de chaque solution, des mesures ont été réalisées dans chaque solution et à chaque température. Les *pe* ont ensuite été déterminés à l'aide de l'équation (45).

$$pe = \frac{Eh}{\frac{2,303 \times R \times T}{F}} \quad (45)$$

Où *Eh* représente le potentiel mesuré par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl dans KCl saturé (en V), *R* la constante des gaz parfait (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹), *T* la température de dissolution (en K), *F* la constante de Faraday (96486 C.mol⁻¹).

Les molalités et les activités des espèces d'intérêt (*i.e.* Nd³⁺, Ca²⁺, U⁴⁺, H₃PO₄ et H⁺) sont reportées dans le Tableau 23 et dans le Tableau 24.

Tableau 23 : Valeurs des pH et des molalités calculées pour les espèces d'intérêt obtenues à l'équilibre thermodynamique lors des tests de dissolution de $Nd_{0,82}Ca_{0,1}U_{0,08}PO_4$ dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ et dans HCl 0,1 mol.L⁻¹.

	T (°C)	pH	Pe	$m_{Nd^{3+}}$ (mol.kg ⁻¹)	$m_{Ca^{2+}}$ (mol.kg ⁻¹)	$m_{U^{4+}}$ (mol.kg ⁻¹)	$m_{H_3PO_4}$ (mol.kg ⁻¹)	m_{H^+} (mol.kg ⁻¹)
HNO₃ 0,1 mol.L⁻¹	29	1,02	13,90	$7,6 \times 10^{-6}$	$6,2 \times 10^{-7}$	$1,4 \times 10^{-28}$	$9,1 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-1}$
	43	1,04	13,46	$6,5 \times 10^{-6}$	$4,4 \times 10^{-7}$	$3,7 \times 10^{-28}$	$7,8 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-1}$
	63	1,03	13,41	$1,2 \times 10^{-5}$	$8,4 \times 10^{-7}$	$4,7 \times 10^{-29}$	$1,4 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-1}$
	90	1,04	13,14	$1,1 \times 10^{-5}$	$9,0 \times 10^{-7}$	$8,6 \times 10^{-29}$	$1,4 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-1}$
HCl 0,1 mol.L⁻¹	29	1,02	10,44	$1,3 \times 10^{-6}$	$5,9 \times 10^{-8}$	$5,1 \times 10^{-25}$	$1,5 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-1}$
	43	1,04	10,19	$2,3 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-7}$	$1,9 \times 10^{-24}$	$2,6 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-1}$
	63	1,03	9,68	$7,4 \times 10^{-6}$	$5,7 \times 10^{-7}$	$5,5 \times 10^{-25}$	$8,5 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-1}$
	90	1,04	9,76	$1,0 \times 10^{-5}$	$9,7 \times 10^{-7}$	$1,9 \times 10^{-25}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-1}$

Tableau 24 : Valeurs de pH et activités calculées pour les espèces d'intérêt obtenues à l'équilibre thermodynamique lors des tests de dissolution de $Nd_{0,82}Ca_{0,1}U_{0,08}PO_4$ dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ et dans HCl 0,1 mol.L⁻¹.

	T (°C)	pH	Pe	(Nd ³⁺)	(Ca ²⁺)	(U ⁴⁺)	(H ₃ PO ₄)	(H ⁺)
HNO₃ 0,1 mol.L⁻¹	29	1,02	13,90	$7,1 \times 10^{-7}$	$2,2 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-30}$	$9,4 \times 10^{-6}$	$9,5 \times 10^{-2}$
	43	1,04	13,46	$5,9 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-7}$	$5,2 \times 10^{-30}$	$8,0 \times 10^{-6}$	$9,1 \times 10^{-2}$
	63	1,03	13,41	$9,2 \times 10^{-7}$	$2,7 \times 10^{-7}$	$5,1 \times 10^{-31}$	$1,5 \times 10^{-5}$	$9,1 \times 10^{-2}$
	90	1,04	13,14	$7,4 \times 10^{-7}$	$2,7 \times 10^{-7}$	$7,0 \times 10^{-31}$	$1,4 \times 10^{-5}$	$9,1 \times 10^{-2}$
HCl 0,1 mol.L⁻¹	29	1,02	10,44	$1,3 \times 10^{-7}$	$2,1 \times 10^{-8}$	$7,9 \times 10^{-27}$	$1,5 \times 10^{-6}$	$9,1 \times 10^{-2}$
	43	1,04	10,19	$2,0 \times 10^{-7}$	$4,6 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-26}$	$2,7 \times 10^{-6}$	$9,8 \times 10^{-2}$
	63	1,03	9,68	$5,8 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^{-7}$	$5,9 \times 10^{-27}$	$8,7 \times 10^{-6}$	$9,5 \times 10^{-2}$
	90	1,04	9,76	$6,7 \times 10^{-7}$	$2,9 \times 10^{-7}$	$1,4 \times 10^{-27}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$9,5 \times 10^{-2}$

A partir des équations (41), les valeurs des $\log (^*K_S^{\circ})$ ont été évaluées en utilisant les valeurs des activités des espèces à l'équilibre. Les valeurs de $\log (^*K_S^m)$ ont quant à elles été déterminées à l'aide de l'équation (42). Pour finir, les équations (43) et (44) ont permis d'aboutir aux constantes de solubilité standard $\log (K_{S,0}^{\circ})$ et $\log (K_{S,0}^m)$. Les valeurs obtenues pour ces quatre grandeurs thermodynamiques sont regroupées dans le Tableau 25. Les incertitudes relatives aux différents produits de solubilité, présentées dans le tableau ci-dessous, ont été calculées en supposant une erreur de 100 % sur la concentration de l' U^{4+} en

solution. En effet, cette concentration est totalement incertaine et peut varier du simple au double. Toutefois, comme la concentration de l' U^{4+} est toujours élevée à la puissance 0,8 dans les calculs des K_s , les produits de solubilité dépendent finalement très peu de cette valeur.

Tableau 25 : Produits de solubilité et constantes de solubilité standard calculées à l'équilibre thermodynamique lors des tests de dissolution de $Nd_{0,82}Ca_{0,1}U_{0,08}PO_4$ dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ et dans HCl 0,1 mol.L⁻¹ à différentes températures.

	T (°C)	Log ($*K_S^\circ$)	Log ($*K_S^m$)	Log ($K_{S,0}^\circ$)	Log ($K_{S,0}^m$)
HNO₃ 0,1 mol.L⁻¹	29	-10,1 ± 0,1	-9,4 ± 0,1	-31,8 ± 0,1	-31,1 ± 0,1
	43	-10,1 ± 0,1	-9,4 ± 0,1	-31,8 ± 0,1	-31,1 ± 0,1
	63	-9,8 ± 0,1	-9,0 ± 0,1	-31,5 ± 0,1	-30,7 ± 0,1
	90	-9,8 ± 0,1	-9,0 ± 0,1	-31,5 ± 0,1	-30,8 ± 0,1
HCl 0,1 mol.L⁻¹	29	-11,2 ± 0,1	-10,5 ± 0,1	-32,9 ± 0,1	-32,2 ± 0,1
	43	-10,8 ± 0,1	-10,1 ± 0,1	-32,5 ± 0,1	-31,8 ± 0,1
	63	-9,9 ± 0,1	-9,2 ± 0,1	-31,6 ± 0,1	-30,9 ± 0,1
	90	-9,7 ± 0,1	-8,9 ± 0,1	-31,4 ± 0,1	-30,6 ± 0,1

Les produits de solubilité standards obtenus pour la U-monazite-chéralite (Tableau 25) sont comparables à ceux obtenus par Qin [20] lors de la dissolution de $Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4$ dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ à 29 °C (Log ($K_{S,0}^\circ$) = - 31,3). En revanche, Gausse *et al.* [11] ont obtenu des valeurs de produits de solubilité standards plus faibles pour la dissolution de $NdPO_4$ dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ ($-24,1 \leq \text{Log} (K_{S,0}^\circ) \leq -26,5$; T = 29 – 90 °C).

Étant donné la quantité négligeable de U^{4+} en solution dans les conditions des tests de dissolution, il semble peu probable que la U-monazite-chéralite ou le U-rhabdophane contrôle la solubilité de l'uranium, à moins que celui-ci ne soit « protégé de l'oxydation » au sein de la phase monazite-chéralite.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que les valeurs des produits de solubilité calculées sont peu modifiées par la température. Ce résultat est relativement inattendu et pourrait également plaider en faveur de la dernière hypothèse formulée, à savoir la formation d'une couche passivante tel qu'un gel, par exemple.

C. Formation d'une couche passivante

La formation d'une couche passivante constitue la dernière hypothèse envisagée pour expliquer le ralentissement de la dissolution. Bien que sa mise en évidence soit complexe, les résultats obtenus lors de cette étude semblent converger vers une telle explication. En effet,

plusieurs recherches antérieures sur la lixiviation de phases phosphatées [41,45] ont rapporté l'apparition d'un gel phosphate à l'interface solide-solution. Nous avons mentionné que la formation d'une couche passivante induit un ralentissement de la vitesse de dissolution apparente du solide suite à la formation d'une barrière de diffusion au transport des espèces de la solution vers la surface et réciproquement. Pour évaluer cette hypothèse, l'évolution des pertes de masse a été tracée en fonction de la racine carrée du temps (Figure 54).

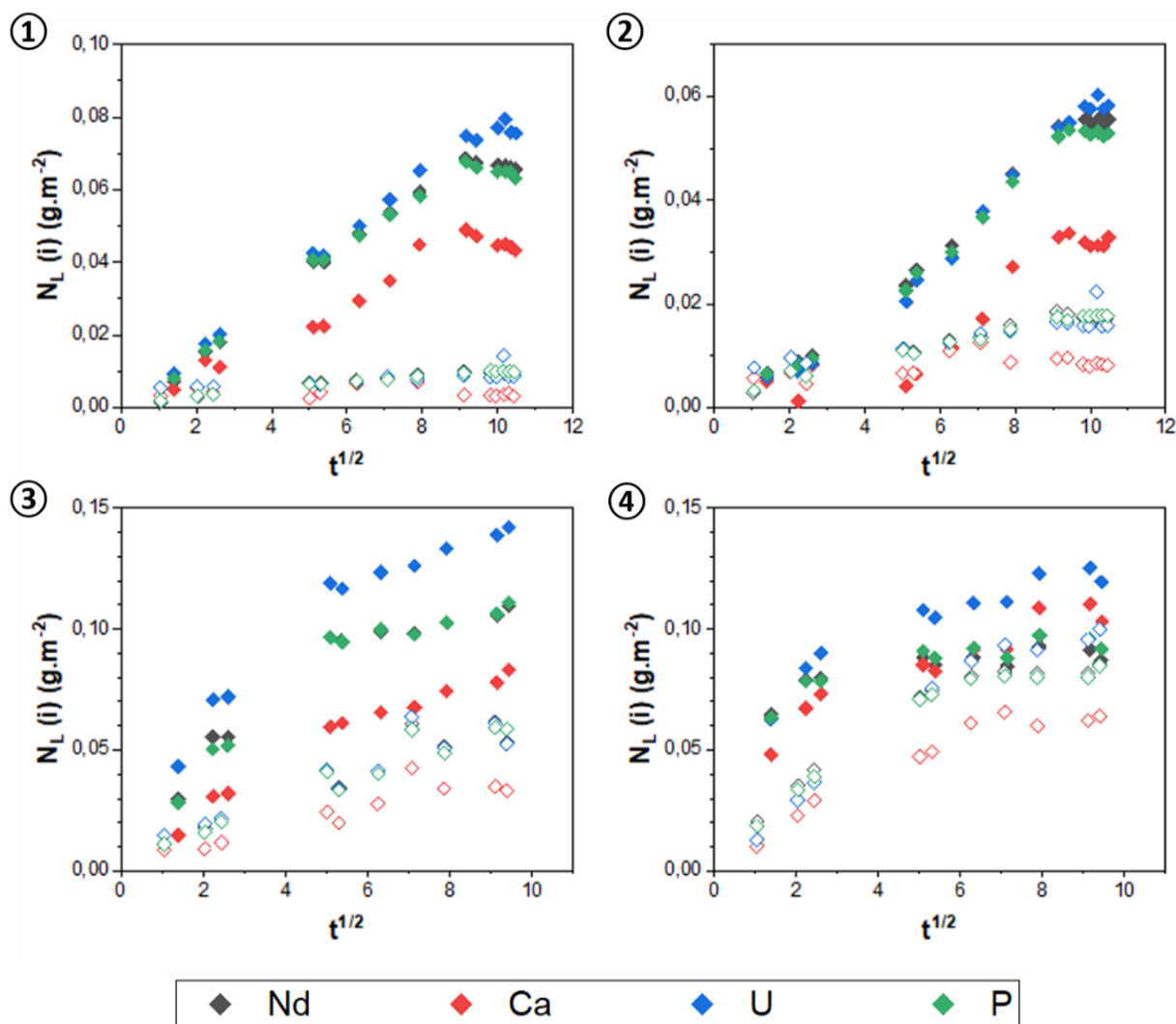


Figure 54 : Evolutions des pertes de masses normalisées $N_L(i)$ obtenues lors de la dissolution de $Nd_{0,82}Ca_{0,1}U_{0,08}PO_4$ à 29 °C (①), à 43 °C (②), à 63 °C (③) et à 90 °C (④) dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ (◆) et dans HCl 0,1 mol.L⁻¹ (◇) en fonction de la racine carrée du temps. Les valeurs de $N_L(Nd)$, de $N_L(Ca)$, de $N_L(U)$ et de $N_L(P)$ sont respectivement représentées par des losanges gris (◆), rouges (◇), bleus (◆) et verts (◆).

En comparant les figures représentant les pertes de masse normalisées en fonction du temps (Figure 39 et Figure 40) avec celles obtenues en fonction de la racine carrée du temps (Figure 54), plusieurs différences sont observables. A 29 °C (Figure 54-①), la partie cinétique est totalement linéaire lorsqu'elle est exprimée en fonction de la racine carrée du temps. En effet, son coefficient de régression linéaire est supérieur par comparaison avec une fonction

de la racine carrée du temps ($R^2 = 0,998$ contre $0,967$ dans HNO_3 et $R^2 = 0,990$ contre $0,923$ dans HCl). Cela signifie alors que ce sont des phénomènes de diffusion qui contrôlent la cinétique de dissolution à 29°C . En revanche, à 43°C (Figure 54-②), un profil de dissolution légèrement concave semble apparaître lors de la dissolution dans HNO_3 $0,1\text{ mol.L}^{-1}$. Alors que la courbe de dissolution obtenue dans HCl $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ révèle l'existence d'une évolution linéaire. La comparaison des coefficients de régression linéaire confirme cette observation, puisque dans l'acide nitrique celui obtenu en fonction du temps est supérieur à celui obtenu en fonction de la racine carrée du temps ($R^2 = 0,991$ contre $0,974$). A l'inverse il est inférieur pour la dissolution en milieu chlorhydrique ($R^2 = 0,922$ contre $0,976$). Il est alors possible que la température de 43°C soit la température de basculement d'un mécanisme de dissolution dit diffusif à un second mécanisme de dissolution plutôt gouverné par des phénomènes de surface.

Pour les températures de dissolution les plus élevées (63 et 90°C), aucune évolution linéaire n'est observée en fonction de la racine carrée du temps, ce qui exclut l'existence d'un régime diffusif, donc l'absence d'un gel ou d'une couche de passivation.

L'ensemble de ces phénomènes reste difficile à expliquer. Néanmoins, il est envisageable que cette couche passivante ou ce gel se forme à des températures basses, telles que 29 et 43°C . Avec l'augmentation de la température, ce gel pourrait évoluer vers des phases cristallisées plus denses, potentiellement moins recouvrantes et donc moins protectrices que le gel initial. En effet, Thomas *et al.* [45] ont observé des phénomènes similaires lors de leur étude sur la dissolution des phosphates diphosphates de thorium (PDT).

Toutefois, ce gel n'est pas totalement passivant, car en milieu nitrique, une petite quantité de monazite-chéralite est tout de même dissoute. En revanche, il semble se former sur le long terme, car quelle que soit la température, la vitesse de dissolution ralentit et semble même s'arrêter.

Bilan Chapitre 3

Au cours de ce chapitre, l'étude de la durabilité chimique des U-monazites-chéralites a été entreprise dans le but d'évaluer la capacité d'immobilisation des matériaux préparés en tant que matrices potentielles de confinement pour les actinides mineurs. Les solides utilisés dans cette étude ont été préparés en suivant le protocole décrit dans le chapitre 1. Deux types d'échantillons de monazites-chéralites ($\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$) ont été considérés selon que l'étape de conversion du rhabdophane ait été réalisée sous air ou sous atmosphère inerte. Quelle que soit l'atmosphère de conversion thermique utilisée, deux phases ont été identifiées :

- la phase U-monazite-chéralite et une (ou plusieurs) autre(s) phase(s) minoritaire(s) inconnue(s), mais soluble(s) pour les échantillons convertis sous air ;
- la phase U-monazite-chéralite et l'intermédiaire réactionnel $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$ pour les échantillons convertis sous atmosphère d'argon.

L'objectif principal de cette étude étant d'analyser le comportement à la dissolution de la phase U-monazite-chéralite, une attention particulière a été portée au solide converti sous air. En effet, bien que la phase secondaire présente soit inconnue, nous avons montré qu'elle était constituée de U(VI) et elle a pu être éliminée facilement après une simple étape de pré-lixiviation de l'échantillon.

La dissolution de la monazite-chéralite incorporant 8 %mass. d'uranium (composé converti sous air et pré-lixivié) a été étudiée dans deux milieux (HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ et HCl 0,1 mol.L⁻¹) et à différentes températures (29, 43, 63 et 90 °C). Pour toutes les conditions expérimentales considérées, l'apparition de deux régimes a été observée, le premier étant gouverné par la cinétique et le second étant contrôlé par la thermodynamique, à travers l'approche d'un état d'équilibre.

En ce qui concerne le régime cinétique, la dissolution s'est révélée congruente pour toutes les conditions examinées. En comparant les résultats obtenus par Gausse *et al.* [11] pour NdPO_4 , il est possible de constater que les vitesses de dissolution de la U-monazite-chéralite sont proches de celles de la monazite. En effet, ces dernières varient d'un facteur de 0,5 à 3 selon la température considérée. Pour la dissolution de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$ à 25 °C dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹, Qin *et al.* [20] ont relevé des vitesses de dissolution largement inférieures à celles obtenues pour la U-monazite-chéralite. Cette nette différence en terme de durabilité chimique est attribuée à la présence de thorium, élément insensible aux conditions rédox, contrairement à l'uranium tétravalent, aisément oxydable. Du Fou de Kerdaniel [10] a également rapporté un net ralentissement des vitesses de dissolution dès l'incorporation de thorium au sein des échantillons de monazite.

Concernant l'influence du milieu de dissolution sur la durabilité chimique des échantillons de $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$, une différence a été observée entre les solides dissous

dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ et ceux dissous dans HCl 0,1 mol.L⁻¹. Toutefois, malgré cette différence, les vitesses de dissolution obtenues dans les deux milieux s'avèrent tellement faibles que l'influence du milieu ne semble pas avoir de réel impact sur les vitesses de dissolution. L'effet de la température sur les vitesses de dissolution a également été examiné. Les résultats suggèrent la possibilité de plusieurs mécanismes régissant la dissolution. Le premier de ces mécanismes, survenant entre 29 et 43 °C, serait alors principalement gouverné par des phénomènes de transport, ce qui pourrait expliquer la rupture de pente observée à 43 °C. Dans cette perspective, les énergies d'activation apparentes pour chaque milieu de dissolution seraient alors déterminées entre 43 et 90 °C. Dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹, l'énergie d'activation a été évaluée à 40 ± 7 kJ.mol⁻¹, tandis qu'elle atteint 79 ± 10 kJ.mol⁻¹ dans HCl 0,1 mol.L⁻¹. Ces valeurs suggèrent que la réaction de dissolution des solutions solides $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$ pourrait ensuite être contrôlée par des réactions de surface. Les données rapportées dans la littérature pour d'autres échantillons de monazites et monazite-chéralite [9,11,12,20,37], indiquent également que ce sont des phénomènes de surface qui contrôlent la dissolution.

Les courbes de dissolution de $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$ révèlent l'existence rapide d'un plateau pouvant s'apparenter à l'établissement d'un équilibre thermodynamique. Plusieurs hypothèses ont été formulées pour expliquer un tel ralentissement. La première hypothèse suggère que la solubilité de la U-monazite-chéralite est contrôlée par la précipitation d'une phase secondaire. Cependant, la caractérisation des résidus de dissolution ne semble pas confirmer une telle hypothèse, puisqu'aucune phase secondaire (de morphologie ou structure différente de la monazite-chéralite initiale), n'a pu être mise en évidence. De plus, les calculs des indices de saturation réalisés à l'aide du logiciel PHREEQC [30] ont confirmé l'absence de conditions de saturation pour l'ensemble des phases répertoriées dans la base de données. La deuxième hypothèse envisage que la U-monazite-chéralite (ou le U-rhabdophane) contrôle elle-même la solubilité des ions en solution. Cependant, compte tenu de la très faible proportion d' U^{4+} présente à l'équilibre, cette proposition paraît peu probable. Toutefois, il est envisageable que la précipitation de la U-monazite-chéralite entraîne une consommation d' U(IV) , perturbant ainsi l'équilibre entre l' U(VI) et l' U(IV) , ce qui pourrait conduire à la réduction de l' U(VI) en solution afin de régénérer l' U(IV) . Enfin, la dernière hypothèse suggère l'existence d'un ralentissement des vitesses de dissolution en raison de la formation d'une couche passivante à l'interface solide/solution. Malgré l'absence de preuves claires à ce jour, la formation d'un gel semble être l'hypothèse la plus probable, comme cela a déjà été mentionné pour d'autres phases phosphatées envisagées pour le confinement spécifique des actinides [41,45–46].

Les premiers résultats des expériences de dissolution menées sur les composés convertis sous atmosphère d'argon ont montré que la présence de la phase secondaire $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$ dans les échantillons n'est pas rédhibitoire pour l'utilisation de la U-monazite-chéralite comme matrice de confinement des actinides. En effet, dans une solution de HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ à 29 °C, la vitesse de dissolution du néodyme est de $18,4 \times 10^{-4}$ g.m⁻².j⁻¹. Cette vitesse de dissolution n'est

pas significativement différente de celle obtenue pour la U-monazite-chérolite convertie sous air. Il apparaît donc très intéressant de poursuivre cette étude.

Références du chapitre 3

- [1] T. Cordara, Effet de la présence de produits de fission sur les mécanismes de dissolution de composés modèles à base de dioxyde d'uranium, Thèse de l'Université de Montpellier, 2017.
- [2] N. Dacheux, N. Clavier, J. Ritt, Behavior of thorium–uranium (IV) phosphate–diphosphate sintered samples during leaching tests Part I – Kinetic study, *Journal of Nuclear Materials*, 349 (2006) 291–303.
- [3] N. Dacheux, E. Du Fou de Kerdaniel, N. Clavier, R. Podor, J. Aupiais, S. Szenknect, Kinetics of dissolution of thorium and uranium doped britholite ceramics, *Journal of Nuclear Materials*, 404 (2010) 33–43.
- [4] A.C. Lasaga, R.J. Kirkpatrick, Kinetics of geochemical processes, Mineralogical society of America, Washington, 1981.
- [5] C. Guy, F. Audubert, J. E. Lartigue, C. Latrille, T. Advocat, C. Fillet, New conditionings for separated long-lived radionuclides, *Comptes Rendus Physique*, 3 (2002) 827–837.
- [6] N. Dacheux, N. Clavier, A. C. Robisson, O. Terra, F. Audubert, J. É. Lartigue, C. Guy, Immobilisation of actinides in phosphate matrices, *Comptes Rendus Chimie*, 7 (2004) 1141–1152.
- [7] P. Novotny, O. Sohnel, Densities of binary aqueous solutions of 306 inorganic substances, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 33 (1988) 49–55.
- [8] A report of IUPAC commission 12 on thermodynamics notation for states and processes, significance of the word “standard” in chemical thermodynamics, and remarks on commonly tabulated forms of thermodynamic functions, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 14 (1982) 805–815.
- [9] E. H. Oelkers, F. Poitrasson, An experimental study of the dissolution stoichiometry and rates of a natural monazite as a function of temperature from 50 to 230 °C and pH from 1.5 to 10, *Chemical Geology*, (2002).
- [10] E. Du Fou de Kerdaniel, Etude de la dissolution de britholites et de solutions solides monazite / brabantite dopées avec des actinides, Thèse de l'Université Paris XI, 2007.
- [11] C. Gausse, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, S. Neumeier, N. Dacheux, Dissolution kinetics of monazite $LnPO_4$ ($Ln = La$ to Gd): A multiparametric study, *Applied Geochemistry*, 93 (2018) 81–93.
- [12] O. Terra, N. Clavier, N. Dacheux, R. Podor, Preparation and characterization of lanthanum–gadolinium monazites as ceramics for radioactive waste storage, *New Journal of Chemistry*, 27 (2003) 957–967.
- [13] J. Ma, Y. Teng, Y. Huang, L. Wu, K. Zhang, X. Zhao, Effects of sintering process, pH and temperature on chemical durability of $Ce_{0.5}Pr_{0.5}PO_4$ ceramics, *Journal of Nuclear Materials*, 465 (2015) 550–555.
- [14] J. Ma, Y. Teng, L. Wu, K. Zhang, Y. Huang, X. Zhao, G. Wang, Effect of sintering technique on mechanical property and chemical durability of $Ce_{0.5}Pr_{0.5}PO_4$ ceramics, *Ceramics International*, 41 (2015) 14597–14603.
- [15] X. Zhao, Y. Teng, L. Wu, Y. Huang, J. Ma, G. Wang, Chemical durability and leaching mechanism of $Ce_{0.5}Eu_{0.5}PO_4$ ceramics: Effects of temperature and pH values, *Journal of Nuclear Materials*, 466 (2015) 187–193.
- [16] X. Zhao, Y. Teng, H. Yang, Y. Huang, J. Ma, Comparison of microstructure and chemical durability of $Ce_{0.9}Gd_{0.1}PO_4$ ceramics prepared by hot-press and pressureless sintering, *Ceramics International*, 41 (2015) 11062–11068.
- [17] Y. Teng, X. Wang, Y. Huang, L. Wu, P. Zeng, Hot-pressure sintering, microstructure and chemical durability of $Ce_{0.5}Eu_{0.5}PO_4$ monazite ceramics, *Ceramics International*, 41 (2015) 10057–10062.
- [18] Y. Teng, P. Zeng, Y. Huang, L. Wu, X. Wang, Hot-pressing of monazite $Ce_{0.5}Pr_{0.5}PO_4$ ceramic and its chemical durability, *Journal of Nuclear Materials*, 465 (2015) 482–487.
- [19] E. Veilly, E. Du Fou de Kerdaniel, J. Roques, N. Dacheux, N. Clavier, Comparative Behavior of Britholites and Monazite/Brabantite Solid Solutions during Leaching Tests: A Combined Experimental and DFT Approach, *Inorganic Chemistry*, 47 (2008) 10971–10979.
- [20] D. Qin, Incorporation d'actinides tétravalents dans des structures de type monazite : synthèse, frittage et comportement à long terme, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 2020.

- [21] G. R. Lumpkin, T. Geisler-Wierwille, Minerals and Natural Analogues, Comprehensive Nuclear Materials, Elsevier, (2012), 563–600.
- [22] W. Lutze, R. C. Ewing, Radioactive waste forms for the future, in: L. A. Boatner, B. C. Sales, Radioactive Waste Forms for the Future, North-Holland ; Sole distributors for the USA and Canada, Elsevier Science Pub. Co, Amsterdam ; New York : New York, N.Y., U.S.A, 1988.
- [23] N. Dacheux, N. Clavier, R. Podor, Versatile Monazite: Resolving geological records and solving challenges in materials science: Monazite as a promising long-term radioactive waste matrix: Benefits of high-structural flexibility and chemical durability, American Mineralogist, 98 (2013) 833–847.
- [24] F. Delage, J. L. Dussossoy, R7T7 Glass Initial Dissolution Rate Measurements Using a High-Temperature Soxhlet Device, MRS Proceedings, 212 (1990) 41.
- [25] J. L. Paquette, A. Nédélec, B. Moine, M. Rakotondrazafy, U-Pb, Single Zircon Pb-Evaporation, and Sm-Nd Isotopic Study of a Granulite Domain in SE Madagascar, The Journal of Geology, 102 (1994) 523–538.
- [26] D. Qin, C. Gausse, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, N. Dacheux, Solubility product of the thorium phosphate hydrogen-phosphate hydrate ($\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, TPHPH), The Journal of Chemical Thermodynamics, 114 (2017) 151–164.
- [27] R. G. Jonasson, G. M. Bancroft, H. W. Nesbitt, Solubilities of some hydrous REE phosphates with implications for diagenesis and sea water concentrations, Geochimica et Cosmochimica Acta, 49 (1985) 2133–2139.
- [28] B. Sitaud, P. L. Solari, S. Schlutig, I. Llorens, H. Hermange, Characterization of radioactive materials using the MARS beamline at the synchrotron SOLEIL, Journal of Nuclear Materials, 425 (2012) 238–243.
- [29] C. Frontera, J. Rodríguez-Carvajal, FullProf as a new tool for flipping ratio analysis, Physica B: Condensed Matter, 335 (2003) 219–222.
- [30] L. Toran, D. Grandstaff, PHREEQC and PHREEQCI: Geochemical Modeling with an Interactive Interface, (2002).
- [31] E. Giffaut, M. Grivé, P. Blanc, P. Vieillard, E. Colàs, H. Gailhanou, S. Gaboreau, N. Marty, B. Madé, L. Duro, Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie, Applied Geochemistry, 49 (2014) 225–236.
- [32] F. J. Mompeán, H. Wanner, The OECD Nuclear Energy Agency Thermochemical Database Project, Radiochimica Acta, 91 (2003) 617–622.
- [33] T. J. Wolery, EQ3/6, a software package for geochemical modeling of aqueous systems: Package overview and installation guide (Version 70), 1992.
- [34] D. Gorman-Lewis, T. Shvareva, K. A. Kubatko, P. C. Burns, D. M. Wellman, B. McNamara, J. E. S. Szymanowski, A. Navrotsky, J. B. Fein, Thermodynamic Properties of Autunite, Uranyl Hydrogen Phosphate, and Uranyl Orthophosphate from Solubility and Calorimetric Measurements, Environmental Science & Technology, 43 (2009) 7416–7422.
- [35] L. Van Haverbeke, R. Vochten, K. Van Springel, Solubility and spectrochemical characteristics of synthetic chernikovite and meta-ankoleite, Mineralogical Magazine, 60 (1996) 759–766.
- [36] L. R. Blackburn, R. Crawford, S. A. Walling, L. J. Gardner, M. R. Cole, S. K. Sun, C. Gausse, A. R. Mason, M. C. Stennett, E. R. Maddrell, N. C. Hyatt, C. L. Corkhill, Influence of accessory phases and surrogate type on accelerated leaching of zirconolite wasteforms, Npj Materials Degradation, 5 (2021) 24.
- [37] Y. Arinicheva, C. Gausse, S. Neumeier, F. Brandt, K. Rozov, S. Szenknect, N. Dacheux, D. Bosbach, G. Deissmann, Influence of temperature on the dissolution kinetics of synthetic LaPO_4 -monazite in acidic media between 50 and 130 °C, Journal of Nuclear Materials, 509 (2018) 488–495.
- [38] S. T. Tso, J. A. Pask, Reaction of Glasses with Hydrofluoric Acid Solution, Journal of the American Ceramic Society, 65 (1982) 360–362.
- [39] D. Langmuir, Aqueous environmental geochemistry, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 1997.
- [40] Y. Deng, Effect of pH on the Reductive Dissolution Rates of Iron(III) Hydroxide by Ascorbate, Langmuir, 13 (1997) 1835–1839.

- [41] N. Clavier, Elaboration de phosphate-diphosphate de thorium et d'uranium (beta-PDTU) et de matériaux composites beta-PDTU/monazite à partir de précurseurs cristallisés. Etudes du frittage et de la durabilité chimique, Thèse de l'Université Paris XI, 2005.
- [42] A. Shelyug, A. Mesbah, S. Szenknect, N. Clavier, N. Dacheux, A. Navrotsky, Thermodynamics and Stability of Rhabdophanes, Hydrated Rare Earth Phosphates $\text{REPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, *Frontiers in Chemistry*, 6 (2018) 604.
- [43] R. Guillaumont, Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium, OECD Nuclear Energy Agency, Data Bank, 2003.
- [44] OECD, Nuclear Energy Agency, Chemical Thermodynamics of Thorium, OECD, 2008.
- [45] A.C. Thomas, N. Dacheux, P. Le Coustumer, V. Brandel, M. Genet, Kinetic and thermodynamic study of the thorium phosphate–diphosphate dissolution, *Journal of Nuclear Materials*, 281 (2000) 91–105.
- [46] A.C. Thomas, N. Dacheux, P. Le Coustumer, V. Brandel, M. Genet, Kinetic and thermodynamic studies of the dissolution of thorium–uranium (IV) phosphate–diphosphate solid solutions, *Journal of Nuclear Materials*, 295 (2001) 249–264.

CHAPITRE 4 :

INCORPORATION SIMULTANEE DE Th ET D'U(IV)

DANS LA MONAZITE-CHERALITE

Introduction

Dans les précédents chapitres, une étude complète relative à l'incorporation de l'uranium dans des solutions solides monazite-chérolite a été réalisée (préparation des solutions solides, aptitude au frittage, durabilité chimique). L'objectif de cette étude était d'évaluer le comportement à long terme des U-monazites-chérolites en tant que matrices potentielles pour le conditionnement des actinides mineurs. Les résultats obtenus à l'issue des tests de lixiviation ont démontré des vitesses de dissolution proches de celles obtenues par Gausse [1] pour NdPO_4 . En revanche, les vitesses de dissolution obtenues par Qin [2] pour la Th-monazite-chérolite $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$ sont nettement inférieures.

En effet, les phases incorporant du thorium sont connues pour être réfractaires à la dissolution. En effet, les études portant sur le développement de nouveaux matériaux pour le confinement de radionucléides à longue durée de vie se sont largement intéressées au thorium. Son degré d'oxydation unique le rend insensible aux réactions d'oxydoréduction pouvant siéger aux interfaces solide/solution. De plus, lors des expériences de dissolution des composés contenant du thorium, la précipitation rapide d'une phase néoformée à la surface des échantillons a souvent été observée, le PHPTH ($\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)$), phase très peu soluble. Ainsi, la présence de cet élément pourrait expliquer les différences observées sur les vitesses de dissolution des monazites-chérolites.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons fait le choix d'étudier l'impact de l'incorporation simultanée de thorium et d'uranium dans un composé à structure monazitique afin d'analyser un éventuel effet du thorium sur le relâchement de l'uranium lors des expériences de lixiviation.

Comme dans le cas des composés incorporant uniquement de l'uranium, la première partie de ce chapitre est consacrée à la préparation puis à la caractérisation des précurseurs rhabdophanes incorporant à la fois l'uranium et le thorium. Dans la deuxième partie, l'étude de la conversion thermique des U-Th-rhabdophanes en U-Th-monazites-chérolites est développée. La troisième partie porte sur l'aptitude au frittage des U-Th-monazites-chérolites. Enfin, des tests de lixiviation réalisés sur ces solides sont présentés dans la quatrième et dernière partie de ce chapitre.

I. Préparation et caractérisation des rhabdophanes

A. Synthèse des précurseurs U-Th-rhabdophane

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, le protocole de préparation des U-rhabdophanes par voie hydrothermale a été décrit. Afin d'obtenir des rhabdophanes incorporant à la fois de l'uranium et du thorium (de formule $\text{Nd}_{1-x-y-z}\text{Ca}_x\text{U}_y\text{Th}_z\text{PO}_4, n\text{H}_2\text{O}$), ce protocole a donc été utilisé. La teneur en actinides incorporés au sein des précurseurs a été fixée à 10 %mol. Ainsi, la formule chimique des U-Th-rhabdophanes peut être définie par $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1-y}\text{Th}_y\text{PO}_4, n\text{H}_2\text{O}$. Au cours de cette étude, différentes compositions ont été préparées (avec $y = 0,025$; $0,05$ et $0,075$), ainsi que le Th-rhabdophane ($y = 0,1$). Les différents acides et réactifs utilisés pour la préparation des U-Th-rhabdophanes sont listés ci-dessous :

- H_3PO_4 (réactif ACS grade 85 %mass - Sigma Aldrich) ;
- HCl (réactif ACS grade 37 % - Carlo Erba) ;
- $\text{NdCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CaCl}_2, n\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), préalablement dissous dans HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ afin d'obtenir une concentration en cations comprise entre 1 et $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$;
- Solution d'uranium (IV) obtenue en dissolvant des copeaux d'uranium métallique dans de l'acide chlorhydrique 6 mol.L^{-1} [66]. Dans ce milieu chlorhydrique très acide et concentré en ions chlorure, l'uranium tétravalent est stabilisé sous la forme UCl_6^{2-} . La concentration en uranium (IV) dans cette solution, déterminée par ICP-OES, est voisine de $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Solution de thorium obtenue par dénitratation d'une poudre commerciale de nitrate de thorium hydraté ($\text{Th}(\text{NO}_3)_4, n\text{H}_2\text{O}$ - Sigma Aldrich, 99 %). Dans ce processus, la poudre est dissoute dans une solution d'acide chlorhydrique à 4 mol.L^{-1} et portée à ébullition sur un bain de sable. Au contact des ions chlorure, les ions nitrate se transforment en oxydes d'azote NO_x (vapeurs nitreuses), libérées progressivement pendant l'ébullition. Le précipité obtenu est ensuite dissous à nouveau dans une solution de HCl 4 mol.L^{-1} . Cette opération est répétée plusieurs fois jusqu'à ce que la totalité des ions nitrate soient éliminés. Dans ce milieu chlorhydrique très acide et concentré en ions chlorure, le thorium est stabilisé sous la forme ThCl_6^{2-} . La concentration en thorium dans cette solution, déterminée par ICP-OES, est généralement comprise entre $0,5$ et $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$.

Comme cela a déjà été signalé, la méthode de synthèse consiste à mélanger les volumes appropriés de chaque solution de cation dans un bécher sous agitation magnétique, afin d'obtenir un mélange homogène avec les proportions stœchiométriques attendues en Nd, Ca, U et Th dans la phase solide. Comme pour la préparation des U-rhabdophanes, un excès de calcium est introduit. Dans le premier chapitre, le rapport Ca / U a été établi à 100 fois la fraction molaire d'uranium visée. Etant donné que la proportion d'actinides incorporés dans

les U-Th-rhabdophanes a été fixée à 10 %mol., le rapport Ca / An utilisé reste constant ($\text{Ca} / \text{An} = 10 / 1$). Une fois les cations mélangés, une solution de H_3PO_4 5 mol.L⁻¹ est ajoutée goutte à goutte avec un excès de 3 %mol par rapport à la quantité de cations (Nd, Ca, U et Th). Le mélange est agité pendant 15 minutes avant d'être introduit dans une enceinte hydrothermale. Pour maintenir une pression autogène identique lors de toutes les synthèses, de l'eau distillée a été ajoutée pour obtenir un volume final de solution de 25 mL, assurant un volume mort constant de 20 mL. L'autoclave est ensuite fermé puis placé dans une étuve à 110 °C pendant quatre jours. Le précipité obtenu est ensuite soumis à plusieurs étapes de lavage/centrifugation successives (2 fois à l'eau et 1 fois avec de l'éthanol). Il est finalement séché pendant une nuit dans une étuve à 90 °C.

B. Caractérisation des poudres obtenues lors de la synthèse des précurseurs incorporant de l'uranium et du thorium

a. Détermination de la composition moyenne

Pour évaluer la composition chimique réelle des différents solides préparés, environ 20 mg de chaque échantillon ont été dissous dans de l'eau régale fraîche. Après dissolution totale, et après dilution dans une solution d'acide nitrique 0,2 mol.L⁻¹, des aliquotes ont été analysés par ICP-OES. Le Tableau 26 regroupe les différents rapports élément/cations obtenus à partir des concentrations élémentaires mesurées.

Tableau 26 : Composition chimique d'échantillons de type U-Th-rhabdophane de formule $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1-y}\text{Th}_y\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, synthétisés par voie hydrothermale à 110°C pendant 4 jours.

	Nd	Ca	U	Th	P
	Nd + Ca + U + Th	Ca + Nd + U + Th	Ca + Nd + U + Th	Ca + Nd + U + Th	Ca + Nd + U + Th
y	0,8	0,1	0,1 - y	y	1,00
0	0,82 ± 0,04	0,085 ± 0,004	0,099 ± 0,005	0	1,12 ± 0,06
0,025	0,83 ± 0,04	0,081 ± 0,004	0,066 ± 0,003	0,024 ± 0,001	1,12 ± 0,06
0,05	0,84 ± 0,04	0,075 ± 0,004	0,036 ± 0,002	0,051 ± 0,003	1,13 ± 0,06
0,075	0,83 ± 0,04	0,077 ± 0,004	0,019 ± 0,001	0,077 ± 0,005	1,13 ± 0,06
0,1	0,81 ± 0,04	0,085 ± 0,004	0	0,104 ± 0,005	1,15 ± 0,06

Les analyses des U-Th-rhabdophanes préparés par voie hydrothermale ont révélé des variations par rapport à leur composition prévue. Le rapport P / M demeure constant pour toutes les valeurs considérées de y ($0 \leq y \leq 0,1$), mais toujours légèrement supérieur à la valeur attendue. Les résultats, présentés dans le Tableau 26, montrent ainsi une légère déviation par

rapport au mécanisme de substitution proposé (substitution de 2 ions Nd^{3+} par un ion Ca^{2+} et un ion An^{4+}). Il convient de rappeler que lors de la préparation des U-rhabdophanes, une tendance similaire a été observée (Tableau 2). Malgré des fractions molaires de néodyme et de thorium proches des valeurs attendues, les teneurs en calcium et en uranium sont systématiquement inférieures aux valeurs ciblées. Malgré l'excès de calcium introduit lors de la préparation des précurseurs rhabdophanes, un défaut de calcium dans le solide a déjà été mis en avant lors de la synthèse des U-rhabdophanes. En revanche, pour l'uranium, ce défaut n'avait pas été constaté. L'une des hypothèses susceptibles d'expliquer ce léger déficit en uranium serait son oxydation partielle au cours du traitement hydrothermal. Dans ce cas, l'uranium (VI) ainsi formé serait alors éliminé au cours de l'étape de lavage.

b. Analyse structurale par DRX

Pour vérifier que les composés préparés par voie hydrothermale adoptent effectivement une structure de type rhabdophane, des analyses par DRX sur poudre ont été entreprises. Les diffractogrammes RX des échantillons préparés sont présentés sur la Figure 55 et comparés au diagramme de référence du rhabdophane [3].

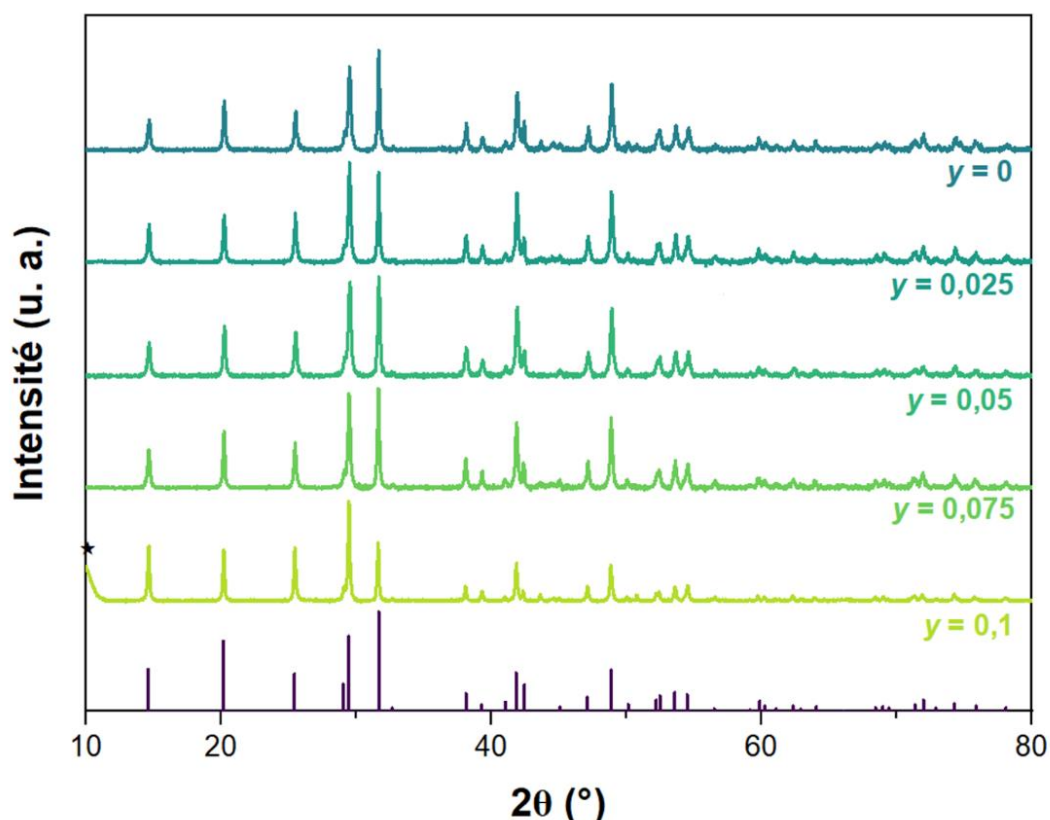


Figure 55 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre obtenus pour les précurseurs de U-Th-rhabdophane de formule $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1-y}\text{Th}_y\text{PO}_4, n\text{H}_2\text{O}$, synthétisés par voie hydrothermale. Les pics associés au rhabdophane $\text{SmPO}_4, 0,667 \text{H}_2\text{O}$ [3] sont représentés par les barres verticales noires.

L'analyse des diffractogrammes présentés sur la Figure 55 confirme que les échantillons préparés sont tous monophasés, présentant la structure rhabdophane. L'ensemble des diffractogrammes présentés sur cette figure ont été affinés par la méthode de Rietveld afin de déterminer les différents paramètres de maille (Tableau 27). Les rayons ioniques moyens ($\bar{r}$) ont été calculés à l'aide des rayons ioniques effectifs reportés par Shannon [4], en coordinance (IX), selon l'équation (46).

$$\bar{r} = 0,8 \times r_{Nd^{3+}}^{(IX)} + 0,1 \times r_{Ca^{2+}}^{(IX)} + (0,1 - y) \times r_{U^{4+}}^{(IX)} + y \times r_{Th^{4+}}^{(IX)} \quad (46)$$

$$\Leftrightarrow \bar{r} = 0,8 \times 1,163 + 0,1 \times 1,18 + (0,1 - y) \times 1,05 + y \times 1,09$$

Tableau 27 : Paramètres de maille extraits du fichier .cif après affinement par la méthode Rietveld de la structure des échantillons U-Th-rhabdophanes de formule $Nd_{0,8}Ca_{0,1}U_{0,1-y}Th_yPO_4, nH_2O$.

y	$\bar{r}$ ionique (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	v (Å ³)
0	1,153	28,3192(1)	6,9979(1)	12,1210(1)	115,40(1)	2169,87(1)
0,025	1,154	28,3501(1)	7,0069(1)	12,1349(1)	115,35(1)	2178,53(1)
0,05	1,155	28,3444(1)	7,0054(1)	12,1344(1)	115,37(1)	2177,09(1)
0,075	1,156	28,3642(1)	7,0120(1)	12,1427(1)	115,36(1)	2182,31(1)
0,1	1,157	28,27874(1)	6,9942(1)	12,1139(1)	115,48(1)	2162,91(1)

Comme le suggère la variation du volume de maille obtenue après affinement de Rietveld, l'incorporation de deux actinides présentant des rayons ioniques différents (uranium et thorium) entraîne une distorsion de la structure cristalline conduisant ainsi à une augmentation du volume de maille ($y = 0,025$; $0,05$ et $0,075$). En revanche, lorsque seulement l'un de ces actinides est incorporé ($y = 0$ et $0,1$), les contraintes internes sont moindres, ce qui entraîne une diminution des volumes de maille.

c. Observations morphologiques par MEB

Les micrographies obtenues par MEB des U-Th-rhabdophanes précédemment synthétisés ($Nd_{0,8}Ca_{0,1}U_{0,1-y}Th_yPO_4, nH_2O$) sont présentées dans la Figure 56. Quelles que soient les teneurs en uranium et thorium incorporées au sein du rhabdophane (*i.e.* $0 \leq y \leq 0,1$), une morphologie sous forme d'aiguilles a été observée. En effet, aucune des images enregistrées n'a montré de changement morphologique, malgré l'augmentation de la teneur en thorium et la diminution de la teneur en uranium. Ce constat renforce également la conclusion formulée à l'issue de la préparation des U-rhabdophanes, soulignant qu'il n'y avait aucun effet de la composition sur la morphologie des rhabdophanes obtenus.

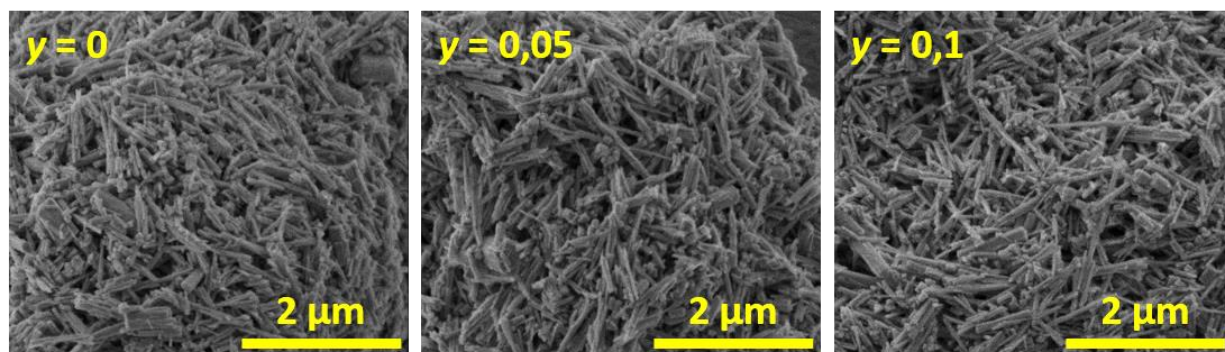


Figure 56 : Micrographies réalisées par MEB (en mode SE), des précurseurs U-Th-rhabdophane de formule $Nd_{0,8}Ca_{0,1}U_{0,1-y}Th_yPO_4 \cdot nH_2O$, synthétisés par voie hydrothermale.

II. Conversion thermique des U-Th-rhabdophanes en U-Th-monazites-chéralites

Dans la partie précédente, la préparation des précurseurs rhabdophane incorporant à la fois de l'uranium et du thorium a été réalisée en suivant le protocole de synthèse défini dans le chapitre 1 pour les U-rhabdophanes. L'étape de conversion thermique des U-Th-rhabdophanes en U-Th-monazites-chéralites a été également étudiée, afin de vérifier que les conditions expérimentales de conversion définies pour les composés incorporant uniquement de l'uranium pouvaient être appliquées à ces nouveaux composés mixtes.

A. Détermination des températures de déshydratation et de changement de phase

Des analyses thermogravimétriques ont été menées sous atmosphère oxydante pour suivre le processus de déshydratation et de conversion des U-Th-rhabdophanes en U-Th-monazites-chéralites. La Figure 57 présente les courbes thermogravimétriques et thermodifférentielles (ATG/ATD) obtenues pour le rhabdophane $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4, n\text{H}_2\text{O}$. Les résultats obtenus pour les autres compositions ($y = 0,1$; $0,025$; $0,075$ et $0,1$) sont fournis en Annexe D.

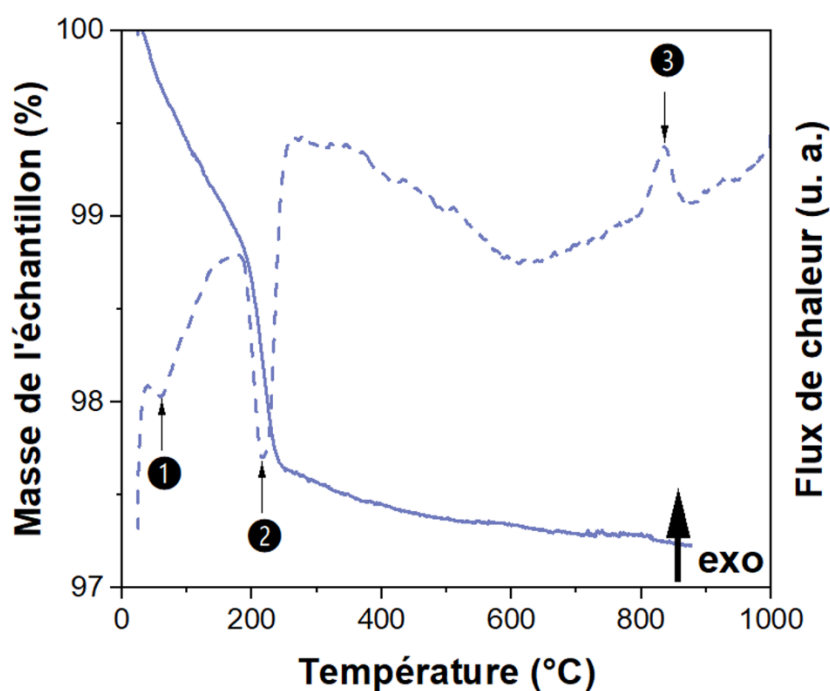


Figure 57 : Courbes d'ATG/ATD enregistrées lors de la conversion du rhabdophane $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4, n\text{H}_2\text{O}$ effectuée sous air.

Selon la Figure 57, il semble que les processus de déshydratation et de conversion des U-Th-rhabdophanes en U-Th-monazites-chérolites suivent une tendance similaire à ceux présentés pour les U-rhabdophanes (Figure 8 du chapitre 1). Néanmoins, bien que la déshydratation de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4, n\text{H}_2\text{O}$ conduisant au rhabdophane anhydre se déroule en deux étapes (❶ et ❷), comme cela a pu être observé pour les U-rhabdophanes, des légères différences ont pu être observées.

Dans le chapitre 1, le nombre de molécule d'eau par unité formulaire pour les U-rhabdophanes était compris entre 0,64 et 0,79. Ce résultat était en bon accord avec les valeurs reportées par Mesbah *et al.* [3] pour $\text{SmPO}_4, 0,667 \text{ H}_2\text{O}$. En revanche, les valeurs obtenues pour les U-Th-rhabdophanes sont comprises entre 0,36 et 0,79 (Tableau 28).

Tableau 28 : Températures de déshydratation et de transition obtenues à partir d'expériences ATD/ATG pour des solutions solides de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1-y}\text{Th}_y\text{PO}_4, n\text{H}_2\text{O}$ chauffées sous air.

y	Température de déshydratation totale (°C)	Température de conversion (°C)	H ₂ O par unité formulaire (quantité totale)
0	213 ± 5	828 ± 5	0,72 ± 0,05
0,025	212 ± 5	824 ± 5	0,79 ± 0,05
0,05	216 ± 5	837 ± 5	0,38 ± 0,05
0,075	204 ± 5	846 ± 5	0,41 ± 0,05
0,1	210 ± 5	854 ± 5	0,36 ± 0,05

Pour les composés n'incorporant pas (ou peu) de thorium ($y = 0$ et 0,025), le nombre de molécules d'eau par unité formulaire est compris entre 0,7 et 0,8. En revanche, pour les composés incorporant au moins 5 %mol. de thorium ($y = 0,05$; 0,075 et 0,1), ce nombre est d'environ 0,4. Ces valeurs semblent relativement faibles et à l'extérieur de la plage généralement observée pour les Th-rhabdophanes ou pour $\text{LnPO}_4, n\text{H}_2\text{O}$ [1,3,5]. En examinant les travaux de Qin *et al.* [5], le nombre de molécules d'eau obtenu pour $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4, n\text{H}_2\text{O}$ est d'environ 0,8, ce qui correspond à une valeur 2 fois plus élevée que la valeur obtenue pour le même composé lors de cette étude.

La température de transition de phase du U-Th-rhabdophane en monazite-chérolite a été déterminée au maximum du pic exothermique (❸). Pour l'ensemble des U-Th-rhabdophanes étudiés, celle-ci se situe entre 824 et 854 °C (Tableau 28). Ces résultats soulignent également une variation de la température de conversion en fonction de l'augmentation de la fraction molaire en thorium (Figure 58). En effet, comme mentionné précédemment dans ce manuscrit, notamment lors de l'étude de la capacité de frittage des U-monazites-chérolites, les composés incorporant du thorium présentent des températures de conversion thermique et de frittage supérieures à celles des solides incorporant de l'uranium.

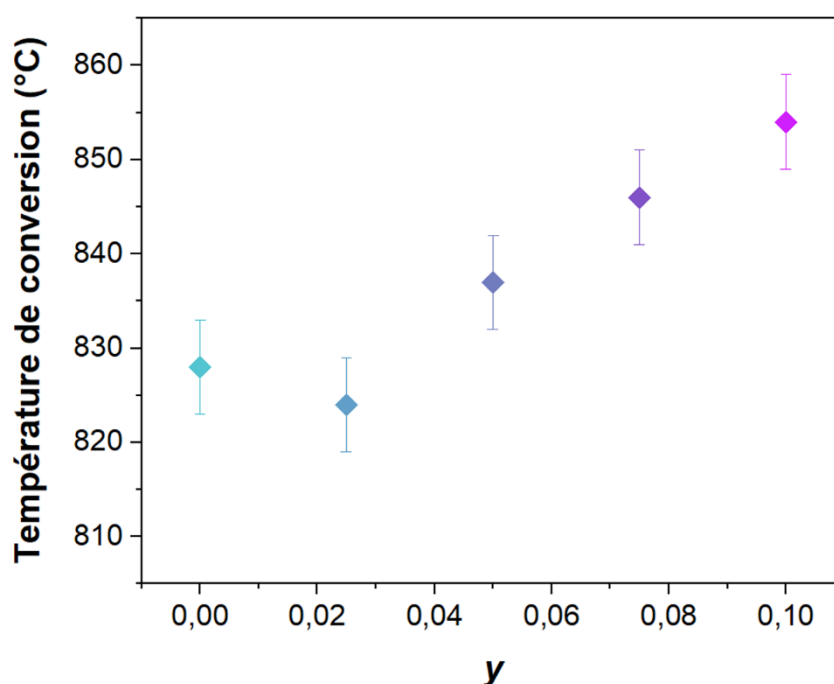


Figure 58 : Variation de la température de transition de phase des rhabdophanes de formule $Nd_{0,8}Ca_{0,1}U_{0,1-y}Th_yPO_4, nH_2O$ en monazite-chérolite en fonction de la fraction molaire en Th.

B. Etude du mécanisme de conversion par DRX *in-situ*

Afin d'explorer le processus de conversion des composés mixtes d'uranium et de thorium, une analyse de diffraction des rayons X à haute température (DRX-HT) *in situ* a été menée jusqu'à 1100 °C sous air (Figure 59), en utilisant les mêmes conditions expérimentales que celles décrites dans le chapitre 1. Tous les diffractogrammes obtenus ont été affinés à l'aide de la méthode de Rietveld, permettant ainsi la détermination des paramètres de maille (Tableau 29) et l'attribution de la structure cristalline appropriée. En effet, comme indiqué dans le Tableau 10 du chapitre 1, le rhabdophane subit une transition de la forme hydratée à la forme hémihydratée, puis à la forme anhydre, avant l'étape de conversion en monazite-chérolite. Les différents changements de structure cristalline entre les différentes formes de rhabdophane sont difficilement perceptibles par simple observation du diffractogramme RX.

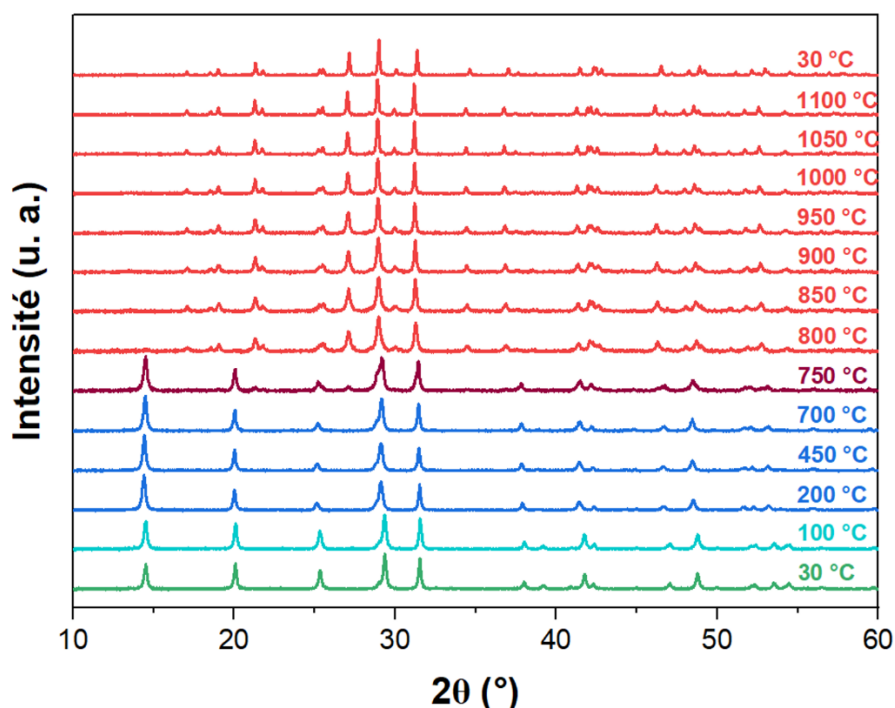


Figure 59 : Diffractogrammes des rayons X in-situ obtenus lors de la conversion du précurseur rhabdophane de formule $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4, n\text{H}_2\text{O}$ sous air. Les structures cristallines sont représentées par différentes couleurs : vert pour le rhabdophane hydraté, turquoise pour le rhabdophane hémihydraté, bleu pour le rhabdophane anhydre, bordeaux pour un mélange de rhabdophane anhydre et de monazite-chéralite, et enfin rouge pour la monazite-chéralite.

Le diffractogramme des rayons X enregistré à température ambiante (en vert) représente le précurseur initial, à savoir le rhabdophane hydraté ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4, n\text{H}_2\text{O}$). Les affinements de Rietveld effectués sur les deux diffractogrammes suivants ont permis de les associer aux deux étapes successives de déshydratation du rhabdophane. En effet, entre 30 et 100 °C, se produit la transition du rhabdophane hydraté en rhabdophane hémihydraté. La seconde et dernière étape associée à la déshydratation (entre 100 et 200 °C) correspond à la transformation du rhabdophane hémihydraté en rhabdophane anhydre.

La transition de phase du rhabdophane anhydre en monazite-chéralite est plus nettement observée. En effet, à 750 °C, la coexistence de ces deux phases cristallines est observée. Les pics localisés à 14,6 ° et 20,2 °(2θ), caractéristiques du rhabdophane sont toujours présents, tandis que ceux à 17,2 °, 18,9 ° et 21,7 °(2θ), caractéristiques de la monazite-chéralite apparaissent. À partir de 800 °C, seule la phase monazite-chéralite est détectée, indiquant une conversion quasiment totale à cette température.

En comparant ces résultats avec ceux obtenus lors de l'analyse de DRX *in situ* réalisée sur le U-rhabdophane ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4, n\text{H}_2\text{O}$) sous air, aucune différence importante n'est observée. En effet, la température de transition de phase est identique pour les deux composés. Contrairement aux conclusions des analyses ATG, aucune influence de

l'incorporation du thorium sur la température de transition de phase n'a été relevée sur les diffractogrammes des RX *in-situ*.

Tableau 29 : Paramètres de maille extraits du fichier .cif après affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes DRX *in-situ* sous air du composé $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

T (°C)	Rhabdophane						Monazite-chéralite				
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
30	28,3185(1)	6,9964(1)	12,1186(1)	115,47(1)	/	2167,59(1)	/	/	/	/	/
100	17,5961(1)	7,0123(1)	12,1134(1)	133,47(1)	/	1084,72(1)	/	/	/	/	/
200	7,0627(1)	7,0627(1)	6,3839(1)	/	120	275,78(1)	/	/	/	/	/
400	7,0693(1)	7,0693(1)	6,4032(1)	/	120	277,13(1)	/	/	/	/	/
700	7,0728(1)	7,0728(1)	6,4217(1)	/	120	278,20(1)	/	/	/	/	/
750	7,0717(1)	7,0717(1)	6,4304(1)	/	120	278,49(1)	6,7871(1)	6,9942(1)	6,4479(1)	103,92(1)	297,09(1)
800	/	/	/	/	/	/	6,783(1)	6,9842(1)	6,467(1)	103,82(1)	297,5(1)
850	/	/	/	/	/	/	6,7863(1)	6,9884(1)	6,4711(1)	103,8(1)	298,04(1)
900	/	/	/	/	/	/	6,7893(1)	6,9908(1)	6,4724(1)	103,74(1)	298,41(1)
950	/	/	/	/	/	/	6,7942(1)	6,9948(1)	6,4769(1)	103,74(1)	299,00(1)
1000	/	/	/	/	/	/	6,7992(1)	6,999(1)	6,4817(1)	103,74(1)	299,62(1)
1050	/	/	/	/	/	/	6,8027(1)	7,0016(1)	6,4852(1)	103,74(1)	300,05(1)
1100	/	/	/	/	/	/	6,8073(1)	7,0052(1)	6,4894(1)	103,75(1)	300,59(1)
30	/	/	/	/	/	/	6,7232(1)	6,9325(1)	6,4028(1)	103,71(1)	289,93(1)

Comme pour le composé contenant 10 %mol. d'uranium, la comparaison directe des différents volumes de maille a été rendue possible en les normalisant à 3 motifs par maille (Figure 60).

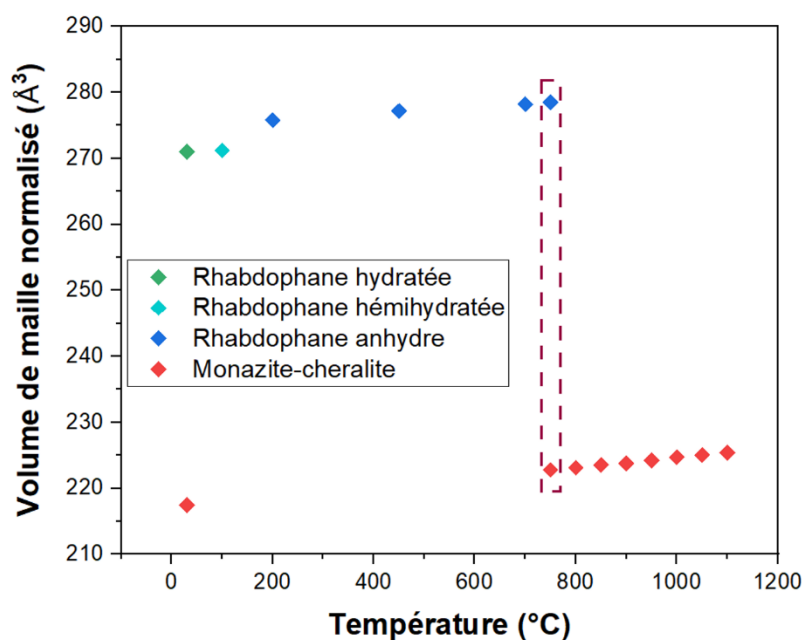


Figure 60 : Variation du volume de maille de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4, n\text{H}_2\text{O}$ en fonction de la température. Le volume de chaque phase a été normalisé à trois motifs par maille de manière à pouvoir les comparer directement.

Lors des analyses ATD/ATG, les différentes étapes de déshydratation/conversion du rhabdophane en monazite-chéralite ont été observées. Les changements structuraux sont illustrés sur la Figure 60. La déshydratation du rhabdophane, survenue entre 30 et 200 °C, a entraîné des changements structuraux ainsi qu'une légère augmentation du volume de maille (d'environ 1,8 %). La transition de phase du rhabdophane à la monazite-chéralite est caractérisée par une contraction significative du volume de maille d'environ 20 % à partir de 750 °C. Cependant, ce changement de phase irréversible n'est total qu'à partir de 800 °C. Ainsi, le processus de déshydratation/conversion des U-Th-rhabdophanes en U-Th-monazites-chéralites sous air est identique à celui décrit pour les U-rhabdophanes dans le chapitre 1 (11). Par ailleurs, l'absence de décomposition indique la stabilité de la monazite-chéralite jusqu'à 1100 °C.

Ces résultats confortent le choix d'utiliser des conditions de conversion thermique identiques à celles mises en place pour l'obtention de U-monazite-chéralite. Pour rappel, les précurseurs rhabdophanes sont tout d'abord désagglomérés dans un mortier avant d'être introduits dans une nacelle en alumine. Cette dernière est ensuite placée dans un four à moufle où un traitement thermique sous air jusqu'à 1100 °C est appliqué (avec une montée en température de 2 °C.min⁻¹ et une durée de palier isotherme de 6 heures). Les U-Th-monazites-chéralites obtenues suite à ce traitement thermique ont été caractérisées en utilisant différentes techniques afin de vérifier la préparation de solides purs.

C. Caractérisation des solutions solides U-Th-monazite-chérolite

a. Impact de l'incorporation simultanée d'uranium et de thorium sur la structure cristalline et les paramètres de maille associés

Dans un premier temps, les solides convertis ont été soumis à une analyse par DRX (Figure 61). Tout comme leur homologue ne contenant que de l'uranium (converti sous air), les échantillons sont tous apparus monophasés. De plus, aucun dédoublement de pics n'a pu être observé, confirmant ainsi la formation d'une seule phase de monazite-chérolite incorporant à la fois l'uranium (IV) et le thorium. Dans le zoom présenté entre 18 et 24°(2 θ), un léger décalage des pics de diffraction vers les angles les plus élevés a été observé pour les composés mixtes ($y = 0,025$; 0,05 et 0,075), ce qui semble traduire la contraction de la maille cristalline due à la différence de rayons ioniques entre le thorium et l'uranium (IV).

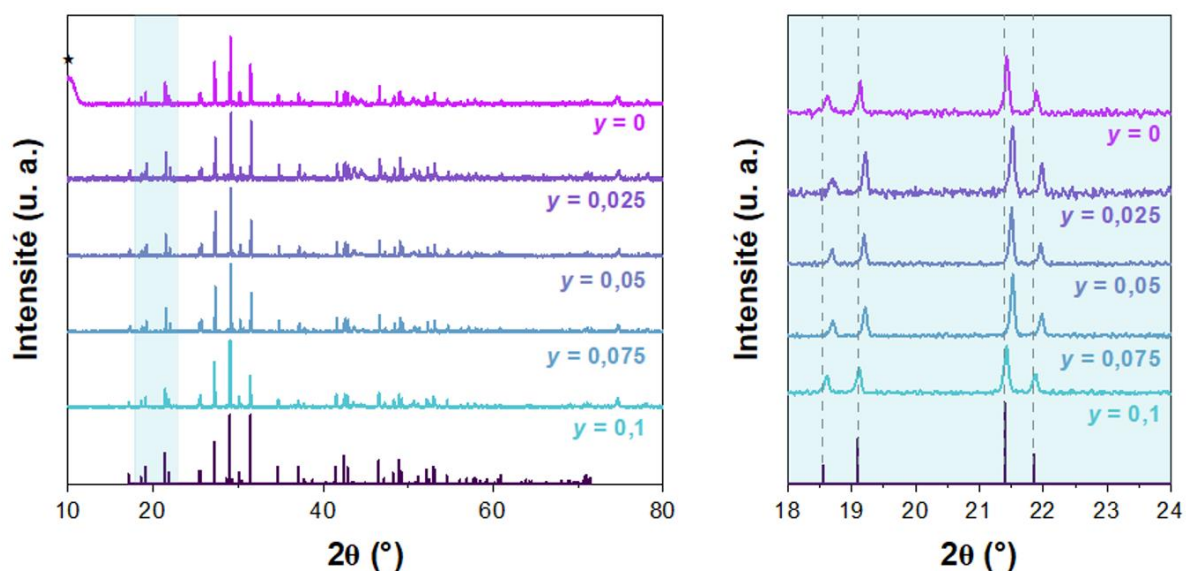


Figure 61 : Diffractogrammes des rayons X obtenus après conversion thermique de U-Th-rhabdophane en U-Th-monazite-chérolite à 1100 °C pendant 6 h sous air. Les pics de référence associées à la monazite NdPO_4 [6] sont représentés par les barres verticales noires, tandis que l'étoile noire indique un pic appartenant au dôme du support.

Des affinements de Rietveld ont ensuite été réalisés sur les différents diffractogrammes. Les paramètres de maille associés sont reportés dans le Tableau 30.

Tableau 30 : Paramètres de maille extraits du fichier .cif après affinement par la méthode Rietveld de la structure des solutions solides de U-Th-monazite-chéralite $Nd_{0,8}Ca_{0,1}U_{0,1-y}Th_yPO_4$ converties sous air.

y	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	v (Å ³)
0	6,7293(1)	6,9409(1)	6,4064(1)	103,70(1)	290,71(1)
0,025	6,7336(1)	6,9460(1)	6,4098(1)	103,69(1)	291,28(1)
0,05	6,7353(1)	6,9493(1)	6,4114(1)	103,67(1)	291,59(1)
0,075	6,7360(1)	6,9511(1)	6,4125(1)	103,66(1)	291,76(1)
0,1	6,7339(1)	6,9494(1)	6,4116(1)	103,66(1)	291,55(1)

La Figure 62 illustre la variation du volume de maille des solutions solides monazite-chéralite incorporant à la fois de l'uranium (IV) et du thorium en fonction du rayon ionique moyen, calculé en utilisant l'équation (46).

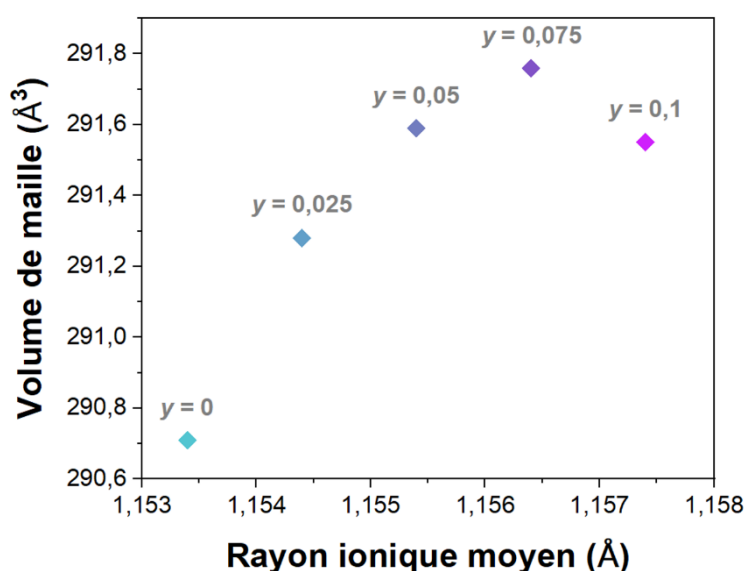


Figure 62 : Variation du volume de maille affiné des solutions solides de monazite-chéralite $Nd_{0,8}Ca_{0,1}U_{0,1-y}Th_yPO_4$ préparées sous air à 1100 °C en fonction du rayon ionique moyen calculé à l'aide de l'équation (46) et des rayons ioniques effectifs reportés par Shannon [4].

Contrairement aux solutions solides de U-monazite-chéralite, les solides incorporant à la fois de l'uranium (IV) et du thorium semblent ne pas suivre une loi de Regter. Cette divergence pourrait s'expliquer par la non-idealité de la solution solide. En effet, il est envisageable que des interactions entre l'uranium et le thorium modifient les distances inter-atomiques, ce qui entraînerait des déformations de la structure. De plus, les différences de tailles entre ces deux cations pourraient générer des contraintes internes dans la structure cristalline, affectant ainsi les paramètres de maille. Une autre hypothèse serait la présence d'une phase secondaire. Même si les solutions solides semblent être homogènes à l'échelle

atomique, elles peuvent néanmoins présenter des phases secondaires mineures, ce qui pourrait aussi entraîner de légers écarts entre la composition visée et la composition réelle. Ainsi, les volumes de maille déterminés seraient basés sur le rayon ionique moyen de la composition réelle plutôt que sur la composition visée.

b. Impact de l'incorporation simultanée d'uranium et de thorium sur la morphologie des solutions solides

L'analyse de la morphologie des composés à base d'uranium et de thorium a été examinée dans le but de déterminer si l'incorporation du thorium dans les U-monazites-chérolites présente un impact sur leur morphologie (Figure 63). Ces micrographies ont été obtenues après conversion thermique des rhabdophanes de formule $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1-\gamma}\text{Th}_{\gamma}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (pendant 6 h à 1100 °C, sous air).

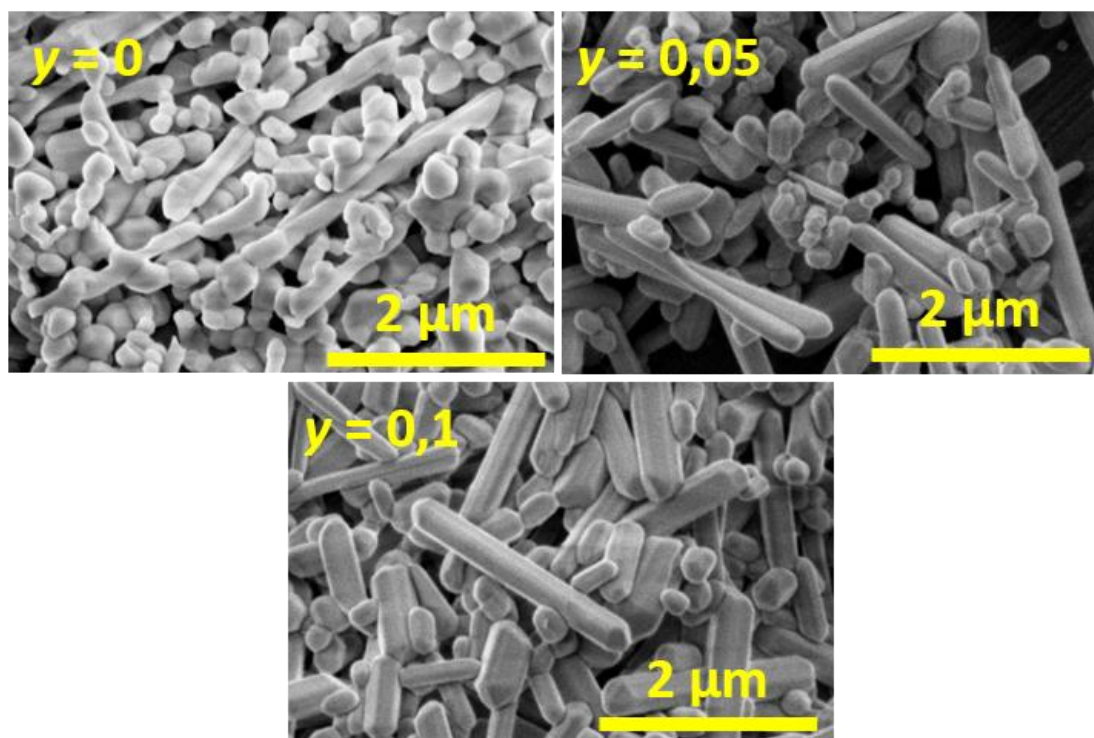


Figure 63 : Micrographies obtenues par MEBE des monazites-chérolites de formule $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1-\gamma}\text{Th}_{\gamma}\text{PO}_4$ préparées par conversion du précurseur rhabdophane sous air pendant 6 h à 1100 °C.

D'après la Figure 63, des différences morphologiques sont observées lorsque la composition du solide $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1-\gamma}\text{Th}_{\gamma}\text{PO}_4$ évolue, malgré un traitement thermique identique pour l'ensemble des composés. En effet, même si les trois échantillons présentent une morphologie sous forme de bâtonnets, ceux correspondant à l'U-monazite-chérolite ($\gamma = 0$) paraissent moins bien définis que ceux de la Th-monazite-chérolite ($\gamma = 0,1$). Toutefois, ces modifications morphologiques ne semblent pas être liées à l'incorporation simultanée de

l'uranium et du thorium, mais plutôt à la nature de l'actinide incorporé. En effet, cette différence est visible entre les composants incorporant uniquement l'un des deux actinides ($y = 0$ et $0,1$). La micrographie relative à $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{O}_4$ apparaît alors comme un intermédiaire entre les deux autres morphologies observées. En se basant sur les résultats obtenus dans les chapitres précédents ainsi que sur l'étude réalisée par Terra [7] concernant les différentes températures de frittage des composés incorporant de l'uranium ou du thorium, ces légères différences pourraient alors être interprétées comme le début du processus de frittage pour le solide incorporant uniquement de l'uranium ($y = 0$), tandis que le frittage du composé incorporant 10 %mol. de thorium ($y = 0,1$) n'aurait pas encore débuté.

Toutefois, l'absence de toute phase secondaire présentant une morphologie différente a pu être démontrée sur l'ensemble des échantillons.

c. Détermination de la spéciation de l'uranium dans les solutions solides incorporant simultanément l'uranium et le thorium

Dans le premier chapitre, des solutions solides de U-monazites-chéralites ont été préparées sous atmosphère oxydante. Afin de vérifier la spéciation de l'uranium incorporé, des analyses par spectroscopies infrarouge et Raman avaient été menées. Compte tenu des limites de détection des appareils utilisés, ces dernières n'avaient pas permis de mettre en évidence la présence d'entités uranyle UO_2^{2+} . Cependant, des analyses de spéciation plus sensibles (HERFD-XANES) avaient permis d'affirmer que les échantillons contenaient de l'uranyle.

La teneur en actinide ayant été fixée à 10 %mol., la fraction molaire d'uranium présente au sein des solutions solides $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1-y}\text{Th}_y\text{PO}_4$ est toujours inférieure à celle du solide $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ étudié dans le chapitre 1. Il était alors prévisible que les analyses par spectroscopies infrarouge et Raman des U-Th-monazites-chéralites ne puissent révéler la présence d'une phase contenant de l'uranyle. Toutefois, une analyse par HERFD-XANES de l'échantillon $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$, préparé par conversion thermique du U-Th-rhabdophane à 1100 °C pendant 6 heures, a été réalisée au seuil d'absorbance M_4 de l'uranium, sur la ligne Mars du synchrotron SOLEIL [8]. Les références utilisées sont les mêmes que précédemment pour les échantillons incorporant de l'uranium.

Pour évaluer la proportion relative de U(IV) et de U(VI) au sein de la solution solide U-Th-monazite-chéralite, le spectre HERFD-XANES de l'échantillon $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$ a été ajusté par une combinaison linéaire des deux spectres de référence. La Figure 64 présente le spectre calculé ainsi que la différence avec le spectre mesuré. Bien que la qualité de l'ajustement soit discutable en raison de variations dans l'environnement local de l'uranium au sein de la monazite-chéralite et des deux références, une estimation de la proportion de

U(IV) et de U(VI) au sein de l'échantillon de monazite-chérolite a été réalisée, conduisant à des teneurs respectives de 72 ± 2 %mol. et de 28 ± 2 %mol.

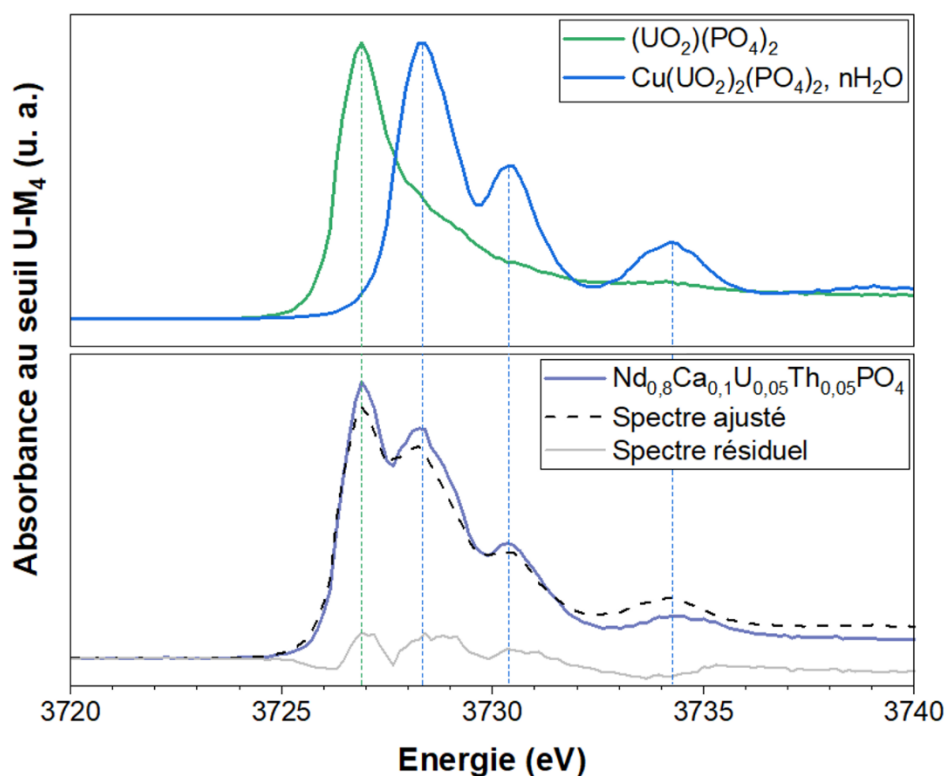


Figure 64 : Spectres HERFD-XANES mesurés au seuil d'absorbance M_4 de l'uranium pour l'échantillon $Nd_{0,8}Ca_{0,1}U_{0,05}Th_{0,05}PO_4$ converti sous air. Les spectres de référence des phosphates d'uranium (IV) et d'uranium (VI) ont été obtenus en utilisant respectivement $(U_2O)(PO_4)_2$ et $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot nH_2O$. La ligne en pointillé correspond à l'ajustement du spectre $Nd_{0,8}Ca_{0,1}U_{0,1}PO_4$ par combinaison linéaire des deux références.

Etant donné que l'incorporation d'uranyle dans la structure de la monazite-chérolite est peu probable et qu'une phase secondaire minoritaire avait été mise en évidence dans la U-monazite-chérolite, une analyse par diffraction des rayons X sur synchrotron a également été réalisée sur le composé $Nd_{0,8}Ca_{0,1}U_{0,05}Th_{0,05}PO_4$. La Figure 65 présente le diffractogramme des rayons X enregistré au synchrotron SOLEIL [8], à l'aide de la station CX3 de la ligne Mars.

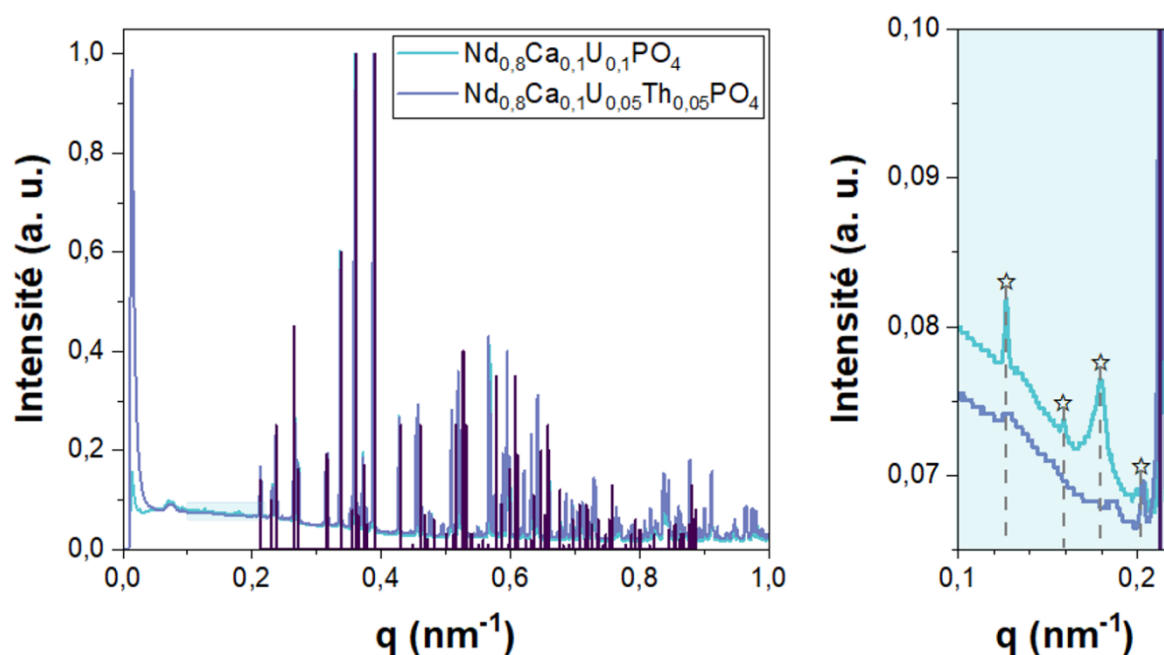


Figure 65 : Diagramme DRX sur synchrotron obtenu pour les monazites-chéralites $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1-y}\text{Th}_y\text{PO}_4$ ($y = 0$ et $0,05$) converties sous air à 1100°C pendant 6 heures. Les barres verticales noires correspondent aux pics de référence obtenus pour la monazite NdPO_4 [6], alors que les étoiles blanches correspondent aux pics supplémentaires observés lors de l'expérience.

Bien que sa présence soit moins prononcée dans la U-Th-monazite-chéralite, la phase secondaire mineure observée sur la U-monazite-chéralite pourrait également être présente dans la solution solide contenant de l'uranium et du thorium. Cependant, il est difficile d'affirmer de manière certaine qu'il s'agit de la même phase. En effet, lors de l'analyse des diffractogrammes de la U-monazite-chéralite, la phase secondaire n'a pas pu être identifiée, malgré une fraction massique d'uranium (VI) d'environ 2 % dans la monazite-chéralite. Dans le cas de la U-Th-monazite-chéralite, bien que la fraction massique de l'uranium total soit de 5 %, la fraction de U(VI) n'est que de 1 %, rendant ainsi son identification et son analyse encore plus complexes. Cependant, la nature exacte de cette phase secondaire demeure encore indéterminée, bien que la présence d'uranyle ait été confirmée par le spectre HERFD-XANES. Il est possible qu'il s'agisse de la même phase mineure que celle observée dans la U-monazite-chéralite.

Les analyses effectuées sur le composé mixte uranium/thorium de formule $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$, ont révélé qu'environ 28 %mol. de l'uranium initialement précipité dans la phase rhabdophane étaient présents dans une (ou plusieurs) phase(s) secondaire(s) à l'issue du traitement thermique sous air. Pour cet échantillon, la teneur en uranium tétravalent incorporé atteint 4 %mol. contre les 5 %mol. attendus. L'utilisation des compositions réelles des composés entraîne donc des ajustements du rayon ionique moyen ainsi que la modification de la Figure 62, tel qu'illustré sur la Figure 66.

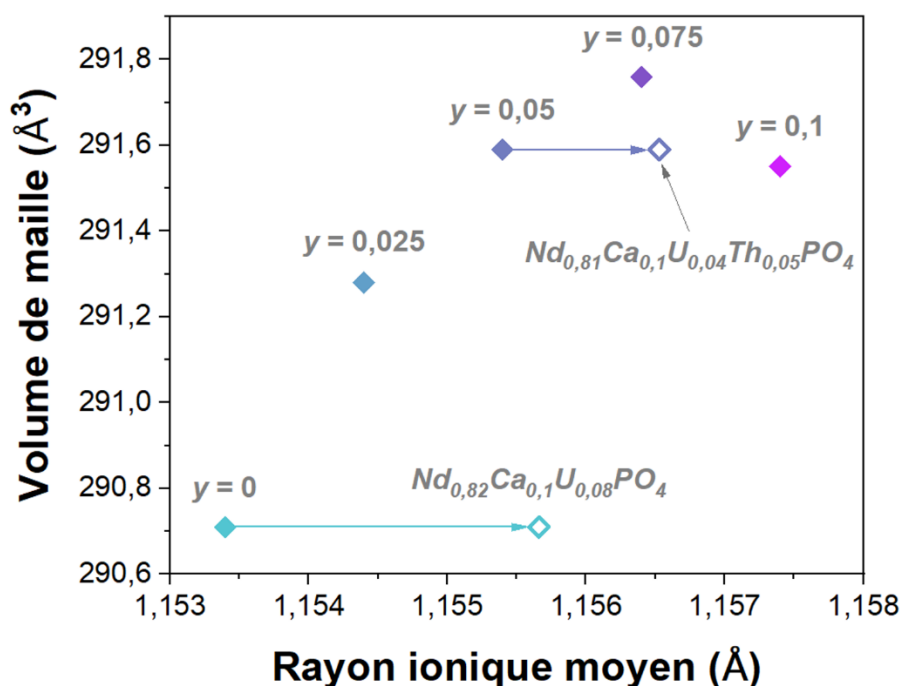


Figure 66 : Volumes de maille affinés des solutions solides de monazite-chérolite de formule $Nd_{0.8}Ca_{0.1}U_{0.1-y}Th_yPO_4$ préparées sous air à 1100 °C en fonction du rayon ionique moyen calculé à l'aide de l'équation (46) et des rayons ioniques effectifs rapportés par Shannon [4].

Cependant, pour tirer des conclusions précises à partir de cette figure, il est crucial de déterminer la spéciation de l'uranium dans les deux autres composés mixtes uranium/thorium (avec $y = 0,025$ et $0,075$). Cette étape est indispensable pour déterminer leur composition réelle, ce qui permettra par la suite de comparer les résultats.

III. Aptitude au frittage des U-Th-monazites-chérolites

Pour évaluer la capacité de frittage des solutions solides monazite-chérolite incorporant à la fois de l'uranium et du thorium, des expériences de frittage ont été réalisées sur le solide $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$ dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour les U-monazites-chérolites (chapitre 2).

1. Etude dilatométrique

Dans un premier temps, une analyse dilatométrique a été effectuée pour déterminer les conditions de frittage optimales pour la monazite-chérolite de formule $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$. La Figure 67 illustre la variation du retrait linéaire relatif de la pastille en fonction de la température.

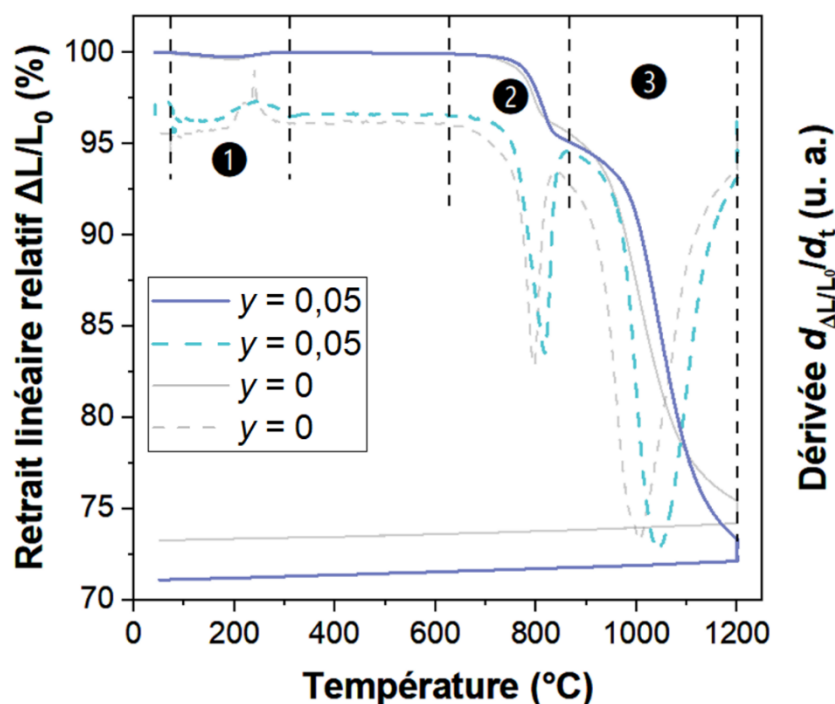


Figure 67 : Courbes dilatométriques et courbes dérivées associées enregistrées pour des pastilles de rhabdophane de formule $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_y\text{PO}_4, n\text{H}_2\text{O}$, frittées pendant 6 heures à 1200 °C sous air.

La courbe dilatométrique du U-Th-rhabdophane se divise en trois étapes distinctes. La première étape, située entre 75 et 310 °C (❶), correspond au processus de déshydratation, au cours duquel le rhabdophane hydraté ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4, n\text{H}_2\text{O}$, monoclinique) se transforme en rhabdophane anhydre ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$, hexagonal). La deuxième étape, située entre 630 et 870 °C (❷), implique la conversion du rhabdophane anhydre en une solution solide de monazite-chérolite ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$, monoclinique). Au cours

de cette étape, la pastille subit un retrait linéaire d'environ 4,8 %. La dernière étape, intervenant au delà de 870 °C (③), a été attribuée au frittage de l'échantillon.

De plus, la température correspondant au point d'inflexion sur la courbe de densification (associé au minimum relevé sur la courbe dérivée) est de 1043 °C. Les températures correspondantes pour $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ (présenté dans le chapitre 2) et $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$ (Qin *et al.* [9]) sont respectivement de 1005 et 1151 °C. Ces résultats confirment une fois de plus que la température de frittage des monazites-chérolites incorporant de l'uranium est plus basse que celle incorporant du thorium. Par conséquent, les composés mixtes à base d'uranium et de thorium présentent une température de frittage intermédiaire.

2. Propriétés microstructurales des pastilles frittées

A. Densité relative

Comme dans le chapitre 2, des mesures géométriques et des analyses par pycnométrie à hélium ont été effectuées pour déterminer les densités relatives ainsi que les porosités ouverte et fermée déterminées sur les différentes pastilles de formule $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1-\gamma}\text{Th}_{\gamma}\text{PO}_4$. Toutes ces données sont compilées dans le Tableau 31.

Tableau 31 : Densités et porosités obtenues à l'issue des mesures géométriques et pycnométriques des pastilles de monazite-chérolite de formule $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$ frittées sous air à différentes températures et pour différentes durées de palier isotherme.

T (°C)	Durée du palier (h)	d_{relative} (%)	p_{totale} (%)	$p_{\text{fermée}}$ (%)	p_{ouverte} (%)
1200	1	88 ± 2	12 ± 2	2 ± 2	10 ± 2
	3	92 ± 2	8 ± 2	3 ± 2	6 ± 2
	6	92 ± 2	8 ± 2	2 ± 2	6 ± 2
	12	89 ± 2	11 ± 2	3 ± 2	9 ± 2
1250	1	87 ± 2	13 ± 2	2 ± 2	10 ± 2
	3	91 ± 2	9 ± 2	3 ± 2	6 ± 2
	6	89 ± 2	11 ± 2	3 ± 2	7 ± 2
	12	89 ± 2	11 ± 2	3 ± 2	7 ± 2
1300	6	91 ± 2	9 ± 2	/	/
	12	90 ± 2	10 ± 2	/	/
1350	6	91 ± 2	9 ± 2	/	/
	12	90 ± 2	10 ± 2	/	/

Pour la gamme de températures et de durées de palier isotherme considérée, l'ensemble des pastilles de U-Th-monazite-chérolite ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$) présentent une densité géométrique comprise entre 87 et 92 %. En comparant ces résultats avec ceux obtenus pour les U-monazites-chérolites (chapitre 2), il semble que les densités relatives des composés incorporant à la fois l'uranium et le thorium soient plus homogènes. Toutefois, la densité maximale observée pour cette série d'échantillons est de seulement 92 %, valeur inférieure à celle observée pour les U-monazites-chérolites (94 %). Ces valeurs demeurent inférieures aux taux de densification signalés par plusieurs auteurs [9–12] pour les Th-monazites-chérolites (*i.e.* ≥ 96 %).

Dans le but d'évaluer l'influence de la température et de la durée du traitement thermique, la variation de la densité relative des matériaux frittés est représentée sur la Figure 68 en fonction de chacun de ces deux paramètres (Figure 68).

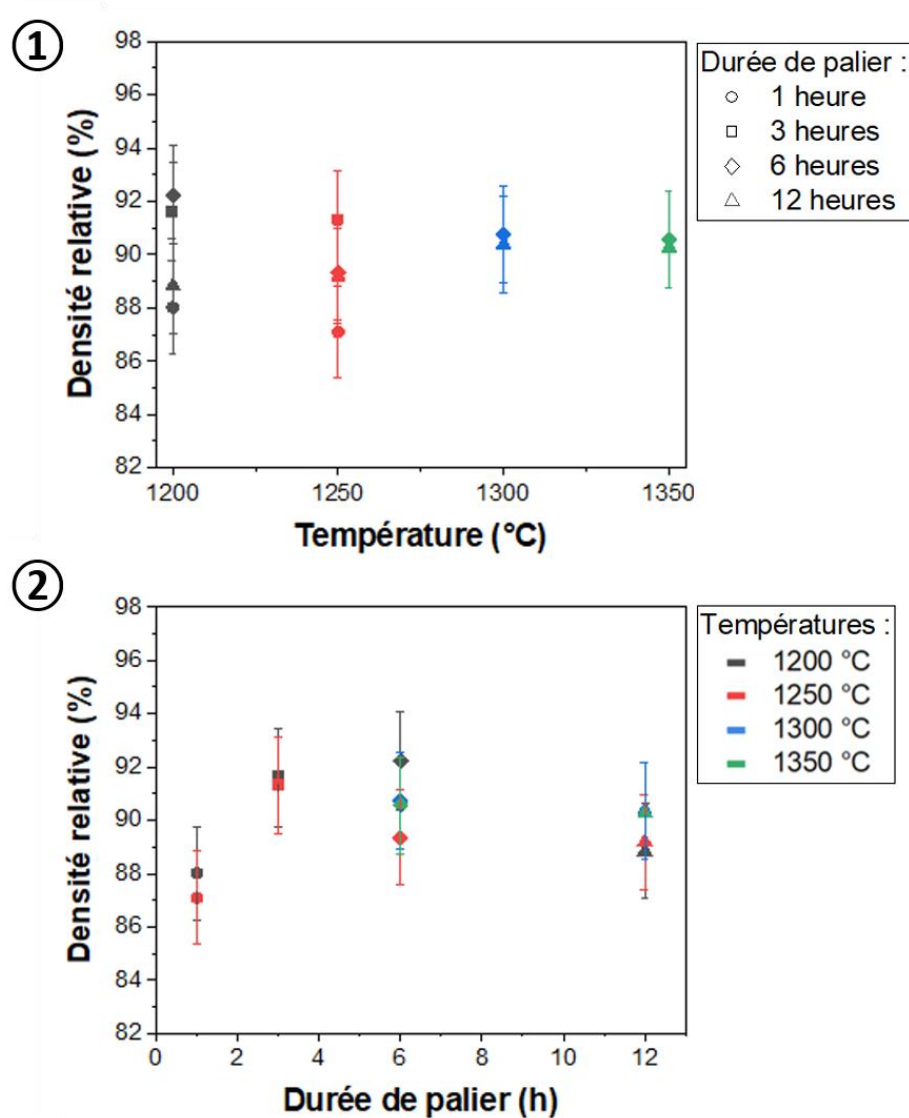


Figure 68 : Variation de la densité en fonction de la température (①) et de la durée de palier isotherme (②) pour les U-Th-monazite-chérolite ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$).

Les données reportées sur la Figure 68-① soulignent une faible influence de la température sur la densité des échantillons frittés. En effet, un taux de densification d'environ 90 % est observé quelle que soit la température de calcination retenue sur la gamme investiguée. Ces résultats suggèrent également une température de décomposition des phosphates (en $P_4O_{10}(g)$), supérieure ou égale à 1350 °C.

Toutefois, une légère différence est observée entre les températures de frittage les plus basses et celles les plus élevées (Figure 68-②). En effet, en se concentrant spécifiquement sur les composés frittés à 1200 °C, on constate que l'augmentation de la durée du palier isotherme allant de 1 à 6 heures entraîne une augmentation de la densité des pastilles. En revanche, une augmentation de la durée du palier de 6 à 12 heures conduit à une diminution de la densité (d'environ 3 %). À 1250 °C, la même tendance est observée et apparaît cette fois-ci lors de l'augmentation de la durée du palier de 3 à 6 heures. Ce phénomène a également été observé lors du frittage des U-monazites-chérolites, présenté dans le chapitre 2. Cette dernière avait alors été attribuée à une durée trop longue du traitement thermique pouvant entraîner la décomposition des phosphates à la surface des échantillons, conduisant à une étape de légère dédensification.

Les conditions de frittage optimales de la monazite ($NdPO_4$) et des An-monazites-chérolites (avec An =U ; U-Th et Th) permettant d'obtenir des composés présentant un taux de densification d'au moins 92 % sont résumées ci-dessous :

- $NdPO_4$ [9] : 4 h à 1200 °C ;
- $Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4$ [9] : 2 h à 1400 °C ;
- $Nd_{0,8}Ca_{0,1}U_{0,1}PO_4$ et $Nd_{0,8}Ca_{0,1}U_{0,05}Th_{0,05}PO_4$: 3 h à 1200 °C.

Toutefois, si le taux de densification maximum pour les U-Th-monazites-chérolites atteint 92 %, ce n'est pas le cas pour les autres composés mentionnés ci-dessus. En effet, $NdPO_4$, $Nd_{0,8}Ca_{0,1}Th_{0,1}PO_4$ et $Nd_{0,8}Ca_{0,1}U_{0,1}PO_4$ atteignent respectivement un taux de densification maximum de 97 % après 8 heures de traitement thermique à 1300 °C, de 95 % après 4 heures de calcination à 1400 °C et de 94 % après 6 heures à traitement thermique 1250 °C.

B. Observations microstructurales par MEB

La microstructure des pastilles de U-Th-monazites-chérolites frittées sous air a été caractérisée par MEB (Figure 69).

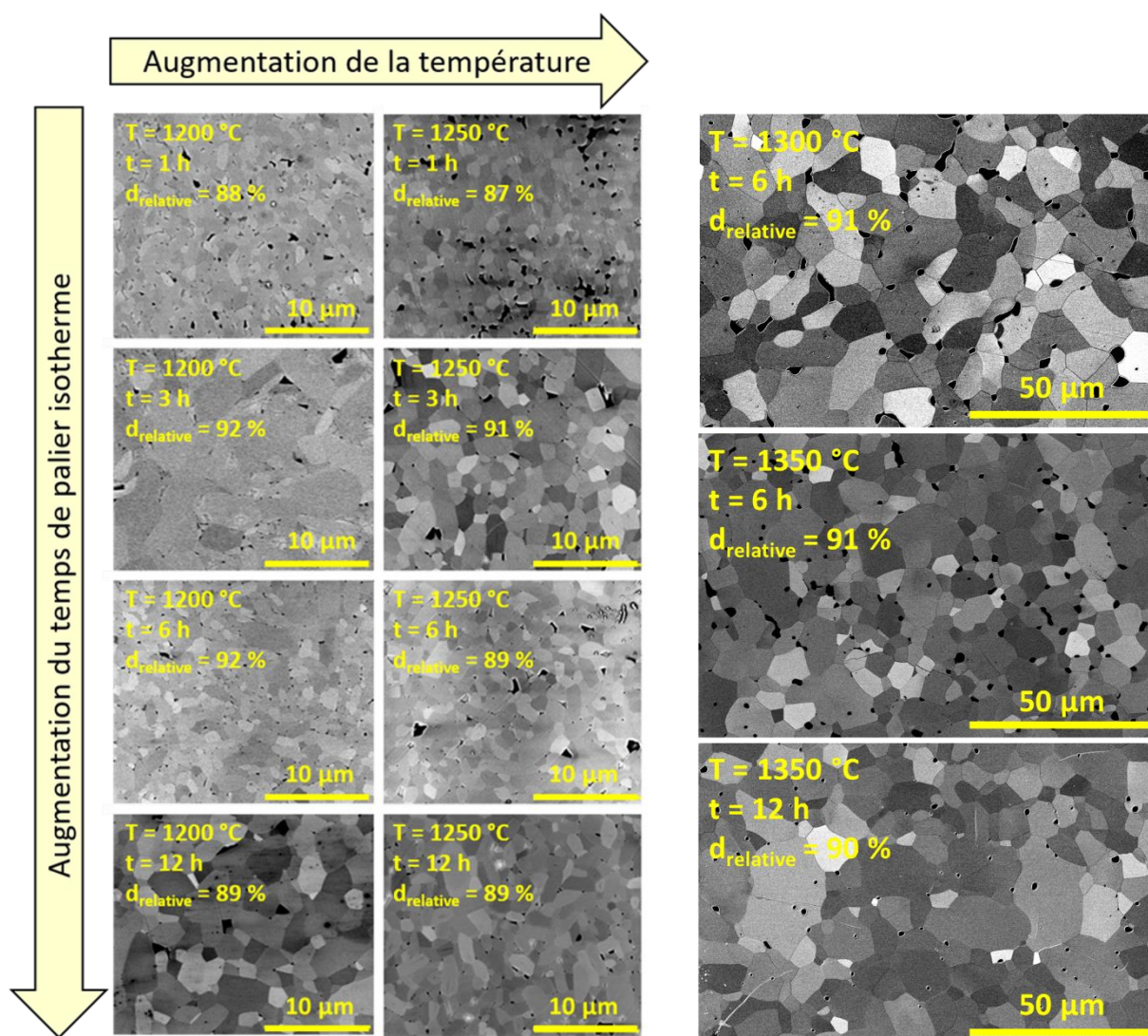


Figure 69 : Micrographies obtenues par MEB en mode BSE, des pastilles polies de U-Th-monazite-chéralite ($Nd_{0,8}Ca_{0,1}U_{0,05}Th_{0,05}PO_4$) converties sous air à différentes températures et pour différentes durées de palier isotherme.

La Figure 69 révèle des différences de microstructure des échantillons en fonction des conditions de frittage appliquées. Certaines pastilles, notamment celles frittées à 1200 °C, présentent des grains de morphologie allongée, caractéristique de l'utilisation d'un précurseur rhabdophane présentant une morphologie sous forme d'aiguilles [15,20]. En revanche, les pastilles frittées à une température égale ou supérieure à 1250 °C présentent des grains de forme polygonale davantage isotrope.

Cette figure met également en évidence des disparités en termes d'homogénéité dans la taille des grains. En effet, pour les composés frittés à 1200 et à 1250 °C, la taille des grains paraît homogène, tandis que la dispersion granulométrique associée augmente pour des températures supérieures (*i.e.* 1300 et 1350 °C). De plus, ces composés traités à haute température présentent également un nombre important de pores (≈ 1 à $3 \mu m$), ce qui suggère la potentielle décomposition des phosphates sous forme de $P_4O_{10}(g)$, d'après l'équation proposée par Terra [7].

En comparant ces résultats avec ceux obtenus pour les U-monazites-chérolites (Figure 29), aucun contraste de phase associé à la présence d'une phase secondaire (zones claires) n'est observé pour les échantillons de U-Th-monazites-chérolites. Ce résultat souligne que, contrairement aux échantillons de U-monazites-chérolites, les solutions solides incorporant à la fois de l'uranium et du thorium ne semblent pas subir de démixtion au cours du traitement thermique effectué dans des conditions similaires.

C. Distribution granulométrique

Afin d'évaluer l'impact de la température de frittage et de la durée du palier isotherme sur la taille des grains, les micrographies MEB des différentes pastilles ont été analysées à l'aide du logiciel de traitement d'images (ImageJ [13]). Les mesures réalisées ont permis de déterminer la taille moyenne des grains et de construire les courbes cumulées de distribution granulométrique, permettant de déterminer le D_{50} et le D_{95} graphiquement. L'ensemble de ces résultats sont disponibles dans le Tableau 32.

Tableau 32 : Taille des grains des pastilles de monazite-chérolite de formule $Nd_{0,8}Ca_{0,1}U_{0,05}Th_{0,05}PO_4$ frittées sous air, obtenues à l'aide de la méthode SEraMic [14].

T (°C)	Durée du palier (h)	$\bar{D}$ (μm)	D_{50} (μm)	D_{95} (μm)
1200	1	0,87	0,72	1,97
	3	1,68	1,75	6,29
	6	1,52	1,21	3,49
	12	1,26	1,00	2,65
1250	1	0,82	0,94	1,87
	3	1,32	1,14	2,54
	6	1,03	0,85	2,15
	12	1,04	1,26	2,27
1300	6	3,49	1,83	7,63
1350	6	5,15	3,53	14,42
	12	5,20	3,77	12,28

La Figure 70 illustre la variation de la taille moyenne des grains en fonction de la température et de la durée du palier isotherme.

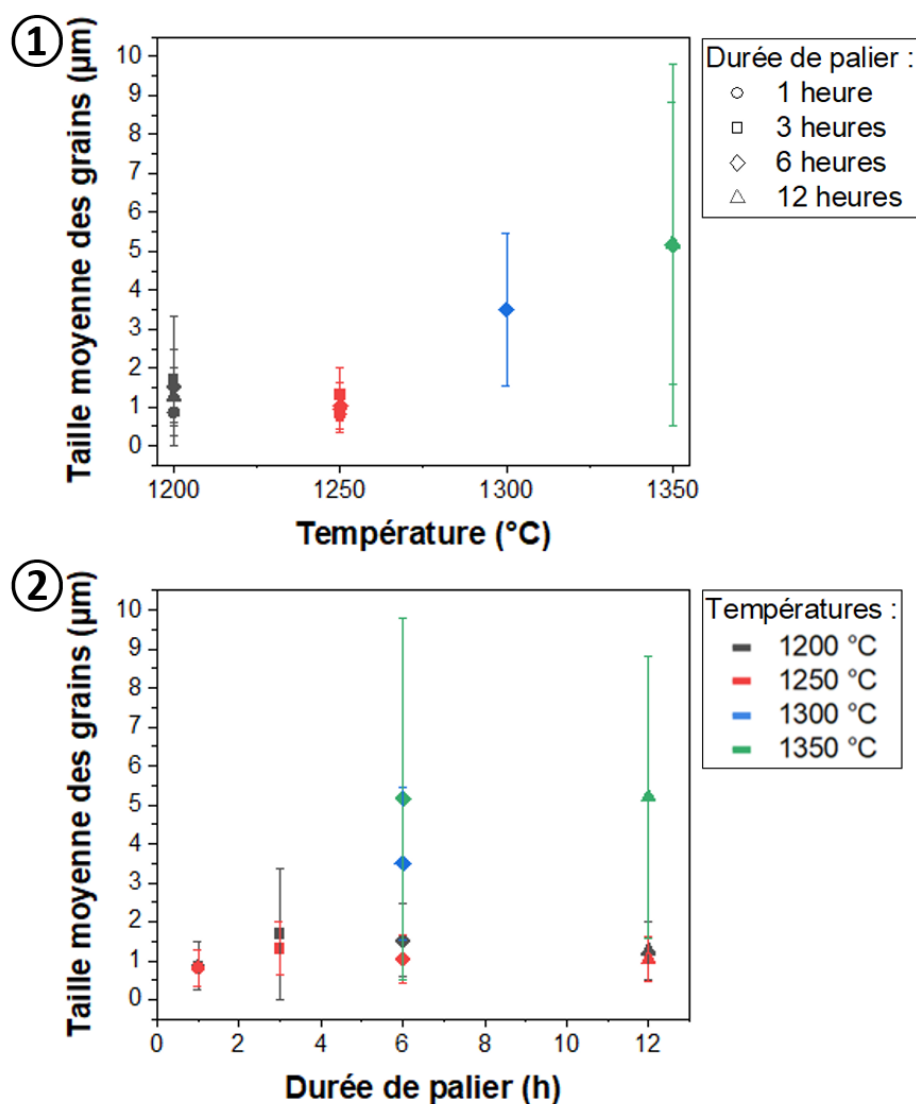


Figure 70 : Variation de la taille des grains en fonction de la température (①) ou de la durée du palier isotherme (②) pour les U-Th-monazite-chéralite ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$).

D'après l'évolution de la taille moyenne des grains observée dans la Figure 70-①, il semble que l'augmentation de la température favorise légèrement le grossissement granulaire des U-Th-monazites-chéralites. Cependant, comme observé précédemment, la taille des grains ne paraît pas être homogène sur l'ensemble de la surface de la pastille.

De plus, si l'augmentation de la température présente un impact sur la taille moyenne des grains, ce n'est pas le cas pour la durée du palier isotherme. Par exemple, en examinant les données représentées en noir (c'est-à-dire obtenues à 1200 $^{\circ}\text{C}$) sur la Figure 70-②, aucune différence notable n'est observée sur la taille moyenne des grains, malgré l'allongement de la durée du palier isotherme de 1 à 12 heures. Ce constat est identique quelle que soit la température étudiée.

3. Trajectoire de frittage

Grâce à la détermination des densités relatives des pastilles et à l'évaluation de la distribution granulométrique, la trajectoire de frittage de la solution solide $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$ a été tracée (Figure 71).

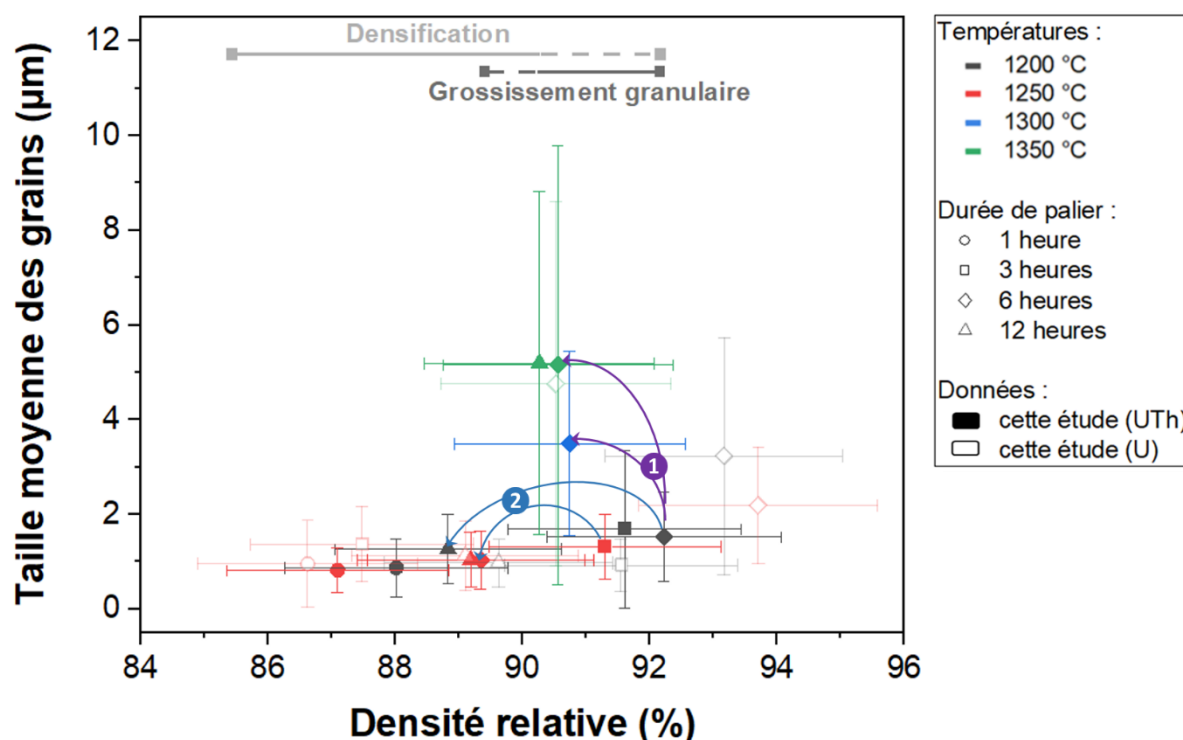


Figure 71 : Trajectoire de frittage direct obtenue pour la U-Th-monazite-chérolite, $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$ à partir d'un précurseur de type rhabdophane. Les données représentées par des symboles vides représentent les valeurs obtenues pour la U-monazite-chérolite ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$, présentée dans le chapitre 2).

D'après la Figure 71, la trajectoire de frittage de la U-Th-monazite-chérolite ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$) peut être divisée en deux étapes de densification des pastilles et de croissance granulaire. Toutefois, comme dans le cas de l'échantillon de U-monazite-chérolite, il est difficile de déterminer précisément les conditions dans lesquelles la transition intervient entre ces deux phases.

En effet, pour les pastilles frittées à plus haute température (*i.e.* 1300 et 1350 °C) et malgré un temps de palier isotherme identique (6 heures), la taille moyenne des grains est certes plus élevée, mais la densité est plus faible que celle obtenue à 1200 °C. Ce phénomène de grossissement granulaire associé à une dédensification est indiqué par les flèches ① sur la Figure 71. En reprenant les micrographies des échantillons frittés à des températures supérieures (Figure 69), ce phénomène est associé à la présence des larges pores, comme cela a été observé pour les composés de U-monazites-chérolites.

Par ailleurs, le phénomène représenté par les flèches ②, indique qu'une durée de palier isotherme excessive pourrait également entraîner une dédensification des pastilles de U-Th-monazite-chérolite.

Pour mieux comprendre le mécanisme de frittage des U-Th-monazites-chérolites ($\text{Nd}_{0,81}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,04}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$) et compléter la carte de frittage, il serait nécessaire d'étendre l'étude à de nouvelles conditions de frittage. En effet, étant donné que des durées de traitement thermique trop longues (*i.e.* supérieures à 12 heures) sont préjudiciables au frittage, des durées de palier inférieures à 3 heures à haute température pourraient être notamment investiguées.

IV. Etude de la durabilité chimique

A. Pré-lixiviation des solutions solides

Lors de la préparation des U-Th-monazites-chérolites, la présence d'une phase secondaire mineure a été révélée par l'analyse HERFD-XANES. Même si l'identification de cette phase n'a pas été possible, cette analyse a toutefois révélé que l'uranium incorporé dans cette phase était sous sa forme uranyle. Dans le chapitre précédent, qui traitait de la dissolution des U-monazites-chérolites, une étape de pré-lixiviation a été réalisée afin d'éliminer la phase uranyle et ainsi obtenir des échantillons de monazite-chérolite purs. Dans le but d'étudier la durabilité chimique des U-Th-monazites-chérolites ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$) et de supprimer cette phase minoritaire incorporant l'uranyle par dissolution sélective, une étape de pré-lixiviation a également été effectuée. Pour garantir que la température et le milieu de dissolution n'aient pas d'impact sur cette phase de pré-lixiviation, huit tests distincts de pré-lixiviation ont été réalisés, correspondant aux huit conditions de dissolution étudiées :

- HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ à 29 °C , à 43 °C , à 63 °C ou à 90 °C ;
- HCl 0,1 mol.L⁻¹ à 29 °C, à 43 °C, à 63 °C ou à 90 °C.

Dans chacun de ces systèmes, environ 110 mg du même échantillon de U-Th-monazite-chérolite ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$) ont été introduits dans un pot de dissolution Savillex®, dans lequel ont été ajoutés 100 mL du milieu considéré pour l'étape de pré-lixiviation. Les échantillons liquides prélevés tout au long de la phase de pré-lixiviation ont été analysés par ICP-OES afin de déterminer la stœchiométrie précise du solide lavé. A titre d'exemple, lors de la pré-lixiviation de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$ dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ à 29 °C, les masses de Nd, Ca, U, Th et P dans le solide étaient respectivement de 47,1 ; 1,6 ; 4,9 ; 4,7 et 12,6 mg avant la pré-lixiviation, et de 46,9 ; 1,6 ; 3,5 ; 4,7 et 12,4 mg après la pré-lixiviation. En utilisant l'équation (37), les valeurs de x_i post-lixiviation pour Nd, Ca, U, Th et P se sont établies à 0,80 ; 0,10 ; 0,04 ; 0,05 et 0,98. En normalisant ces valeurs, la formule de la solution solide de U-monazite-chérolite purifiée serait alors $\text{Nd}_{0,81}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,04}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$. Cette démarche, réalisée pour tous les systèmes température/milieu de dissolution étudiés, a montré que la composition de la solution solide de U-Th-monazite-chérolite était identique pour toutes les conditions considérées. Cette dernière a donc été retenue comme la composition du solide soumis aux tests de lixiviation.

B. Détermination des vitesses de dissolution

Dans le cadre de l'étude visant à évaluer l'effet de l'incorporation simultanée d'uranium et de thorium dans les monazites-chérolites, des expériences de lixiviation ont été menées sur

les échantillons de $\text{Nd}_{0,81}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,04}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$. Ces tests ont été effectués dans les mêmes conditions que celles utilisées dans le chapitre 3 pour la U-monazite-chérolite ($\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$), à savoir : milieux de dissolution (HNO_3 et HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) et températures (29, 43, 63 et 90°C). Les évolutions des pertes de masses normalisées relevées dans les deux milieux et pour les 4 températures, dans le cas du néodyme, de l'uranium et du phosphore sont reportées sur la Figure 72. En effet, lors de la mesure des concentrations élémentaires au sein des lixiviats, les concentrations en calcium et en thorium se sont révélées inférieures aux limites de détection de l'appareil, à savoir $1,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le calcium et $3,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le thorium (soit respectivement $4,2 \times 10^{-8}$ et $1,6 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$). Par conséquent, les données relatives à ces deux éléments ne sont pas présentées sur cette figure.

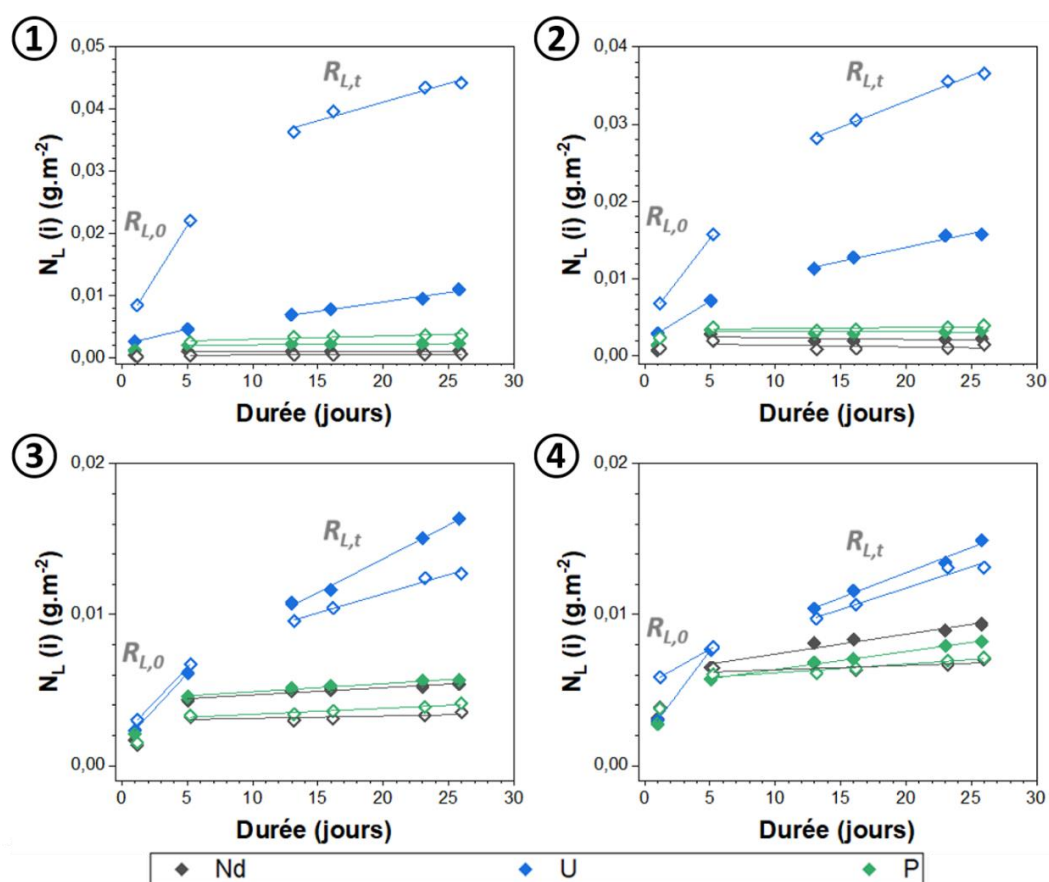


Figure 72 : Evolution des pertes de masses normalisées $N_L(i)$ obtenues lors de la dissolution de $\text{Nd}_{0,81}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,04}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$ à 29°C (①), à 43°C (②), à 63°C (③) et à 90°C (④) dans HNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (◆) et dans HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (◇).

D'après la Figure 72, deux vitesses de dissolution distinctes sont observées pour chaque élément considéré, quels que soient le milieu et la température de dissolution étudiés. La première de ces vitesses ($R_{L,0}$) représente le pulse initial de la dissolution et provient du fait de la précipitation de certains éléments. La seconde correspond quant à elle, à la vitesse de dissolution du matériau ($R_{L,t}$). L'ensemble de ces vitesses de dissolution sont regroupées dans le Tableau 33.

Tableau 33 : Vitesses de dissolution normalisées ($R_{L,0}$ et $R_{L,t}$) obtenues lors de la dissolution de $Nd_{0,81}Ca_{0,1}U_{0,04}Th_{0,05}PO_4$ dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ et dans HCl 0,1 mol.L⁻¹ pour les 4 températures étudiées.

Milieu de dissolution	T (°C)	$R_{L,0}$ (10 ⁻⁴ g.m ⁻² .j ⁻¹)			$R_{L,t}$ (10 ⁻⁴ g.m ⁻² .j ⁻¹)		
		Nd	U	P	Nd	U	P
HNO₃ 0,1 mol.L⁻¹	29 °C	1,61	4,97	2,17	0,51	3,02	0,11
	43 °C	5,12	10,3	5,10	0,26	3,61	0,32
	63 °C	6,51	9,36	6,06	0,48	4,47	0,54
	90 °C	8,27	52,8	7,25	1,31	3,33	1,20
HCl 0,1 mol.L⁻¹	29 °C	0,36	33,5	1,75	0,09	6,02	0,22
	43 °C	2,51	21,9	2,42	0,38	6,68	0,51
	63 °C	4,53	9,05	4,38	0,39	2,54	0,52
	90 °C	6,39	4,87	5,53	0,65	2,82	0,79

Pour évaluer le caractère congruent de la dissolution de $Nd_{0,81}Ca_{0,1}U_{0,04}Th_{0,05}PO_4$, les valeurs des $R_{L,t}$ ont été utilisées. Toutefois, sachant que les vitesses de dissolution relatives au thorium et au calcium n'ont pas pu être déterminées, l'application de l'équation (38) s'est révélée impossible. Par conséquent, le rapport de congruence a été déterminé à l'aide de l'équation (38).

$$R_{congruence} = \frac{R_{L,t}(U)}{R_{L,t}(P)} \quad (47)$$

Pour l'ensemble des systèmes étudiés, les rapports de congruence varient entre 2,8 (pour HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ à 90 °C) et 27,4 (pour HCl 0,1 mol.L⁻¹ à 29 °C), mettant ainsi en évidence l'incongruence de la dissolution et permettant de classer les éléments en deux catégories distinctes : le néodyme et le phosphore d'une part, et l'uranium, d'autre part.

L'analyse des données montre que le néodyme et le phosphore présentent des comportements similaires, indépendamment du milieu et de la température de dissolution étudiés. En effet, bien qu'une légère perte de masse soit observée entre le premier et le deuxième prélèvement, les vitesses de dissolution semblent presque nulles dès le 5^{ème} jour de dissolution, suggérant ainsi la précipitation du néodyme et du phosphore. Il est également envisageable que le calcium et le thorium aient également précipité, ce qui expliquerait que leurs concentrations relâchées en solution soient en-dessous des limites de détection de l'appareil. Dans cette hypothèse, les vitesses de dissolution de l'uranium pourraient être influencées par la précipitation de ces éléments.

Afin d'étudier l'impact de l'ajout de thorium dans les U-monazites-chéralites, les vitesses de dissolution des composés incorporant à la fois l'uranium et le thorium (Tableau 33) ont été

comparées à celles des U-monazites-chérolites : $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$ (Tableau 16). Les vitesses de dissolution ($R_{L,0}$) associées au relâchement de l'uranium lors du pulse initial de dissolution de la U-Th-monazite-chérolite : $\text{Nd}_{0,81}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,04}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$, ont été examinées.

En milieu nitrique, elles semblent être assez proches de celles obtenues pour les U-monazites-chérolites (*i.e.* 7, 6, 21 et 58 $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ respectivement à 29, 43, 63 et 90 °C). Cependant, en milieu chlorhydrique, les vitesses de dissolution de la U-monazite-chérolite augmentent avec la température de dissolution (*i.e.* 0,4, 1, 9 et 49 $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ respectivement à 29, 43, 63 et 90 °C). En revanche, pour la U-Th-monazite-chérolite, l'inverse se produit : plus la température augmente, plus la vitesse de dissolution diminue. Ces observations suggèrent la présence potentielle de phénomènes de saturation, résultant de la formation d'un gel et/ou d'un précipité. Pour vérifier une telle hypothèse, les pertes de masse normalisées ont été tracées en fonction de la racine carrée du temps afin d'analyser si des phénomènes diffusifs étaient susceptibles de contrôler la dissolution de la U-Th-monazite-chérolite (Figure 73).

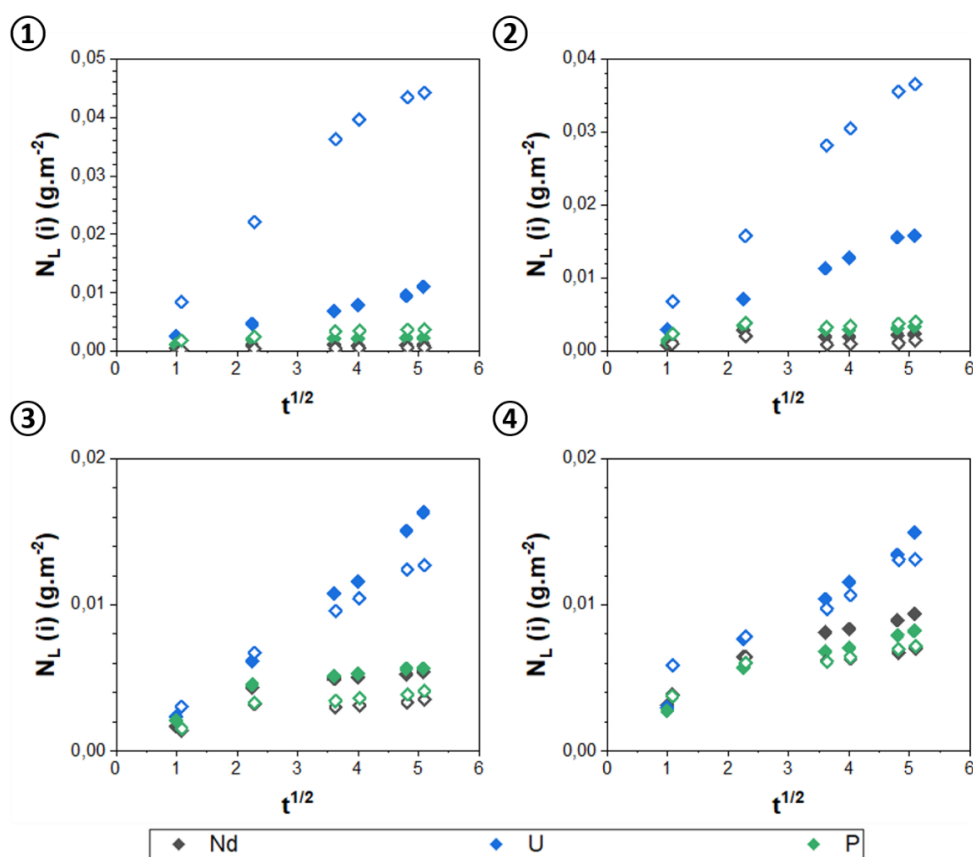


Figure 73 : Evolutions, en fonction de la racine carrée du temps, des pertes de masses normalisées $N_L(i)$ obtenues lors de la dissolution de $\text{Nd}_{0,81}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,04}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$ dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ (◆) et dans HCl 0,1 mol.L⁻¹ (◇), à 29 °C (①), à 43 °C (②), à 63 °C (③) ou à 90 °C (④).

Selon la Figure 73, les pertes de masse normalisées ($N_L(i)$), représentées en fonction de la racine carrée du temps, évoluent de manière linéaire, indépendamment du milieu et de la température de dissolution étudiés. En revanche, comme observé précédemment, ce n'est

pas le cas lorsque ces pertes de masse sont tracées en fonction du temps (Figure 72), ce qui est caractéristique d'une dissolution contrôlée par des phénomènes diffusifs. Cette hypothèse peut également être confirmée par le fait que les valeurs des $R_{L,t}(U)$ (Tableau 33) relevées pour ces échantillons demeurent constantes, malgré l'augmentation de la température de dissolution.

C. Caractérisation des résidus de dissolution

Les analyses par DRX sur synchrotron réalisées sur la station CX3 de la ligne Mars du synchrotron SOLEIL [8], ont permis de caractériser les échantillons obtenus à l'issue des expériences de dissolution (Figure 74).

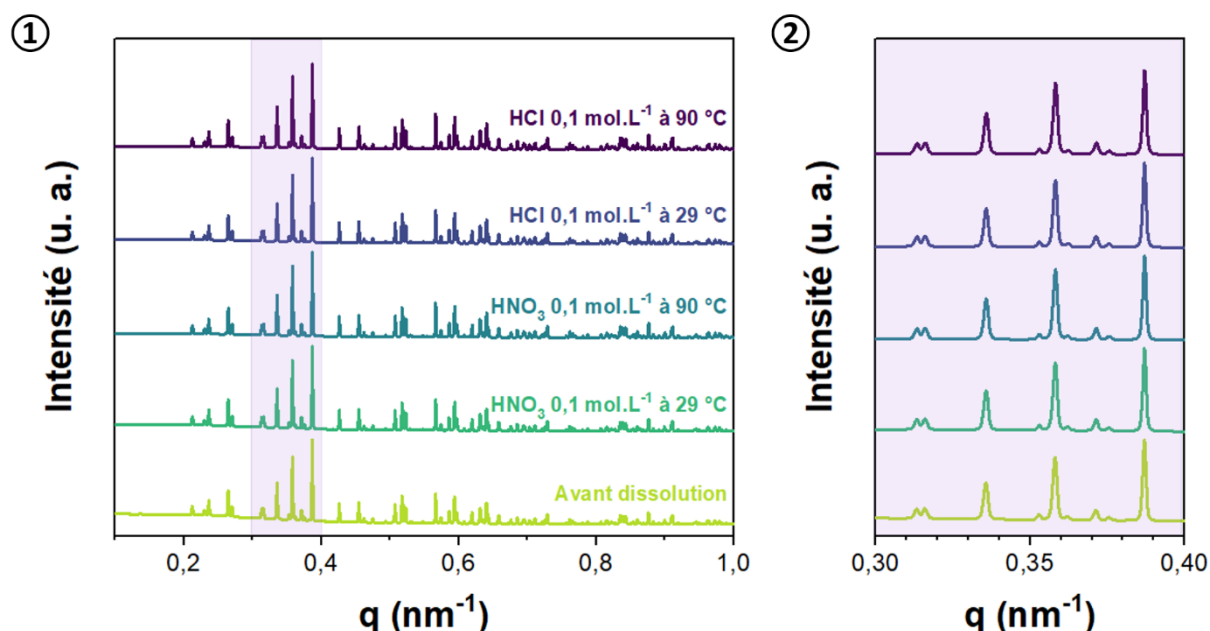


Figure 74 : Diagrammes DRX sur synchrotron enregistrés pour le solide prélixivié avant dissolution et pour les résidus de dissolution des échantillons de U-Th-monazites-chéralites $Nd_{0,81}Ca_{0,1}U_{0,04}Th_{0,05}PO_4$ après environ 30 jours dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ ou dans HCl 0,1 mol.L⁻¹, à 29°C ou à 90°C.

L'ensemble des diffractogrammes présentés sur la Figure 74 semblent similaires, quels que soient le milieu et la température de dissolution. Par rapport au diagramme initial de l'échantillon de U-Th-monazite-chéralite, aucun pic supplémentaire ni aucun élargissement des pics n'est mis en évidence, excluant ainsi la présence d'une phase secondaire néoformée présentant une structure cristalline différente. Les diffractogrammes RX obtenus lors de ces analyses ont été affinés par la méthode Rietveld (Tableau 34).

Tableau 34 : Paramètres de maille extraits du fichier .cif obtenus à l'issue de l'affinement par la méthode de Rietveld des diffractogrammes RX du solide initial et des résidus recueillis à l'issue de la dissolution de $\text{Nd}_{0,81}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,04}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$ dans HNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et dans HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Milieu de dissolution	T (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	v (Å ³)
Solide initial		6,7303(1)	6,9444(1)	6,4050(1)	103,68(1)	290,86(1)
HNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$	29	6,7367(1)	6,9510(1)	6,4103(1)	103,68(1)	291,65(1)
	90	6,7354(1)	6,9496(1)	6,4105(1)	103,68(1)	291,55(1)
HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$	29	6,7359(1)	6,9499(1)	6,4108(1)	103,68(1)	291,60(1)
	90	6,7351(1)	6,9494(1)	6,4102(1)	103,68(1)	291,51(1)

Bien que l'analyse des diffractogrammes présentés dans la Figure 74 ne révèle que les pics caractéristiques de la monazite-chéralite, la comparaison des paramètres de maille du solide initial ($\text{Nd}_{0,81}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,04}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$) avec ceux obtenus après dissolution révèle une légère différence. En effet, si les paramètres de maille des composés post-dissolution semblent tous similaires, leur volume de maille est toutefois légèrement supérieur à celui déterminé pour l'échantillon initial. En examinant les volumes de maille obtenus lors de la caractérisation des U-Th-monazites-chéralites $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1-\gamma}\text{Th}_\gamma\text{PO}_4$ ($0 \leq \gamma \leq 0,1$) présentés dans le Tableau 30, les volumes de maille des résidus de dissolution se rapprochent de ceux obtenus pour $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$ (291,55 Å³). De plus, Qin *et al.* [5] ont également reporté un volume de maille similaire pour cet échantillon (291,53 Å³). Cette légère variation pourrait indiquer un léger enrichissement en thorium dans le solide post lixiviation.

Afin de confirmer cette hypothèse, des simulations ont été effectuées à l'aide du logiciel PHREEQC [30] pour calculer les indices de saturation des principales phases susceptibles de contrôler la solubilité de la U-Th-monazite-chéralite. Comme les concentrations de calcium et de thorium étaient inférieures aux limites de détection, ces simulations ont été réalisées en fixant ces valeurs aux limites de détection respectives de la technique utilisée, à savoir $4,2 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ pour le calcium et $1,6 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ pour le thorium. Les concentrations de néodyme, d'uranium et de phosphore utilisées pour ces simulations sont répertoriées dans le Tableau 35.

Tableau 35 : Concentrations élémentaires moyennes retenues pour les simulations menées à l'aide du logiciel PHREEQC à l'issue des expériences de dissolution de $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,04}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$.

	T (°C)	[Nd] _{eq} (10^{-7} mol.L ⁻¹)	[U] _{eq} (10^{-7} mol.L ⁻¹)	[P] _{eq} (10^{-7} mol.L ⁻¹)
HNO₃ 0,1 mol.L⁻¹	29	1,3 ± 0,1	0,7 ± 0,1	3,5 ± 0,4
	43	2,8 ± 0,4	1,0 ± 0,1	5,0 ± 0,6
	63	7,0 ± 0,6	1,1 ± 0,1	9,2 ± 0,9
	90	11,7 ± 1,6	1,0 ± 0,1	13,5 ± 0,7
HCl 0,1 mol.L⁻¹	29	0,7 ± 0,1	2,9 ± 0,1	5,8 ± 0,5
	40	1,5 ± 0,6	2,4 ± 0,1	6,0 ± 1,0
	60	4,6 ± 0,6	0,9 ± 0,1	6,4 ± 1,3
	90	9,4 ± 0,6	0,9 ± 0,1	12,0 ± 0,5

Les valeurs des indices de saturation calculées pour les principales phases potentiellement impliquées dans le contrôle de la solubilité sont regroupées dans le Tableau 36 pour toutes les conditions expérimentales examinées.

Tableau 36 : Valeurs des indices de saturation obtenues par simulation à l'aide du logiciel PHREEQC [15] des principales phases d'intérêt lors de la dissolution de $\text{Nd}_{0,81}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,04}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$ dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ et dans HCl 0,1 mol.L⁻¹.

Milieu de dissolution	T (°C)	Rhabdophane $\text{NdPO}_4, 0,667 \text{ H}_2\text{O}$	PHPTH $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4), n\text{H}_2\text{O}$	Th-monazite-chéralite $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$
HNO₃ 0,1 mol.L⁻¹	29	-7,5	-12,2	19,7
	43	-6,7	-11,0	20,2
	63	-5,7	-9,3	20,7
	90	-5,0	-7,8	21,0
HCl 0,1 mol.L⁻¹	29	-7,4	-11,5	19,8
	43	-7,0	-11,3	20,0
	63	-6,1	-10,0	20,4
	90	-5,2	-8,3	20,8

D'après les résultats de ces simulations (Tableau 36), il semble que la Th-monazite-chéralite soit effectivement la phase contrôlant la solubilité lors de la dissolution de la U-Th-monazite-chéralite. En effet, l'indice de saturation correspondant à la Th-monazite-chéralite est systématiquement positif pour toutes les conditions de dissolution étudiées, indiquant ainsi une tendance à la précipitation de cette phase. Cette observation est également appuyée

par l'analyse des courbes de dissolution, pour lesquelles le néodyme, le calcium, le thorium et le phosphore atteignent rapidement un équilibre avec la solution.

Bilan du Chapitre 4

Afin d'évaluer l'effet de l'incorporation de thorium sur les U-monazites-chérolites, la première étape a consisté à préparer des échantillons incorporant à la fois de l'uranium et du thorium. La méthode de synthèse décrite dans le chapitre 1 et optimisée pour les U-monazites-chérolites a été employée. Elle a conduit à la formation d'un composé de type rhabdophane de formule $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1-\gamma}\text{Th}_{\gamma}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (avec $0 \leq \gamma \leq 0,1$), suite à un traitement hydrothermal à 110 °C pendant 4 jours. Comme pour les échantillons ne contenant que de l'uranium, la conversion thermique des précurseurs U-Th-rhabdophanes en U-Th-monazite-chérolite a été entreprise et suivie en utilisant les analyses ATD/ATG ainsi que la DRX en température *in-situ*. Une légère différence entre les échantillons ne contenant que de l'uranium et ceux renfermant de l'uranium et du thorium a été observée. En effet, l'ajout de thorium a entraîné une légère augmentation (d'environ 30°C) de la température de conversion des précurseurs en monazite-chérolite. De plus, cette étude a révélé que la température de conversion augmentait également avec la teneur en thorium, ce qui apparaît en accord avec les résultats reportés par Terra [7]. Ainsi, la conversion thermique des échantillons a été réalisée à 1100 °C pendant 6 heures sous air.

À l'issue de cette calcination, les échantillons de monazite-chérolite ont été soumis à une caractérisation approfondie à l'aide d'un large éventail de techniques analytiques. À l'échelle du laboratoire, les composés se sont révélés purs selon toutes les techniques utilisées (DRX, MEB, IR et Raman). Cependant, étant donné la détection d'une phase uranyle minoritaire sur les composés ne contenant que de l'uranium, des analyses plus sensibles telles que le HERFD-XANES et la DRX sur synchrotron ont également été effectuées sur le composé mixte contenant à la fois 5 %mol. d'uranium et 5 %mol. de thorium ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$). Le spectre HERFD-XANES d'absorption au seuil M_4 de l'uranium enregistré pour le solide $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$ a révélé la coexistence d'environ 72 %mol. d'uranium (IV) et 28 %mol d'uranium (VI). La présence d'uranium (VI) a été attribuée à une phase secondaire mineure, détectée uniquement par diffraction des rayons X sur synchrotron dans l'échantillon de $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$.

La deuxième partie de l'étude a consisté à évaluer la capacité de frittage des composés mixtes. À cet effet, le frittage direct des précurseurs rhabdophane $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a été effectué sous air. Plusieurs pastilles ont ainsi été préparées pour être soumises aux différentes conditions expérimentales, identiques à celles sélectionnées pour les U-monazites-chérolites, (1200, 1250, 1300 ou 1350 °C pendant 1, 3, 6 ou 12 heures). La densité relative et la porosité de chaque pastille ont été déterminées par des mesures géométriques et de pycnométrie à hélium, tandis que la taille des grains a été évaluée à l'aide de la méthode SEraMic [14] après polissage des échantillons. Cette étude a permis d'obtenir des solutions solides denses, présentant des taux de densification compris

entre 87 et 92 % et des tailles de grains comprises entre 0,82 et 5,2 μm . En comparant ces résultats à ceux obtenus pour les U-monazites-chérolites, il apparaît que les densités des composés mixtes sont plus homogènes que celles des composés contenant uniquement de l'uranium. De plus, les micrographies obtenues en mode BSE n'ont pas révélé la présence de phase secondaire enrichie en uranium, contrairement à ce qui était observé pour les U-monazites-chérolites, suggérant l'absence de démixtion au sein de ces échantillons lors du processus de frittage. L'établissement de la trajectoire de frittage a permis de mettre en évidence deux étapes : la densification et la croissance granulaire. Cependant, il reste difficile de déterminer précisément les conditions sous lesquelles intervient la transition entre ces deux domaines. Cette étude mérite donc d'être approfondie et complétée par de nouvelles expériences en considérant d'autres conditions de frittage.

La dernière partie de cette étude a consisté à évaluer la durabilité chimique des matériaux préparés. Pour ce faire, les poudres de monazites-chérolites de formule $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,05}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$ ont d'abord été soumises à une étape de pré-lixiviation afin de procéder à la dissolution sélective de la phase secondaire et d'obtenir des U-Th-monazites-chérolites purifiées de formule $\text{Nd}_{0,81}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,04}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$. La dissolution de la monazite-chérolite incorporant 4 %mol. d'uranium et 5 %mol. de thorium a ensuite été étudiée dans deux milieux (HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ et HCl 0,1 mol.L⁻¹) et à différentes températures (29, 43, 63 et 90 °C). Pour l'ensemble des conditions expérimentales étudiées, il n'a pas été possible de mesurer les concentrations du calcium et du thorium, suggérant la précipitation très rapide de ces deux éléments. C'est également le cas du néodyme et du phosphore pour lesquels un équilibre semble atteint dès le 5^{ème} jour de dissolution. Simultanément, l'uranium présente deux vitesses de dissolution pour chaque système de dissolution ($R_{L,0}$ et $R_{L,t}$). Les valeurs de $R_{L,0}$ correspondent à la vitesse de dissolution avant la précipitation des autres éléments, tandis que les valeurs de $R_{L,t}$ correspondent à la vitesse de dissolution ralentie par la saturation des autres éléments.

A l'issue des expériences de dissolution, les solides ont été soumis à une analyse par DRX synchrotron. Les volumes de maille déterminés se sont avérés très proches de celui de la Th-monazite-chérolite. Des simulations thermodynamiques par PHREEQC ont également été réalisées dans le but de calculer les indices de saturation des éventuelles phases susceptibles de contrôler la solubilité de la U-Th-monazite-chérolite. Ces simulations ont confirmé l'atteinte de la saturation vis-à-vis de la Th-monazite-chérolite ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$).

À la lumière de ces résultats, il est évident que l'incorporation simultanée du thorium dans les U-monazites-chérolites entraîne une amélioration significative de la durabilité chimique des solides (respectivement d'un facteur 2 à 17 lors des dissolutions dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ à 29 et 90 °C). Cette amélioration peut être attribuée au fait que le thorium semble protéger l'uranium de l'oxydation et comme il précipite extrêmement vite, il offre une protection globale au matériau. L'ajout de thorium dans le composé U-monazite-chérolite vise donc à créer un système protecteur pour l'uranium, ce qui constitue un avantage significatif

pour le développement de ce type de matériau dans l'optique d'une immobilisation efficace pour le long terme.

Références du chapitre 4

- [1] C. Gausse, Synthèse et dissolution de matrices phosphatées de structure, Thèse de l'Université de Montpellier, 2016.
- [2] D. Qin, Incorporation d'actinides tétravalents dans des structures de type monazite : synthèse, frittage et comportement à long terme, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 2020.
- [3] A. Mesbah, N. Clavier, E. Elkaim, C. Gausse, I.B. Kacem, S. Szenknect, N. Dacheux, Monoclinic Form of the Rhabdophane Compounds: $\text{REEPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$, *Crystal Growth & Design*, 14 (2014) 5090–5098.
- [4] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A*, 32 (1976) 751–767.
- [5] D. Qin, A. Mesbah, N. Clavier, S. Szenknect, N. Dacheux, From Th-Rhabdophane to Monazite-Cheralite Solid Solutions: Thermal Behavior of $\text{Nd}_{1-2x}\text{Th}_x\text{Ca}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0-0.15$), *Crystal Growth & Design*, 19 (2019) 2794–2801.
- [6] K. M. Kurbanov, V.A. Efremov, V.P. Orlovsky, On crystal structure of NdPO_4 , *Kristallografiya*, 1986, 800–802.
- [7] O. Terra, Incorporation d'actinides tétravalents dans trois matrices phosphatées: britholite, monazite/brabantite et Phosphate-Diphosphate de Thorium (Bêta-PDT), Thèse de l'Université Paris XI, 2005.
- [8] B. Sitaud, P. L. Solari, S. Schlutig, I. Llorens, H. Hermange, Characterization of radioactive materials using the MARS beamline at the synchrotron SOLEIL, *Journal of Nuclear Materials*, 425 (2012) 238–243.
- [9] D. Qin, A. Mesbah, J. Lautru, S. Szenknect, N. Dacheux, N. Clavier, Reaction sintering of rhabdophane into monazite-cheralite $\text{Nd}_{1-2x}\text{Th}_x\text{Ca}_x\text{PO}_4$ ($x = 0 - 0.1$) ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 40 (2020) 911–922.
- [10] J. M. Montel, B. Glorieux, A. M. Seydoux-Guillaume, R. Wirth, Synthesis and sintering of a monazite–brabantite solid solution ceramic for nuclear waste storage, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67 (2006) 2489–2500.
- [11] B. Glorieux, J.M. Montel, M. Matecki, Synthesis and sintering of a monazite–brabantite solid solution ceramics using metaphosphate, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (2009) 1679–1686.
- [12] K. Popa, M. Cologna, L. Martel, D. Staicu, A. Cambriani, M. Ernstberger, P. E. Raison, J. Somers, $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$ cheralite as a candidate ceramic nuclear waste form: Spark plasma sintering and physicochemical characterisation, *Journal of the European Ceramic Society*, 36 (2016) 4115–4121.
- [13] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J. Y. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, A. Cardona, Fiji: an open-source platform for biological-image analysis, *Nature Methods*, 9 (2012) 676–682.
- [14] R. Podor, X. Le Goff, J. Lautru, H. P. Brau, M. Massonnet, N. Clavier, SEraMic: A semi-automatic method for the segmentation of grain boundaries, *Journal of the European Ceramic Society*, 41 (2021) 5349–5358.
- [15] L. Toran, D. Grandstaff, PHREEQC and PHREEQCI: Geochemical Modeling with an Interactive Interface, (2002).

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans le but d'optimiser la gestion des déchets nucléaires, le conditionnement spécifique de certains radionucléides à vie longue est envisagé depuis plusieurs décennies dans des matrices de confinement spécifiques. L'incorporation d'actinides tétravalents ($An = U, Th$) dans des céramiques de structure monazitique pour le conditionnement à long terme des actinides mineurs (Am, Cm et Np) ainsi que du Pu , constitue la motivation de ce travail de thèse [1–4].

La première partie de ce travail a porté sur la préparation de solutions solides de monazite-chérolite incorporant de l'uranium ($Nd_{1-2x}Ca_xU_xPO_4$) via la précipitation, par voie hydrothermale, de précurseurs de structure rhabdophane ($Nd_{1-2x}Ca_xU_xPO_4, nH_2O$). Le protocole de synthèse décrit dans la littérature pour incorporer du thorium dans des céramiques de structure monazitique [5] a donc été adapté pour permettre l'incorporation d'actinides multivalents. Pour cela, la nature des réactifs a été modifiée car l'ajout d'ions nitrate lors de la synthèse aurait pu induire des phénomènes d'oxydation de l'uranium. De plus, le rapport Ca / U a également été ajusté afin d'obtenir des composés monophasés. Ainsi, **des précurseurs de type rhabdophane monophasés, de formule $Nd_{1-2x}Ca_xU_xPO_4, nH_2O$, ont été obtenus pour des taux d'incorporation allant jusqu'à 10 %mol. ($x \leq 0,1$).**

Des solutions solides de U-monazites-chérolites ont ensuite été obtenues par conversion thermique (6 h à 1100 °C) des précurseurs rhabdophane sous atmosphère inerte (argon) ou oxydante (air). A l'issue d'un traitement thermique **sous argon**, les analyses par diffraction des rayons X ont systématiquement révélé **la présence de l'intermédiaire réactionnel $\alpha-UP_2O_7$ dans les échantillons de monazite-chérolite**. Il est probable que la présence de $\alpha-UP_2O_7$ résulte de l'excès d'uranium (par rapport au calcium) et des lacunes dans la structure de l'U-rhabdophane. Dans ce contexte, l'uranium en excès démixerait lors du traitement thermique, formant ainsi le diphosphate d'uranium $\alpha-UP_2O_7$ en tant que phase secondaire. Cependant, ce phénomène n'a pas été constaté lors du traitement thermique sous air. Toutefois, une étude antérieure [7] a révélé que, la stabilité de la phase $\alpha-UP_2O_7$ en conditions oxydantes était moins prononcée qu'en conditions inertes. Il est donc envisageable qu'un processus analogue se produise lors de la conversion thermique sous air. Cependant, étant donné la dégradation de la phase $\alpha-UP_2O_7$ en présence d'air, elle ne pourrait pas être détectée par diffraction des rayons X.

A l'échelle du laboratoire, les composés convertis **sous air** apparaissent monophasés. Toutefois, lors de la caractérisation de ces échantillons par des techniques analytiques plus sensibles (HERFD-XANES et DRX synchrotron), **la présence d'une phase secondaire mineure a été détectée**. Bien qu'elle n'ait pas pu être clairement identifiée, l'analyse par HERFD-XANES a montré qu'il s'agissait d'une (ou plusieurs) phase(s) contenant de l'uranyle. Cette phase a été facilement éliminée par lavage de l'échantillon dans une solution de HCl 0,1 mol.L⁻¹. En supposant que les éléments libérés en solution proviennent uniquement d'une seule phase secondaire, leur stœchiométrie serait approximativement de $Ca : P = 0,15$ et $U : P = 0,78$.

Plusieurs hypothèses ont alors été formulées pour expliquer la formation de cette phase secondaire mineure. Les plus probables sont les suivantes : la présence d'un excès d'uranium dans le précurseur rhabdophane, se manifestant sous forme d'une phase minoritaire qui se transformerait en phosphate d'uranyle au cours du traitement thermique. Selon une autre hypothèse, l'uranium serait bien incorporé dans le rhabdophane, mais comme lors du traitement thermique sous argon, l'uranium en excès formerait un phosphate d'uranyle. Cette démixtion suggérerait alors que la structure de la monazite-chéralite est légèrement moins flexible que celle du rhabdophane. Autrement dit, si cette hypothèse se révèle exacte, cela suggère que les limites d'incorporation de l'uranium dans la structure du rhabdophane diffèrent légèrement de celles de la monazite-chéralite.

La Figure 75 illustre le schéma récapitulatif des composés résultant de la conversion thermique des précurseurs U-rhabdophanes en U-monazites-chéralites, pour les deux atmosphères considérées dans cette étude.

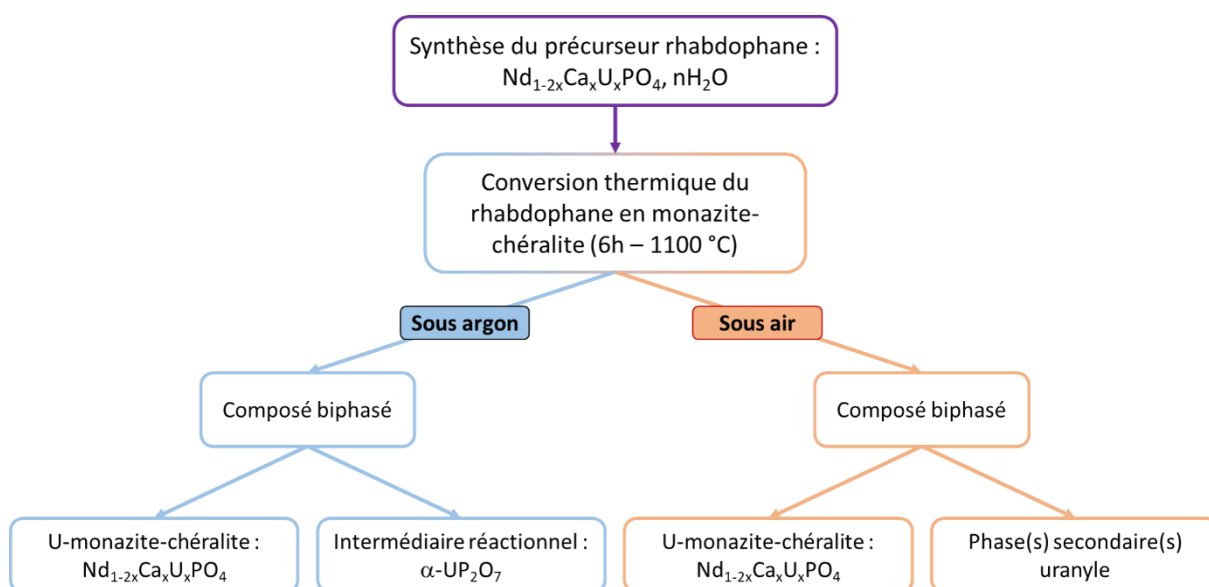


Figure 75 : Schéma récapitulatif des différents composés obtenus à l'issue de la préparation des U-monazite-chéralite par précipitation hydrothermale des précurseurs rhabdophane, suivi d'un traitement thermique sous argon ou sous air.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à l'étude de la capacité au frittage des U-monazites-chéralites $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{U}_x\text{PO}_4$ ($x = 0,1$), par frittage direct des précurseurs rhabdophanes. Pour cela, plusieurs pastilles de U-rhabdophane ont été mises en forme puis soumises à une étape de frittage dans un four à moufle sous air. Des analyses densimétriques et granulométriques ont été menées sur des séries d'échantillons frittés à différentes températures et pour plusieurs durées de traitement thermique. Les densités obtenues pour $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1}\text{PO}_4$ se situent entre 84 % et 94 %, valeurs inférieures à celles reportées dans la littérature pour les Th-monazites-chéralites [8–11]. En revanche, la taille moyenne des grains semble légèrement supérieure à celle obtenue par Qin *et al.* pour $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{Th}_{0,1}\text{PO}_4$ [11].

À la lumière des résultats exposés dans cette étude, les conditions de frittage les plus adéquates pour le frittage direct des U-rhabdophanes en U-monazite chéralite seraient les suivantes : une température située entre 1200 et 1250°C, conjuguée à une durée de palier isotherme de 6 heures. Cela permettrait d'obtenir des **matériaux denses, avec une densité relative d'environ 93 %, et présentant une taille moyenne de grains d'environ 2 à 3 μm .**

Le troisième chapitre de ce travail a été principalement consacré à l'étude de la dissolution des solutions solides U-monazite-chéralite (à l'état pulvérulent), converties sous air. Les solides préparés sous air présentant une phase secondaire mineure, une étape de pré-lixiviation a été nécessaire afin de suivre uniquement la dissolution de la solution solide U-monazite-chéralite.

D'un point de vue cinétique, la dissolution de la U-monazite-chéralite ($\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$) s'est révélée **congruente** dans les deux milieux de dissolution étudiés (HNO_3 et HCl 0,1 mol.L⁻¹) et pour la gamme de températures considérée (de 29 à 90 °C). De plus, **les vitesses de dissolution sont demeurées très faibles pour l'ensemble des conditions investiguées** ($R_{L,0}(U) = 5,8 \times 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ et $R_{L,0}(U) = 4,9 \times 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ dans HCl 0,1 mol.L⁻¹ à 90 °C), **ce qui démontre l'excellente durabilité chimique de la structure monazitique**. L'effet du milieu de dissolution (HNO_3 ou HCl 0,1 mol.L⁻¹) paraît donc modéré, malgré le caractère oxydant des ions nitrate vis-à-vis de l'U(IV).

L'influence de la température a également été étudiée dans les deux milieux de dissolution. Comme attendu, une augmentation de la température entraîne une augmentation de la vitesse de dissolution normalisée. Toutefois, en milieu nitrique, les vitesses de dissolution obtenues à 43 °C sont similaires à celles relevées à 29 °C, entraînant ainsi une rupture de pente à 43 °C. Ce phénomène pourrait suggérer l'existence de deux mécanismes de dissolution distincts. L'énergie d'activation apparente de la réaction de dissolution de la U-monazite-chéralite entre 43 et 90 °C atteint respectivement $40 \pm 7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $68 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ dans HNO_3 et HCl 0,1 mol.L⁻¹. Ces valeurs sont cohérentes avec les données de la littérature pour les monazites et monazites-chéralites [12–16], référencées entre 39 et 54 kJ.mol⁻¹, ce qui suggère que **la dissolution de ces phases est contrôlée par des phénomènes de surface (adsorption d'espèces à l'interface solide-solution)**.

Les différentes expériences de dissolution de $\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$ ont révélé l'établissement **rapide d'un phénomène de saturation** au sein de la solution. Plusieurs hypothèses ont été formulées pour expliquer un tel ralentissement de la vitesse de dissolution. La première hypothèse implique que la solubilité de la U-monazite-chéralite est contrôlée par la précipitation d'une phase secondaire. Cependant, la caractérisation des résidus de dissolution n'a pas confirmé cette hypothèse, aucune phase secondaire de structure différente de la monazite-chéralite initiale n'ayant été mise en évidence. De plus, les calculs des indices de saturation réalisés à l'aide du logiciel PHREEQC [17] ont confirmé

l'absence de conditions de saturation pour l'ensemble des phases répertoriées dans la base de données. La deuxième hypothèse implique que la U-monazite-chérolite (ou le U-rhabdophane) contrôle elle-même la solubilité des ions en solution. Compte tenu de l'instabilité des phases à base d'U(IV) dans les conditions oxydantes testées dans ce travail, cette hypothèse impliquerait une protection particulièrement efficace de l'U(IV) par les groupements phosphates à l'interface solide/solution vis-à-vis des espèces oxydantes en solution. Enfin, la dernière hypothèse suggère l'existence d'un ralentissement des vitesses de dissolution en raison de la formation d'une couche passivante à l'interface solide/solution. Malgré l'absence de preuves claires à ce jour, la formation d'un gel à base de phosphate semble être l'hypothèse la plus probable, comme cela a déjà été mentionné pour d'autres phases phosphatées envisagées pour le confinement spécifique des actinides [18–20].

La quatrième et dernière partie de ce travail a été consacrée à la synthèse, au frittage et aux premiers tests de dissolution des **solutions solides de monazite-chérolite incorporant à la fois de l'uranium et du thorium**. Le protocole de synthèse utilisé pour l'incorporation de l'uranium seul a été appliqué, permettant l'obtention de précurseurs U-Th-rhabdophane ($\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1-y}\text{Th}_y\text{PO}_4, n\text{H}_2\text{O}$) purs ($0 \leq y \leq 0,1$). Les monazites-chérolites associées ont été obtenues après conversion thermique des rhabdophanes à 1100 °C sous air. Toutefois, à l'instar de leur analogue contenant uniquement de l'uranium, une phase secondaire mineure a été détectée par des analyses synchrotron. L'identification de cette phase s'est avérée encore plus complexe que celle des composés contenant de l'uranium, car elle contient seulement 1 %mass. d'uranium (VI). Cependant, les analyses par HERFD-XANES ont confirmé qu'il s'agissait d'une phase à base d'uranyle.

Le frittage direct des U-Th-rhabdophanes a également été effectué, permettant d'obtenir des céramiques denses et homogènes. Contrairement aux composés contenant uniquement de l'uranium, aucune phase secondaire traduisant une potentielle démixtion de l'uranium ou du thorium n'a été détectée. Pour toutes les conditions de frittage étudiées, **les pastilles présentent des densités relatives homogènes (comprises entre 87 et 92 %) et des tailles de grains similaires à celles des U-monazites-chérolites**.

Les tests de dissolution préliminaires réalisés sur les solides de U-Th-monazites-chérolites pré-lixiviés ($\text{Nd}_{0,81}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,04}\text{Th}_{0,05}\text{PO}_4$) ont montré un **impact significatif de l'incorporation du thorium**. En effet, deux régimes de dissolution ont été identifiés. Au cours d'un « pulse initial », la vitesse de relâchement de l'ensemble des éléments est importante, puis un second régime apparaît, caractérisé par une vitesse de dissolution très faible. Pour les composés contenant uniquement de l'uranium dissous dans HNO_3 0,1 mol.L⁻¹ à 90 °C, la vitesse de dissolution de l'uranium atteint $58 \times 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$. En revanche, **l'ajout de thorium conduit à une diminution d'un facteur 19 de la vitesse de dissolution ($R_{L,0}(U) = 3,3 \times 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)**. L'incorporation du thorium dans les U-monazites-chérolites diminue donc fortement la vitesse de dissolution, probablement en raison de la précipitation du néodyme, du calcium, du thorium et du phosphore. Les simulations par PHREEQC [12] ont permis de calculer les

indices de saturation de certaines phases susceptibles de précipiter. Il s'avère que **l'indice de saturation de la Th-monazite-chéralite est positif**. Il est donc probable que la Th-monazite-chéralite contrôle la solubilité de la U-Th-monazite-chéralite.

Les résultats obtenus au cours de ce travail de thèse ouvrent plusieurs perspectives de recherche. Concernant la synthèse, l'optimisation du protocole pour obtenir une précipitation quasi-totale des actinides pourrait être envisagée. De plus, des caractérisations plus approfondies des précurseurs rhabdophanes pourraient être réalisées afin de déterminer l'origine des différentes phases secondaires et ainsi d'en éviter la formation.

Les études portant sur le frittage des composés $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{U}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1-y}\text{Th}_y\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ réalisé au cours de ce travail pourraient être complétées. En effet, des analyses ATD/ATG et dilatométriques pourraient être effectuées afin de préciser les températures de décomposition de ces phases phosphatées ainsi que les durées de palier à ne pas dépasser. Parallèlement, il serait possible d'établir des cartes de frittage supplémentaires. En effet, dans le cadre de ce travail, le frittage a uniquement été réalisé sous air, et il serait important d'explorer des conditions de frittage sous atmosphère inerte.

En ce qui concerne les perspectives liées aux expériences de lixiviation des monazites-chéralites incorporant des actinides tétravalents, il serait pertinent de mener une étude multiparamétrique complète sur les solides convertis sous atmosphère inerte. Les expériences préliminaires réalisées dans le cadre de ce travail de thèse ont montré que la présence de l'intermédiaire $\alpha\text{-UP}_2\text{O}_7$ n'était pas un obstacle à l'utilisation de ces matériaux en tant que potentielle matrice de confinement. Par ailleurs, pour une meilleure compréhension des réactions menant à la dissolution de la matrice ($\text{Nd}_{0,82}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$), il convient d'approfondir les études sur le mécanisme d'altération des solutions solides monazite-chéralite à l'interface solide/solution. Le suivi de l'évolution de cette interface solide/liquide pourrait être réalisé en utilisant de nouvelles techniques analytiques, telles que la cryomicroscopie (Cryo-TEM). Cela permettrait de révéler la formation potentielle du gel.

En outre, il serait indispensable d'examiner les phénomènes de saturation lors de la lixiviation de pastilles frittées de monazite-chéralite dans des conditions analogues à celles rencontrées dans un site de stockage géologique profond (par exemple, un milieu carbonaté, avec des températures pouvant atteindre 80 à 90 °C).

Enfin, la transposition de cette étude pour préparer une monazite-chéralite incorporant du neptunium (IV) constitue également une perspective prometteuse. La réalisation d'un composé mixte à base de Th et Np serait pertinente, le Th jouant un rôle de stabilisateur pour le Np dans la structure NpTh-monazite-chéralite, de la même manière que pour l'uranium dans les composés UTh-monazite-chéralite.

Par ailleurs, il serait intéressant d'explorer l'incorporation simultanée d'actinides aliovalents. En effet, certaines études [21-24] ont montré qu'il est possible d'incorporer du curium et de l'américium dans les solutions solides de monazite-chéralite. Ainsi, si le

neptunium se comporte de manière similaire à l'uranium, cela suggérerait qu'il serait possible d'incorporer l'ensemble des actinides mineurs dans cette solution solide.

Pour finir, il serait donc pertinent d'étudier les effets de l'irradiation sur la dissolution afin de vérifier que la matrice conserve sa durabilité, même en présence d'une radiolyse importante.

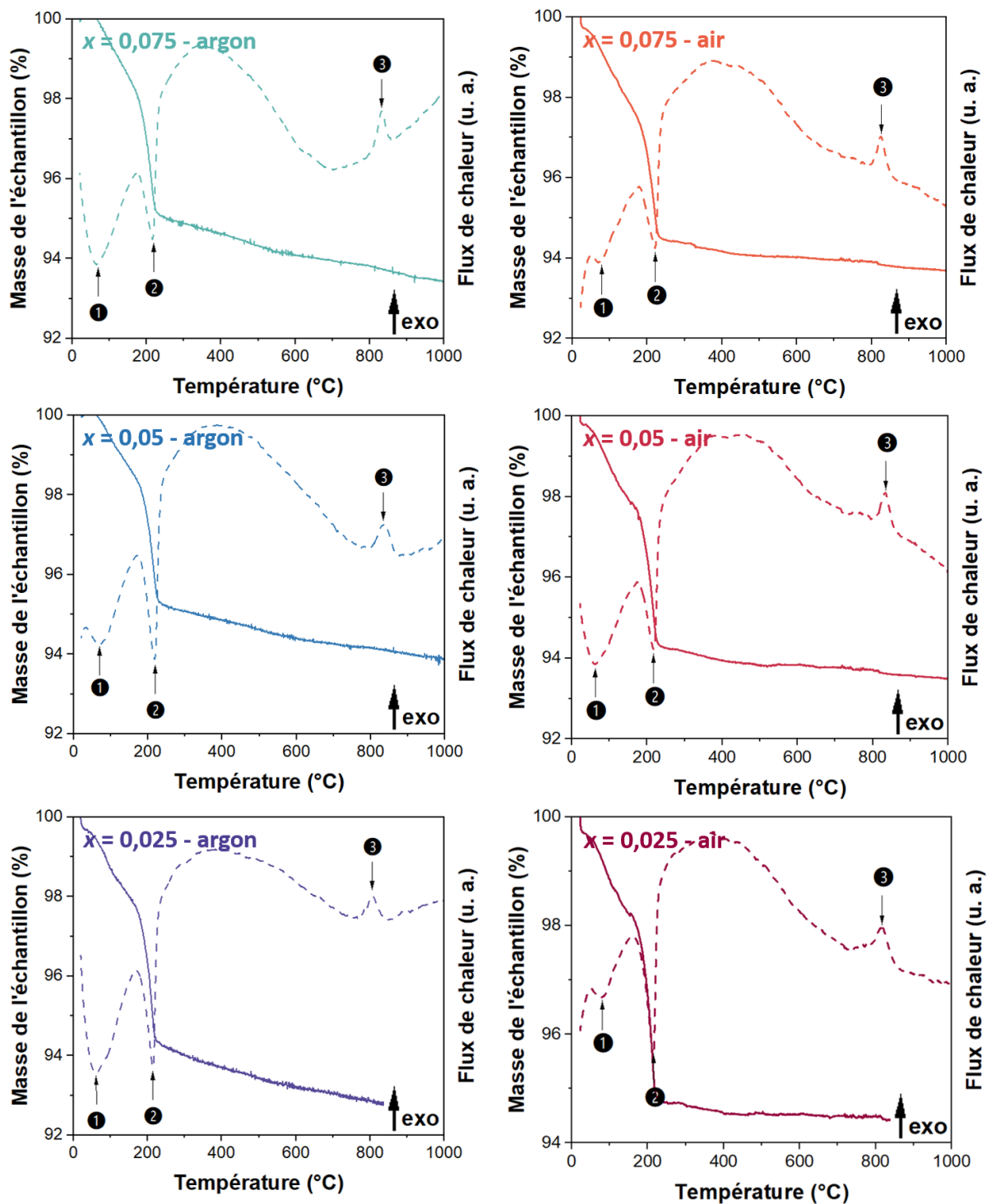
Références des Conclusions et Perspectives

- [1] N. Dacheux, N. Clavier, R. Podor, Versatile Monazite: Resolving geological records and solving challenges in materials science: Monazite as a promising long-term radioactive waste matrix: Benefits of high-structural flexibility and chemical durability, *American Mineralogist*, 98 (2013) 833–847.
- [2] L. A. Boatner, G. W. Beall, M. M. Abraham, C. B. Finch, P. G. Huray, M. Rappaz, Monazite and Other Lanthanide Orthophosphates as Alternate Actinide Waste Forms, C. J. M. Northrup, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, Springer US, Boston, MA, 1980, 289–296.
- [3] R. C. Ewing, L. Wang, Phosphates as Nuclear Waste Forms, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 48 (2002) 673–699.
- [4] B. I. Omel'yanenko, T. S. Livshits, S. V. Yuditsev, B. S. Nikonov, Natural and artificial minerals as matrices for immobilization of actinides, *Geology of Ore Deposits*, 49 (2007) 173–193.
- [5] D. Qin, A. Mesbah, C. Gausse, S. Szenknect, N. Dacheux, N. Clavier, Incorporation of thorium in the rhabdophane structure: Synthesis and characterization of $\text{Pr}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ solid solutions, *Journal of Nuclear Materials*, 492 (2017) 88–96.
- [6] D. Qin, A. Mesbah, N. Clavier, S. Szenknect, N. Dacheux, From Th-Rhabdophane to Monazite-Cheralite Solid Solutions: Thermal Behavior of $\text{Nd}_{1-2x}\text{Th}_x\text{Ca}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0-015$), *Crystal Growth & Design*, 19 (2019) 2794–2801.
- [7] V. Brandel, N. Dacheux, M. Genet, Reexamination of Uranium (IV) Phosphate Chemistry, *Journal of Solid State Chemistry*, 121 (1996) 467–472.
- [8] J. M. Montel, B. Glorieux, A. M. Seydoux-Guillaume, R. Wirth, Synthesis and sintering of a monazite–brabantite solid solution ceramic for nuclear waste storage, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67 (2006) 2489–2500.
- [9] B. Glorieux, J.M. Montel, M. Matecki, Synthesis and sintering of a monazite–brabantite solid solution ceramics using metaphosphate, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (2009) 1679–1686.
- [10] K. Popa, M. Cologna, L. Martel, D. Staicu, A. Cambriani, M. Ernstberger, P. E. Raison, J. Somers, $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$ cheralite as a candidate ceramic nuclear waste form: Spark plasma sintering and physicochemical characterisation, *Journal of the European Ceramic Society*, 36 (2016) 4115–4121.
- [11] D. Qin, A. Mesbah, J. Lautru, S. Szenknect, N. Dacheux, N. Clavier, Reaction sintering of rhabdophane into monazite-cheralite $\text{Nd}_{1-2x}\text{Th}_x\text{Ca}_x\text{PO}_4$ ($x = 0 - 01$) ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 40 (2020) 911–922.
- [12] E. H. Oelkers, F. Poitrasson, An experimental study of the dissolution stoichiometry and rates of a natural monazite as a function of temperature from 50 to 230 °C and pH from 1.5 to 10, *Chemical Geology*, (2002).
- [13] C. Gausse, S. Szenknect, A. Mesbah, N. Clavier, S. Neumeier, N. Dacheux, Dissolution kinetics of monazite LnPO_4 (Ln = La to Gd): A multiparametric study, *Applied Geochemistry*, 93 (2018) 81–93.
- [14] O. Terra, N. Clavier, N. Dacheux, R. Podor, Preparation and characterization of lanthanum–gadolinium monazites as ceramics for radioactive waste storage, *New Journal of Chemistry*, 27 (2003) 957–967.
- [15] D. Qin, Incorporation d'actinides tétravalents dans des structures de type monazite : synthèse, frittage et comportement à long terme, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 2020.

- [16] Y. Arinicheva, C. Gausse, S. Neumeier, F. Brandt, K. Rozov, S. Szenknect, N. Dacheux, D. Bosbach, G. Deissmann, Influence of temperature on the dissolution kinetics of synthetic LaPO_4 -monazite in acidic media between 50 and 130 °C, *Journal of Nuclear Materials*, 509 (2018) 488–495.
- [17] L. Toran, D. Grandstaff, PHREEQC and PHREEQCI: Geochemical Modeling with an Interactive Interface, (2002).
- [18] N. Clavier, Elaboration de phosphate-diphosphate de thorium et d'uranium (beta-PDTU) et de matériaux composites beta-PDTU/monazite à partir de précurseurs cristallisés. Etudes du frittage et de la durabilité chimique, Thèse de l'Université Paris XI, 2004.
- [19] A. C. Thomas, N. Dacheux, P. Le Coustumer, V. Brandel, M. Genet, Kinetic and thermodynamic study of the thorium phosphate–diphosphate dissolution, *Journal of Nuclear Materials*, 281 (2000) 91–105.
- [20] A. C. Thomas, N. Dacheux, P. Le Coustumer, V. Brandel, M. Genet, Kinetic and thermodynamic studies of the dissolution of thorium–uranium (IV) phosphate–diphosphate solid solutions, *Journal of Nuclear Materials*, 295 (2001) 249–264.
- [21] K. Popa, J. F. Vigier, L. Martel, D. Manara, J. Y. Colle, O. D. Blanco, T. Wiss, D. Freis, R. J. M. Konings, Synthesis, Characterization, and Stability of Americium Phosphate, AmPO_4 , *Inorganic Chemistry*, 59 (2020) 6595–6602.
- [22] E. B. Anderson, B. E. Burakov, Ceramics for the immobilization of plutonium and americium: current progress of R&D of the VG Khlopin Radium Institute, *Materials Research Society*, 2004.
- [23] D. Bregiroux, R. Belin, P. Valenza, F. Audubert, D. Bernache-Assollant, Plutonium and americium monazite materials: Solid state synthesis and X-ray diffraction study, *Journal of Nuclear Materials*, 366 (2007) 52–57.
- [24] N. Clavier, R. Podor, N. Dacheux, Crystal chemistry of the monazite structure, *Journal of the European Ceramic Society*, 31 (2011) 941–976.

ANNEXES

Annexe A : Analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles enregistrées lors de la conversion du rhabdophane $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{U}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ effectuée sous argon (①) et sous air (②).



Annexe B : Exemple des données saisies pour les simulations PHREEQC, accompagné de la base de données complétée.

```
##### DATABASE EDITION #####

SOLUTION_MASTER_SPECIES

Nd          Nd+3          0          Nd          144.242    #LLNL

SOLUTION_SPECIES

1.000 Nd+3 = Nd+3          #LLNL
log_k 0

2.0000 HPO4-2 + 1.0000 Nd+3 = Nd(HPO4)2-          #LLNL
log_k          +9.1000

2.0000 HPO4-2 + 1.0000 Nd+3 - 2.0000 H+ = Nd(PO4)2-3          #LLNL
log_k          -5.1437

2.0000 Nd+3 + 2.0000 H2O - 2.0000 H+ = Nd2(OH)2+4          #LLNL
log_k          -13.8902

1.0000 Nd+3 + 1.0000 HPO4-2 + 1.0000 H+ = NdH2PO4+2          #LLNL
log_k          +9.5152
-delta_H      -15.736      kJ/mol
-analytic 1.2450e+002 6.4953e-002 -4.0524e+002 -5.3728e+001 -6.3603e+000

1.0000 Nd+3 + 1.0000 HPO4-2 = NdHPO4+          #LLNL
log_k          +5.4000

1.0000 Nd+3 + 1.0000 NO3- = NdNO3+2          #LLNL
log_k          +0.7902
-delta_H      -27.8529      kJ/mol
-analytic 3.3850e+001 2.7112e-002 1.4404e+003 -1.8570e+001 2.2466e+001

1.0000 Nd+3 + 1.0000 H2O - 2.0000 H+ = NdO+          #LLNL
log_k          -17.0701
-delta_H      116.386      kJ/mol
-analytic 1.8961e+002 3.0563e-002 -1.4153e+004 -6.8024e+001 -2.2089e+002

2.0000 H2O + 1.0000 Nd+3 - 4.0000 H+ = NdO2-          #LLNL
log_k          -37.0721
-delta_H      298.88      kJ/mol
-analytic 1.9606e+002 1.4784e-002 -2.1838e+004 -6.6399e+001 -3.4082e+002

2.0000 H2O + 1.0000 Nd+3 - 3.0000 H+ = NdO2H          #LLNL
log_k          -26.3702
-delta_H      230.681      kJ/mol
-analytic 3.4617e+002 4.5955e-002 -2.3960e+004 -1.2361e+002 -3.7398e+002

1.0000 Nd+3 + 1.0000 H2O - 1.0000 H+ = NdOH+2          #LLNL
log_k          -8.1274
-delta_H      80.8223      kJ/mol
-analytic 6.6963e+001 1.2182e-002 -6.2797e+003 -2.3300e+001 -9.8008e+001

1.0000 Nd+3 + 1.0000 HPO4-2 - 1.0000 H+ = NdPO4          #LLNL
```

log_k -0.5218

PHASES

NdPO4:0.667H₂O #Gausse

NdPO4:0.667H₂O = 1.000 Nd+3 + PO4-3 + 0.667H₂O

log_k -25.6

-delta_H -22 kJ/mol

Nd(OH)3 #LLNL

Nd(OH)3 = - 3.0000 H+ + 1.0000 Nd+3 + 3.0000 H₂O

log_k 18.0852

Nd(OH)3(am) #LLNL

Nd(OH)3 = - 3.0000 H+ + 1.0000 Nd+3 + 3.0000 H₂O

log_k 20.4852

Nd(OH)3(c) #LLNL

Nd(OH)3 = - 3.0000 H+ + 1.0000 Nd+3 + 3.0000 H₂O

log_k 15.7852

Nd2O3 #LLNL

Nd2O3 = - 6.0000 H+ + 2.0000 Nd+3 + 3.0000 H₂O

log_k 58.6000

NdPO4:10H₂O #LLNL

NdPO4:10H₂O = -1.0000 H+ + 1.0000 HPO4-2 + 1.0000 Nd+3 + 10.0000 H₂O

log_k -12.1782

TPHPH #Qin

Th2(PO4)2(HPO4):H₂O = + 2.0000 Th+4 + 2.0000 PO4-3 + 1.0000 HPO4-2 + 1.0000 H₂O

log_k -71.2

-delta_H -83.989 kJ/mol

-analytic -8.5922E+01 0e+000 4.3871E+03 0e+000 0e+000 0e+000

Th-rhabdophane #Qin

Ca0.1Th0.1Nd0.8PO4 + 3.0000 H+ = + 0.1000 Ca+2 + 0.1000 Th+4 + 0.8000 Nd+3 + 1.0000 H3(PO4)

log_k -9.495908

-analytic -39.06238294 0e+000 2344.793205 0e+000 0e+000 0e+000

Autunite #Gorman-Lewis

Ca(UO2)2(PO4)2 : 3H₂O = 1.0000 Ca+2 + 2.0000 UO2+2 + 2.0000 PO4-3 + 3.0000 H₂O

log_k -48.36

Chernikovite #Van Haverbeke

H(UO2)(PO4) : 3H₂O = 1.0000 H+ + 1.0000 UO2+2 + 1.0000 PO4-3 + 3.0000 H₂O

log_k -22.73

DATABASE EDITION END

SOLUTION 1 Disso Nd0.82Ca0.1U0.08PO4 HNO3 0.1 M 29 °C

temp 29

pH 1.02

pe 13.90

redox pe

units	mol/l
density	0.99778
Nd	8.7e-06
Ca	7.3e-07
U	9.7e-07
P	1.0e-05
N(5)	0.1 charge
-water	1 # kg

END

SOLUTION 2 Disso Nd0.82Ca0.1U0.08PO4 HNO3 0.1 M 40 °C

temp	43
pH	1.040
pe	13.46
redox	pe
units	mol/l
density	0.99403
Nd	7.1e-06
Ca	5.1e-07
U	7.2e-07
P	8.4e-06
N(5)	0.1 charge
-water	1 # kg

END

SOLUTION 3 Disso Nd0.82Ca0.1U0.08PO4 HNO3 0.1 M 60 °C

temp	63
pH	1.03
pe	13.41
redox	pe
units	mol/l
density	0.98507
Nd	1.2e-05
Ca	9.7e-07
U	1.4e-06
P	1.5e-05
N(5)	0.1 charge
-water	1 # kg

END

SOLUTION 4 Disso Nd0.82Ca0.1U0.08PO4 HNO3 0.1 M 90 °C

temp	90
pH	1.04
pe	13.14
redox	pe
units	mol/l
density	0.96738
Nd	1.1e-05
Ca	1.0e-06
U	1.4e-06
P	1.4e-05
N(5)	0.1 charge
-water	1 # kg

END

SOLUTION 5 Disso Nd0.82Ca0.1U0.08PO4 HCl 0.1 M 29 °C

temp	29
------	----

pH 1.040
 pe 10.44
 redox pe
 units mol/l
 density 0.9957
 Nd 1.3e-06
 Ca 6.0e-08
 U 1.2e-07
 P 1.6e-06
 Cl 0.1 charge
 -water 1 # kg

END

SOLUTION 6 Disso Nd0.82Ca0.1U0.08PO4 HCl 0.1 M 40 °C

temp 43
 pH 1.01
 pe 10.19
 redox pe
 units mol/l
 density 0.99575
 Nd 2.3e-06
 Ca 1.4e-07
 U 2.1e-07
 P 2.8e-06
 Cl 0.1 charge
 -water 1 # kg

END

SOLUTION 7 Disso Nd0.82Ca0.1U0.08PO4 HCl 0.1 M 60 °C

temp 63
 pH 1.02
 pe 9.68
 redox pe
 units mol/l
 density 0.98667
 Nd 7.3e-06
 Ca 5.8e-07
 U 7.2e-07
 P 8.9e-06
 Cl 0.1 charge
 -water 1 # kg

END

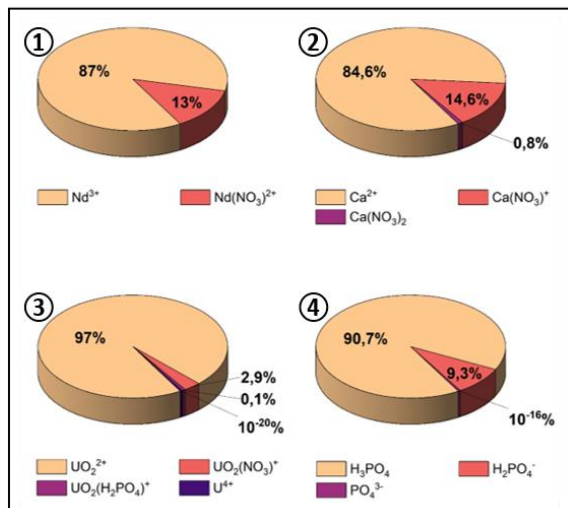
SOLUTION 8 Disso Nd0.82Ca0.1U0.08PO4 HCl 0.1 M 90 °C

temp 90
 pH 1.02
 pe 9.76
 redox pe
 units mol/l
 density 0.96879
 Nd 1.0e-05
 Ca 9.7e-07
 U 1.1e-06
 P 1.2e-05
 Cl 0.1 charge
 -water 1 # kg

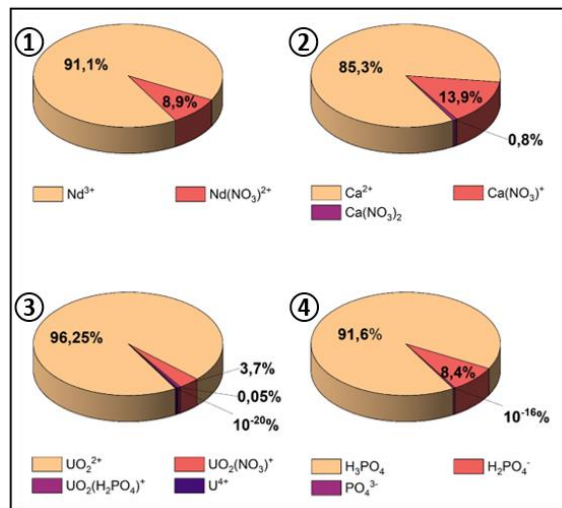
END

Annexe C : Diagrammes de spéciation relatifs aux différents couples milieu/température de dissolution.

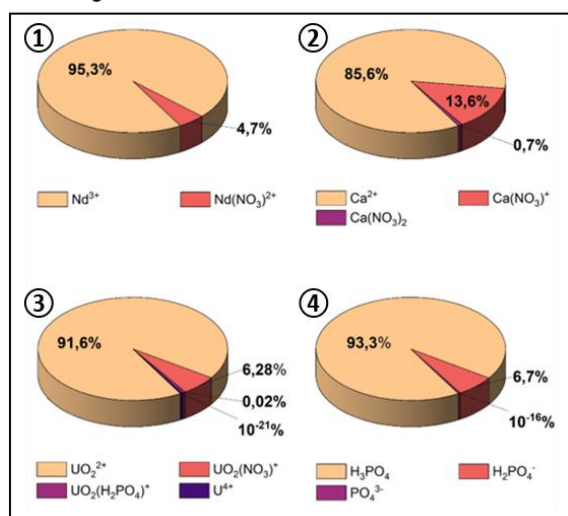
HNO₃ 29 °C



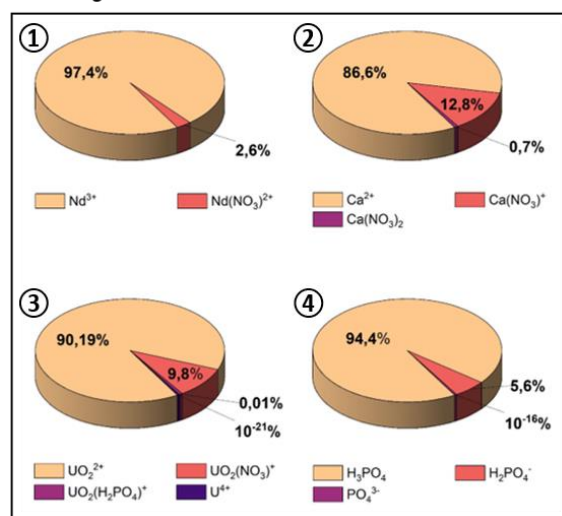
HNO₃ 43 °C



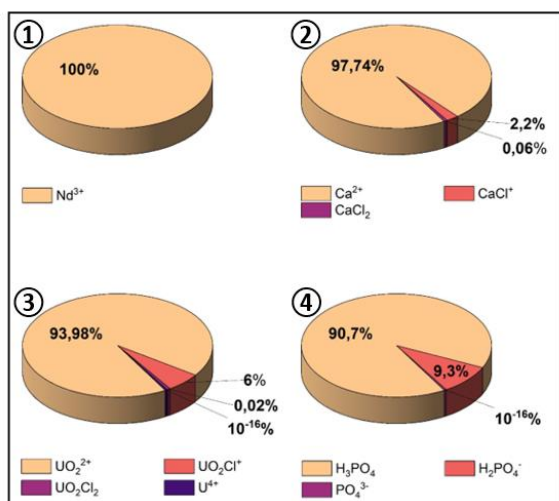
HNO₃ 63 °C



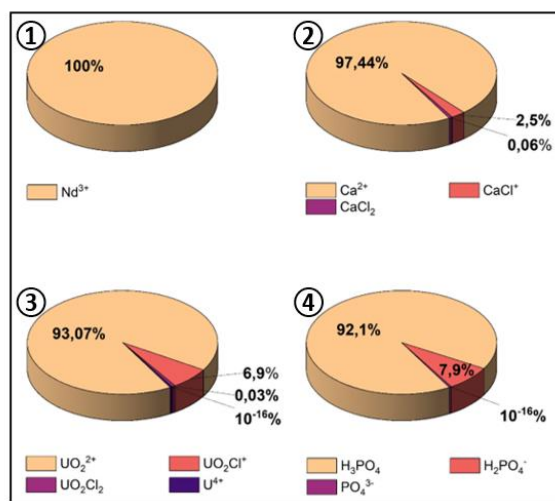
HNO₃ 90 °C



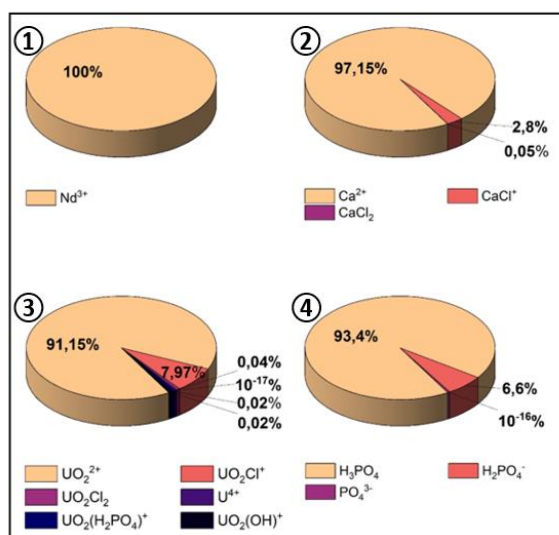
HCl 29 °C



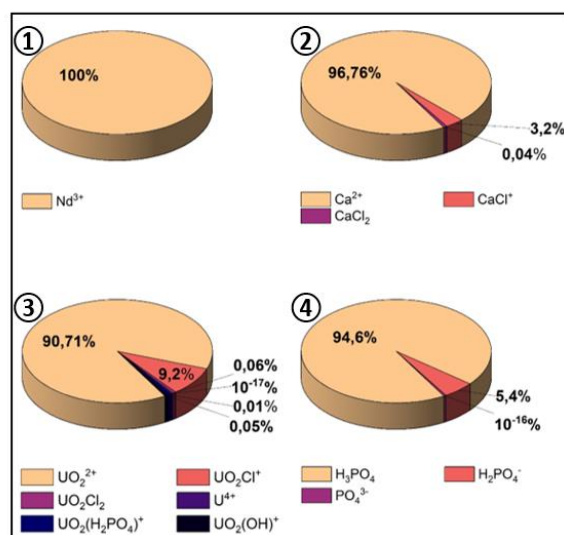
HCl 43 °C



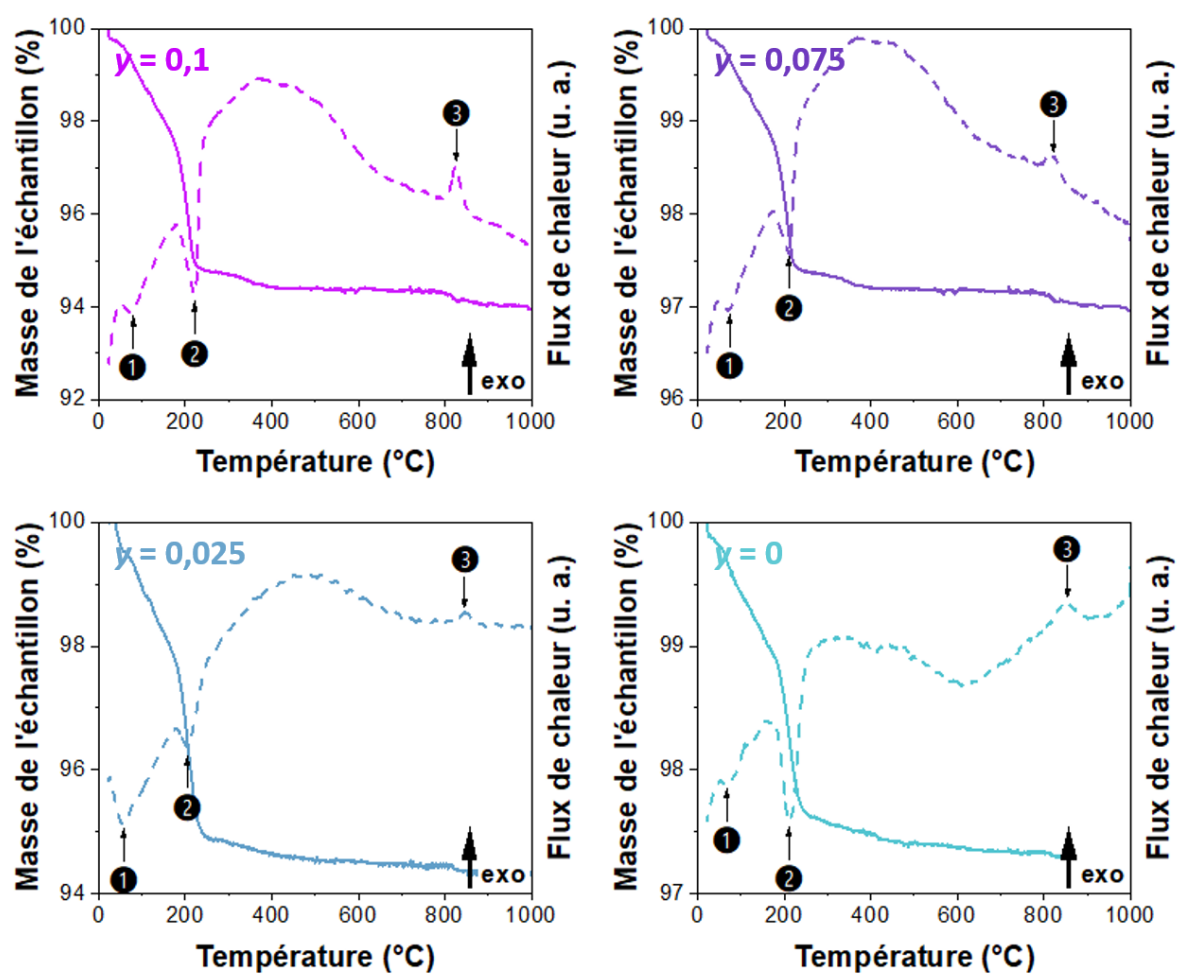
HCl 63 °C



HCl 90 °C



Annexe D : Analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles enregistrées lors de la conversion du rhabdophane $\text{Nd}_{0,8}\text{Ca}_{0,1}\text{U}_{0,1-y}\text{Th}_y\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ effectuée sous air.



Résumé

En raison de leurs propriétés intéressantes, plusieurs céramiques à base de phosphate ont été envisagées comme matrices potentielles pour le conditionnement à long terme des radionucléides, y compris les actinides, dans un stockage géologiques profonds. Parmi ces céramiques, les phases dérivées de la monazite $(Ln, An^{III})PO_4$ ont été largement étudiées en raison de leur grande flexibilité structurale et de leur durabilité chimique remarquable. Cependant, bien que l'incorporation directe d' $An(III)$ ait déjà été rapportée à travers des méthodes de synthèse humide et sèche, l'incorporation d' $An(IV)$ dans les céramiques a été principalement réalisée via des méthodes de synthèse sèche, en raison de problèmes liés à la précipitation des précurseurs initiaux via des méthodes humides. Néanmoins, les méthodes humides peuvent offrir des améliorations significatives en termes d'homogénéité chimique et de capacité de frittage, ce qui peut améliorer la durabilité chimique des matériaux lors des tests de lixiviation.

Ce travail s'est concentré sur l'élaboration de monazites synthétiques dopées avec des actinides tétravalents ($An = U, Th$) par substitution couplée afin de prévenir la formation de lacunes cationiques. Ce mécanisme implique la substitution de deux cations $Ln(III)$ par un cation $An(IV)$ et un cation $M(II)$. L'incorporation d' $An(IV)$ dans la structure de la monazite a d'abord été effectuée en utilisant le rhabdophane comme précurseur initial de $Nd_{1-2x}Ca_xAn_xPO_4$ ($x \leq 0,1$). Les conditions hydrothermales ont été optimisées en ajustant le rapport stœchiométrique Ca / An afin de préparer des échantillons monophasés. La conversion thermique du rhabdophane en monazite-chérolite a été étudiée sous atmosphères inerte (argon) et oxydante (air), suivie d'un frittage direct sous air à différentes températures et durées de palier isotherme. Cette approche en une étape a permis la préparation directe de pastilles denses de monazite-chérolite. Des cartes de frittage ont été élaborées afin de maîtriser la microstructure finale des céramiques. Enfin, des expériences de dissolution ont été menées à différentes températures et milieux de lixiviation pour obtenir des vitesses de dissolution multiparamétriques. Les différentes expériences ont révélé une durabilité chimique aussi élevée que celle obtenue pour les monazites non dopées.

Enfin, étant donné que les phases contenant du thorium sont réputées pour être réfractaires à la dissolution, des solutions solides de monazite-chérolite contenant à la fois de l'uranium et du thorium ont été fabriquées. De la même manière que pour les composés ne comportant que de l'uranium, la synthèse, le frittage et le comportement à long terme a été examiné. Cette recherche a donc permis d'optimiser le processus de synthèse des monazites-chérolites incorporant des actinides tétravalents par voie humide et d'approfondir les connaissances sur leur comportement à long terme.

Abstract

Due to their interesting properties, several phosphate-based ceramics have been considered as potential matrices for the long-term conditioning of radionuclides, including actinides, in deep geological storage. Among these ceramics, phases derived from monazite $(Ln, An^{III})PO_4$ have been widely studied due to their high structural flexibility and remarkable chemical durability. However, although the direct incorporation of $An(III)$ has already been reported through wet and dry synthesis methods, the incorporation of $An(IV)$ into ceramics has mainly been achieved via dry synthesis methods, due to issues related to the precipitation of initial precursors via wet methods. Nevertheless, wet methods can offer significant improvements in terms of chemical homogeneity and sinterability, which can enhance the chemical durability of materials during leaching tests.

This work focused on the development of synthetic monazites doped with tetravalent actinides ($An = U, Th$) by coupled substitution to prevent the formation of cationic vacancies. This mechanism involves the substitution of two $Ln(III)$ cations by one $An(IV)$ cation and one $M(II)$ cation. The incorporation of $An(IV)$ into the monazite structure was first carried out using rhabdophane as the initial precursor of $Nd_{1-2x}Ca_xAn_xPO_4$ ($x \leq 0.1$). Hydrothermal conditions were optimized by adjusting the Ca/An stoichiometric ratio to prepare single-phase samples. The thermal conversion of rhabdophane into monazite-cheralite was studied under inert (argon) and oxidizing (air) atmospheres, followed by direct sintering under air at different temperatures and durations of isothermal holding. This one-step approach enabled the direct preparation of dense monazite-cheralite pellets. Sintering maps were developed to control the final microstructure of the ceramics. Finally, dissolution experiments were conducted at different temperatures and leaching media to obtain multiparametric dissolution rates. The different experiments revealed a chemical durability as high as that obtained for undoped monazites.

Finally, since thorium-containing phases are known to be refractory to dissolution, solid solutions of monazite-cheralite containing both uranium and thorium were manufactured. Similar to compounds containing only uranium, synthesis, sintering, and long-term behavior were examined. This research thus optimized the synthesis process of wet-method-incorporated tetravalent actinide monazite-cheralites and deepened understanding of their long-term behavior.