

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité : Science des Matériaux

Ecole Doctorale Energie Mécanique Matériaux (EMMA)

Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy (ENSMN)

Institut Jean Lamour – Département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces (CP2S)

CEA Marcoule, Laboratoire de Chimie des Actinides et Radiolyse (LCAR)

Présentée par

LUCIE DE ALMEIDA

Ingénieur ENSCP ParisTech

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE D'OXALATES D'ACTINIDES EN OXYDES

Soutenue publiquement le 19 décembre 2012 devant la commission d'examen composée de :

Rapporteurs :	N. DACHEUX	(Université de Montpellier 2)
	M. PIJOLAT	(École des Mines de Saint-Étienne)
Examineurs :	F. ABRAHAM	(Université de Sciences et Technologies de Lille)
	S. GRANDJEAN	(CEA Marcoule) Directeur de thèse
	F. PATISSON	(École des Mines de Nancy) Directeur de thèse
	N. VIGIER	(AREVA NC)

*À ma famille, à Nou et à tous ceux qui ont cru en moi
et m'ont permis d'arriver jusque là. Merci !*

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés entre le Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives, sur le centre de Marcoule, et l'Institut Jean Lamour, à l'École des Mines de Nancy. Je remercie Messieurs Pascal Barron et Alain Jardy pour m'avoir respectivement accueillie au sein du Service de Chimie des Procédés de Séparation au CEA et au sein de l'équipe Procédés d'Elaboration à l'IJL.

Je remercie Monsieur le Professeur Francis Abraham qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je tiens également à remercier Monsieur le Professeur Nicolas Dacheux et Madame le Professeur Michèle Pijolat qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail de thèse.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mes deux directeurs de thèse, le Professeur Fabrice Patisson côté IJL et Stéphane Grandjean côté CEA, qui ont tous deux suivi avec attention mes travaux dans leurs thématiques respectives pendant ces trois ans. Je les remercie pour leurs conseils avisés, leur patience, leurs qualités scientifiques, pédagogiques et humaines, sans oublier leur soutien sans faille jusqu'à la dernière minute. J'ai beaucoup appris dans des domaines très différents en travaillant à leurs côtés, et ça a toujours été un réel plaisir. Ces travaux et ce manuscrit n'auraient pas pu voir le jour sans eux.

Merci également à Nicolas Vigier qui a suivi régulièrement l'avancée de cette thèse et qui a apporté un point de vue éclairé lors de nos réunions, en tant que correspondant AREVA NC et mon prédécesseur sur cette thématique de recherche.

Je voudrais remercier chaleureusement les différentes équipes qui m'ont accueillie au cours de ces travaux.

Tout d'abord, un grand merci aux membres de mon laboratoire d'accueil, le L15, et plus particulièrement à Isabelle, Virginie, Émilie et Bénédicte, qui m'ont initiée au travail en boîte à gants, ainsi qu'à l'utilisation des appareils du L15, et sans qui je n'aurais pas pu accomplir toutes mes expériences.

Merci ensuite aux équipes du LI1 (Jacques), du L18 (Jackie, Mireille, Jérôme et Laurent) et du LN1 (Nathalie, Sébastien, Nicole, Laetitia, Laurence et Claude) pour m'avoir formée et aidée lors de mes passages dans leur laboratoire.

Je suis également très reconnaissante envers l'équipe du Laboratoire des technologies Avancées des Procédés du cycle, notamment Fabienne et Audrey, avec qui j'ai eu grand plaisir à travailler et grâce à qui j'ai pu effectuer une partie conséquente de mes travaux en actif.

J'adresse mes plus vifs remerciements à l'équipe 301 de l'IJL au sein de laquelle ce fut un grand plaisir d'être intégrée durant mes séjours à Nancy, tant au laboratoire qu'en séminaire d'équipe. Un merci plus particulier à Olivier, grâce à qui j'ai pu énormément avancer.

Plus généralement, je souhaiterais remercier tout le personnel du LC2A, du LILA, du LMPR, du LPCP, du LTAP et de l'IJL que j'ai côtoyé, avec qui j'ai eu le plaisir et la chance de travailler et d'échanger au cours de cette thèse.

J'ai une pensée pour tous les thésards, post-docs, stagiaires et intérimaires qui ont croisé ma route pendant ces trois années : Stéphanie, Steve, Geoffroy, Guillaume, Elodie, Christelle, Delphine, Florian, Matthieu, Julie, Julia, Thomas, Antoine, Tom, Sophie, Séverine, Geoffrey, Vincent M., Jérémy, Sélim, Guillaume Gaël, Khalid, Mathilde, Jessica, Julien, Vincent D., Akshay, Marie, Ashish, Aurore, Valerio...

Merci aussi à tous les membres de l'association AISTHER avec lesquels j'ai passé d'excellents moments, que ce soit pour les visites de sites ou les sorties récréatives.

Un grand merci à Guillaume pour avoir été à mes côtés tout au long de cette aventure. Merci pour ton soutien, ta patience et pour le réconfort que tu m'as apporté dans les moments les plus difficiles de cette thèse.

Pour finir, je tiens à remercier ma famille et plus particulièrement mes parents qui m'ont toujours encouragée et soutenue. C'est grâce à vous que j'ai pu faire tout cela, merci.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre 1. Synthèse Bibliographique, Orientations d'Études et Démarche Expérimentale.....	3
1.1. Contexte de l'étude : traitement et recyclage du combustible nucléaire	3
1.1.1. Procédés de retraitement actuels : PUREX et MIMAS	3
1.1.2. Procédés avancés de recyclage	4
1.1.2.1. Procédé COEX™	4
1.1.2.2. Procédés de séparation poussée et transmutation	5
1.2. Généralités sur les oxalates et oxydes d'actinides	6
1.2.1. Diagrammes de phases oxyde.....	6
1.2.1.1. Système uranium-oxygène	6
1.2.1.2. Système plutonium-oxygène	7
1.2.1.3. Système uranium-plutonium-oxygène.....	7
1.2.2. Structures cristallographiques	8
1.2.2.1. Oxalates simples décahydratés : $M^{III}(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	8
1.2.2.2. Oxalates simples hexahydratés : $An^{IV}(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$	9
1.2.2.3. Oxalates doubles ou mixtes	10
1.2.2.3.1. Oxalates doubles : actinide ou lanthanide et cations monochargés	10
1.2.2.3.2. Oxalates mixtes $An^{IV} - Ln^{III}$ ou $An^{IV} - An^{III}$	11
1.3. Mécanismes de décomposition thermique des oxalates de lanthanides et d'actinides d'intérêt.....	12
1.3.1. Oxalate de lanthanides	13
1.3.1.1. Oxalate de néodyme (III).....	13
1.3.1.2. Oxalate de cérium (III)	14
1.3.2. Oxalates d'actinides	15
1.3.2.1. Oxalate de plutonium (III) : $Pu_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$	15
1.3.2.2. Oxalate d'uranium (IV) : $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$	15
1.3.3. Oxalates doubles et mixtes	17
1.3.3.1. Oxalates doubles.....	17
1.3.3.2. Oxalates mixtes.....	21
1.4. Aspects thermodynamiques et cinétiques de la décomposition thermique des oxalates	27
1.4.1. Aspect thermodynamique.....	28
1.4.1.1. Équilibres C/CO/CO ₂ : diagramme de stabilité thermique.....	28
1.4.1.2. Données thermodynamiques relatives à la décomposition thermique des oxalates d'intérêt issues de la littérature.....	28
1.4.2. Aspect cinétique	29

1.4.2.1.	Synthèse des modèles d'étude cinétique développés dans la littérature	29
1.4.2.2.	Etudes cinétiques isothermes	31
1.4.2.3.	Etudes cinétiques non-isothermes	32
1.4.2.4.	Significations des paramètres d'Arrhénius et effet de compensation	34
1.4.2.5.	Paramètres expérimentaux influençant la cinétique	35
1.4.2.6.	Données cinétiques relatives à la décomposition thermique des oxalates d'intérêt issues de la littérature	35
1.5.	Évolution des propriétés physico-chimiques de l'oxalate au cours du traitement thermique	38
1.5.1.	<i>Conservation de la morphologie du précurseur oxalate</i>	38
1.5.2.	<i>Évolution granulométrique de l'oxalate à l'oxyde</i>	39
1.5.3.	<i>Évolution de la surface spécifique des oxydes en fonction du traitement thermique</i>	41
1.5.4.	<i>Évolution de la teneur en carbone résiduel des oxydes</i>	43
1.5.4.1.	Origine du carbone	43
1.5.4.2.	Influence de l'atmosphère de calcination	43
1.5.4.3.	Influence de la composition des précurseurs oxalates	44
1.5.4.3.1.	Nature de l'actinide	44
1.5.4.3.2.	Présence de cations hydrazinium	44
1.6.	Orientations d'études et démarche expérimentale	46
1.6.1.	<i>Démarche expérimentale envisagée</i>	46
1.6.2.	<i>Utilisation de composés modèles inactifs</i>	47
1.6.3.	<i>Extension à l'oxalate mixte U-Pu</i>	47
Chapitre 2.	Étude de la décomposition thermique des composés modèles à base de lanthanides	49
2.1.	Décomposition thermique des oxalates simples de lanthanide	50
2.1.1.	<i>Oxalate de cérium</i>	50
2.1.1.1.	Calcination sous atmosphère oxydante	50
2.1.1.1.1.	Analyses ATG-ATD et suivi des gaz en ligne (IRTF)	50
2.1.1.1.2.	Identification des intermédiaires par DRX et DRX-HT	51
2.1.1.1.3.	Proposition de mécanisme réactionnel	51
2.1.1.2.	Calcination sous atmosphère inerte	52
2.1.1.2.1.	Analyses ATG-ATD et suivi des gaz en ligne (SM et IRTF)	52
2.1.1.2.2.	Identification des intermédiaires par IRTF et DRX-HT	53
2.1.1.2.3.	Proposition de mécanisme réactionnel	54
2.1.1.3.	Détermination des chaleurs de réaction associées à la décomposition thermique de l'oxalate de cérium	55
2.1.1.4.	Evolution de la teneur en carbone jusqu'à l'oxyde	55
2.1.1.5.	Calcul des paramètres cinétiques	57
2.1.1.5.1.	Oxalate de cérium sous air	57
2.1.1.5.2.	Oxalate de cérium sous argon	59
2.1.2.	<i>Oxalate de néodyme</i>	61
2.1.2.1.	Calcination sous atmosphère oxydante	61
2.1.2.1.1.	Analyses ATG-ATD et suivi des gaz en ligne (IRTF)	61

2.1.2.1.2.	Identification des intermédiaires par DRX-HT et IR.....	62
2.1.2.1.3.	Proposition de mécanisme réactionnel	64
2.1.2.2.	Calcination sous atmosphère inerte	65
2.1.2.5.1.	Analyses ATG-ATD et suivi des gaz en ligne (SM et IRTF).....	65
2.1.2.5.2.	Identification des intermédiaires par DRX, IR et DRX-HT	66
2.1.2.5.3.	Proposition de mécanisme réactionnel	68
2.1.2.3.	Détermination des chaleurs de réaction associées à la décomposition thermique de l'oxalate de néodyme.....	68
2.1.2.4.	Evolution de la teneur en carbone jusqu'à l'oxyde.....	69
2.1.2.5.	Calcul des paramètres cinétiques.....	70
2.1.2.5.1.	Oxalate de néodyme sous air	70
2.1.2.5.2.	Oxalate de néodyme sous argon	72
2.1.2.6.	Observations microscopiques.....	74
2.2.	Représentativité des simulants inactifs à base de lanthanide : comparaison avec la décomposition thermique de l'oxalate de plutonium (III)	75
2.2.1.	<i>Mécanismes de décomposition thermique de l'oxalate de plutonium (III)</i>	75
2.2.2.	<i>Comparaison entre décomposition thermique des oxalates de lanthanide(III) et de plutonium(III)</i>	79
2.3.	Décomposition thermique des oxalates de lanthanide et d'hydrazine	81
2.3.1.	<i>Caractérisation des oxalates lanthanide-hydrazine</i>	82
2.3.2.	<i>Calcination sous air des oxalates lanthanide-hydrazine</i>	83
2.3.3.	<i>Calcination sous argon des oxalates lanthanide-hydrazine</i>	86
Chapitre 3.	Étude de la décomposition thermique des oxalates mixtes à base d'actinides	91
3.1.	Objectifs et démarche de l'étude	91
3.2.	Décomposition thermique du pôle pur $(N_2H_5, H_3O)U^{IV}(C_2O_4)_{2,5}.nH_2O$	91
3.3.	Étude comparée de la décomposition thermique des oxalates mixtes uranium-cérium, thorium-plutonium et uranium-plutonium	94
3.3.1.	<i>Décomposition thermique sous atmosphère inerte</i>	94
3.3.2.	<i>Évolution de la teneur en carbone</i>	102
3.3.3.	<i>Apports de l'étude de la décomposition thermique des oxalates mixtes sous atmosphère oxydante</i>	104
3.4.	Modélisation physico-chimique de la calcination des oxalates mixtes U-Ce et U-Pu sous argon	109
3.4.1.	<i>Calcul des paramètres thermodynamiques</i>	109
3.4.2.	<i>Calcul des paramètres cinétiques</i>	110
3.4.3.	<i>Simulations de la décomposition thermique en fonction du programme de température imposé</i>	113
Chapitre 4.	Modélisation mathématique et simulation numérique de la transformation d'un lit de poudre statique.....	119
4.1.	Objectifs et démarche	119
4.2.	Modélisation de réactions hétérogènes solide-gaz : le modèle « Boulet »	119
4.2.1.	<i>Principe</i>	120
4.2.2.	<i>Phénomènes mis en jeu</i>	120

4.2.2.1.	Expression de la vitesse de réaction	121
4.2.2.2.	Phénomènes de diffusion.....	121
4.2.2.3.	Conductivité effective.....	121
4.2.3.	<i>Mise en équations</i>	121
4.2.4.	<i>Résolution numérique</i>	122
4.3.	Adaptation du modèle « Boulet » à la simulation de la calcination d'un oxalate en oxyde	123
4.3.1.	<i>Choix du système modélisé</i>	123
4.3.2.	<i>Acquisition des paramètres physico-chimiques expérimentaux</i>	124
4.3.3.	<i>Mise en équation des phénomènes</i>	125
4.3.3.1.	Hypothèses	125
4.3.3.2.	Principales équations du modèle	125
4.3.3.3.	Conditions initiales et aux limites.....	126
4.3.3.4.	Calcul des coefficients de diffusion.....	127
4.3.3.5.	Vitesses de réaction	129
4.3.3.6.	Maillage évolutif.....	131
4.3.3.7.	Résolution numérique.....	132
4.3.4.	<i>Résultats issus du modèle global</i>	133
4.3.4.1.	Conditions de référence	133
4.3.4.2.	Variation des paramètres	140
	Conclusions et perspectives.....	151
	Références bibliographiques	155
	Annexe A.1 : Mécanismes de décomposition thermique proposés pour $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	i
	Annexe A.2 : Mécanismes de décomposition thermique proposés pour $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	iv
	Annexe A.3 : Mécanismes de décomposition thermique proposés pour $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	vii
	Annexe A.4 : Mécanismes de décomposition thermique proposés pour $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	viii
	Annexe A.5 : Mécanismes de décomposition thermique proposés pour $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	x
	Annexe A.6 : Mécanismes de décomposition thermique proposés pour $\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	xv
	Annexe A.7 : Mécanismes de décomposition thermique proposés pour $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	xvii
	Annexe A.8 : Mécanismes de décomposition thermique proposés pour $\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	xxii
	Annexe A.9 : Mécanismes de décomposition thermique proposés pour $\text{Cm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	xxiii
	Annexe B : Techniques expérimentales	xxiv
	Annexe C : Utilisation du logiciel <i>Netzsch Thermokinetics 3.1</i> pour l'analyse cinétique.....	xxix
	Annexe D : Synthèse des poudres d'oxalates.....	xxxi
	Annexe E : Calcul des titres $x_{\text{CO},eq}$ et $x_{\text{CO}_2,eq}$	xxxiv

Liste des Figures

Figure 1. Schéma de principe d'un cycle d'extraction dans le procédé Purex [Den2008]	4
Figure 2. Comparaison des procédés PUREX (à gauche) et COEX (à droite) [Grandjean2008]	4
Figure 3 : Structure MO_2 de type fluorine	6
Figure 4 : Diagramme de phase U – O [Katz1986]	7
Figure 5 : Diagramme de phase Pu – O pour 58 à 68 at% O [Okamoto2009]	7
Figure 6 : Diagramme de phase U – Pu – O [Markin1967]	8
Figure 7 : Oxalate bis-bidentate	8
Figure 8 : Sphère de coordination du cation métallique dans $\text{M}^{\text{III}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	8
Figure 9 : Feuilletés parallèles au plan (010) dans $\text{M}^{\text{III}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	8
Figure 10 : Empilement des feuilletés suivant [010] dans $\text{M}^{\text{III}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	8
Figure 11 : Sphère de coordination du cation métallique dans $\text{An}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9
Figure 12 : Feuilletés parallèles au plan (001) dans $\text{An}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9
Figure 13 : Empilement des feuilletés suivant (010) dans $\text{An}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9
Figure 14 : Distorsion du polyèdre de coordination entre $\text{U}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (a) et $\text{U}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b)	10
Figure 15 : Modification de l'arrangement structural entre $\text{U}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (a,d) et $\text{U}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b,e)	10
Figure 16 : Oxalate mixte $\text{An}^{\text{IV}}\text{--An}^{\text{III}}/\text{Ln}^{\text{III}}$: série hexagonale $\text{M}_{2+x}\text{An}^{\text{IV}}_{2-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	11
Figure 17 : Oxalate mixte $\text{An}^{\text{IV}}\text{--An}^{\text{III}}/\text{Ln}^{\text{III}}$: série quadratique $\text{M}_{1-x}[\text{An}^{\text{III}}_{1-x}\text{Ln}^{\text{IV}}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	11
Figure 18 : Oxalate mixte $\text{An}^{\text{IV}}\text{--An}^{\text{III}}/\text{Ln}^{\text{III}}$: série triclinique $\text{M}_{1-x}[\text{An}^{\text{III}}_{1-x}\text{Ln}^{\text{IV}}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	12
Figure 19 : Spectres IR des produits de décomposition de l'oxalate de néodyme décahydraté sous air [Balboul2010]	13
Figure 20 : Spectres IR des produits de décomposition de l'oxalate de cérium décahydraté sous vide [Glasner1961]	14
Figure 21 : Spectres IR de $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et des intermédiaires de calcination sous argon	16
Figure 22 : Spectres UV-visible de $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et des intermédiaires de calcination sous argon	16
Figure 23 : DRX en température de $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et des intermédiaires de calcination sous argon	16
Figure 24 : Courbes d'ATG de différents oxalates mixtes [Vigier2007a]	26
Figure 25 : Spectres IR des intermédiaires de décomposition thermique sous argon de $\text{U}^{\text{IV}}_{0,725}\text{Ce}^{\text{III}}_{0,275}(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{1,275}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [Vigier2007a]	26
Figure 26 : Diagramme d'Ellingham – équilibre CO/CO_2	28
Figure 27 : Exemples de modèles cinétiques $f(\alpha)$ et leurs intégrales $g(\alpha)$ [Vlaev2008]	31
Figure 28 : Réactions complexes selon Vyazovkin	34
Figure 29 : Pseudomorphisme entre les précurseurs oxalates et les oxydes correspondants [Grandjean2009c]	39

Figure 30 : Évolution de la distribution en volume de la taille des particules entre l'oxalate et l'oxyde correspondant calciné à 680°C sous air (essai 3 : précipitation semi-continue, essai 5 : précipitation continue)	40
Figure 31 : Influence de la granulométrie de l'oxalate de Pu^{IV} sur la granulométrie de l'oxyde PuO_2 correspondant [Cossonnet1989]	40
Figure 32 : Délaminage des particules lors de la déshydratation d'un oxalate de Pu^{III} [Burney1984]	41
Figure 33 : Fissures et cavités submicroniques dans NpO_2 obtenu par calcination de l'oxalate de Np^{IV} [Rankin1977]	41
Figure 34 : Évolution de la surface spécifique de l'oxalate de thorium dihydraté lors du traitement thermique [Aybers1998]	42
Figure 35 : Schéma de l'évolution de la porosité lors de la calcination sous air de l'oxalate de Pu^{IV} [Grandjean2009a]	42
Figure 36 : Décomposition sous air de l'oxalate de cérium à 10°C/min – courbes ATG-ATD et dégagements gazeux correspondants suivis par IRTF (unités arbitraires)	50
Figure 37 : Diagrammes DRX en température – calcination de l'oxalate de cérium sous air	51
Figure 38 : Décomposition sous argon de l'oxalate de cérium à 10°C/min – courbes ATG-ATD-DTG et dégagements gazeux correspondants suivis par IRTF (unités arbitraires)	52
Figure 39 : Correspondance entre les dégagements gazeux suivis par SM (pointillés) et par IRTF (traits pleins) lors de la calcination de l'oxalate de cérium sous argon à 10°C/min	53
Figure 40 : Spectres infrarouge des intermédiaires de décomposition de l'oxalate de cérium sous argon (décalage des origines)	54
Figure 41 : Diagrammes DRX en température – calcination de l'oxalate de cérium sous azote	54
Figure 42 : Analyse de Friedman – décomposition thermique de l'oxalate de cérium sous air	58
Figure 43 : Détermination des paramètres cinétiques associés à la calcination de l'oxalate de cérium sous air par régression non-linéaire	58
Figure 44 : Analyse d'Ozawa-Flynn-Wall – décomposition thermique de l'oxalate de cérium sous argon	59
Figure 45 : Détermination des paramètres cinétiques associés à la calcination de l'oxalate de cérium sous argon par régression non-linéaire	60
Figure 46 : Courbes ATG expérimentale et simulée correspondant à la calcination de l'oxalate de cérium sous argon à 5°C/min	61
Figure 47 : Décomposition sous air de l'oxalate de néodyme à 10°C/min – courbes ATG-ATD et dégagements gazeux correspondants suivis par IRTF	62
Figure 48 : DRX en température obtenue lors de la calcination de l'oxalate de néodyme sous air	63
Figure 49 : Évolution de la poudre d'oxalate de néodyme au cours du traitement thermique (10°C/min sous air) : de gauche à droite, intermédiaires obtenus à 150°C, 300°C, 350°C, 395°C, 440°C, 500°C, 600°C et 750°C	63
Figure 50 : Spectres infrarouge des intermédiaires de décomposition de l'oxalate de néodyme sous air (décalage des origines)	64
Figure 51 : Décomposition sous argon de l'oxalate de néodyme à 10°C/min – courbes ATG-ATD-DTG et dégagements gazeux correspondants suivis par SM (unités arbitraires)	65
Figure 52 : DRX résidu oxalate Nd sous argon	66
Figure 53 : Évolution de la poudre d'oxalate de néodyme au cours du traitement thermique (10°C/min sous argon)	66

Figure 54 : Spectres infrarouge des intermédiaires de décomposition de l'oxalate de néodyme sous argon (décalage des origines)	67
Figure 55 : DRX en température obtenue lors de la calcination de l'oxalate de néodyme sous atmosphère inerte d'azote	68
Figure 56 : Analyse d'Ozawa-Flynn-Wall – décomposition thermique de l'oxalate de néodyme sous air	71
Figure 57 : Détermination des paramètres cinétiques associés à la calcination de l'oxalate de néodyme sous air par régression non-linéaire	71
Figure 58 : Analyse d'Ozawa-Flynn-Wall – décomposition thermique de l'oxalate de néodyme sous air	72
Figure 59 : Détermination des paramètres cinétiques associés à la calcination de l'oxalate de néodyme sous argon par régression non-linéaire	73
Figure 60 : Observations MEB de la décomposition thermique de l'oxalate de cérium sous argon	74
Figure 61 : Observations MEB de la décomposition thermique de l'oxalate de néodyme sous argon	75
Figure 62 : Spectres UV-visible de Pu(III) en solution avant précipitation et du précipité $\text{Pu}^{\text{III}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	76
Figure 63 : Spectre IR-TF du précipité $\text{Pu}^{\text{III}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	76
Figure 64 : Diffractogrammes DRX de $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ et le résidu oxyde obtenu après calcination à 700°C	76
Figure 65 : Décomposition thermique de l'oxalate de plutonium(III) sous flux d'argon	77
Figure 66 : Décomposition thermique de l'oxalate de plutonium(III) sous air statique	77
Figure 67 : Comparaison entre la décomposition thermique de l'oxalate de plutonium(III) sous air et sous argon	78
Figure 68 : Comparaison entre la décomposition thermique des oxalates de néodyme, cérium et plutonium sous air à 2°C/min	80
Figure 69 : Comparaison entre la décomposition thermique des oxalates de néodyme, cérium et plutonium sous argon à 2°C/min	80
Figure 70 : L'unité tétramérique centrosymétrique $\text{Nd}_1\text{Nd}_2(\text{N}_2\text{H}_5)_2(\text{Ox})_2$ dans $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{N}_2\text{H}_5)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (a) connectée via Ox2 pour former des couches parallèles au plan (0 0 1) (b) et finalement via Ox3 (c) pour former un réseau anionique néodyme-oxalate $[\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{N}_2\text{H}_5)]^-$	82
Figure 71 : Spectres IR des trois composés $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{N}_2\text{H}_5)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	83
Figure 72 : Spectres IR en température de $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{N}_2\text{H}_5)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtenus en chauffant à 10°C/min de 20 à 210°C	83
Figure 73 : Décomposition thermique de $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{N}_2\text{H}_5)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Ln = Ce a), Nd b) and CeNd c), à 10°C/min sous flux d'air (250 mL/min) – ATG, ATD et analyse des gaz par FT-IR	84
Figure 74 : Spectres IR des intermédiaires de décomposition thermique sous air des trois composés $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{N}_2\text{H}_5)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Ln = Ce a), Nd b) and CeNd c)	85
Figure 75 : Diagrammes DRX des résidus de calcination sous air à 1000°C de Ce-HyOx, Nd-HyOx et CeNd-HyOx montrant la formation de : a) CeO_2 cubique (*, JCPDS 04-013-4861), b) Nd_2O_3 hexagonal (∇ , JCPDS 04-015-4998) et c) la solution solide $\text{Ce}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_{1,75}$ cubique (+, JCPDS 04-013-6624)	86
Figure 76 : Décomposition thermique de $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{N}_2\text{H}_5)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Ln = Ce a), Nd b) and CeNd c), à 10°C/min sous flux d'argon (250 mL/min) – ATG, ATD et analyse des gaz par FT-IR (et par MS pour H_2)	87
Figure 77 : Spectres IR des intermédiaires de décomposition thermique sous argon des trois composés $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{N}_2\text{H}_5)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Ln = a) Ce, b) Nd and c) CeNd	88
Figure 78 : Diagrammes DRX des résidus de calcination sous argon à 1000°C de $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{N}_2\text{H}_5)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à vitesse de chauffe croissante, montrant la présence de CeO_2 cubique (*,	

JCPDS 04-013-4361) et de $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ tétragonal (•, JCPDS 00-049-1163), avec un ratio oxide/oxycyanamide croissant avec la rampe de température.....	89
Figure 79 : Comparaison entre les courbes ATG de $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})\text{U}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}n\text{H}_2\text{O}$ et $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtenues par calcination à 2°C/min sous argon.....	92
Figure 80 : Détermination des étapes réactionnelles via l'analyse des gaz émis lors du traitement thermique sous argon de $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})\text{U}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}n\text{H}_2\text{O}$ [Vigier2007]	92
Figure 81 : Spectres IR des intermédiaires de décomposition thermique sous argon de $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})\text{U}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}n\text{H}_2\text{O}$ [Vigier2007]	93
Figure 82 : Courbes ATG obtenues lors de la calcination sous argon à 2 ou 5°C/min des oxalates mixtes $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{An}^{\text{IV}}_{1,1}\text{M}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (An = U, Th et M = Ce, Pu).....	95
Figure 83 : Détermination des étapes réactionnelles via l'analyse des gaz émis lors du traitement thermique sous argon des oxalates mixtes $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{An}^{\text{IV}}_{1,1}\text{M}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: a) U-Pu, b) U-Ce et c) Th-Pu	96
Figure 84 : Spectres IR (via ATR) des intermédiaires de décomposition thermique sous argon des oxalates mixtes $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{An}^{\text{IV}}_{1,1}\text{M}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: a) U-Pu et b) U-Ce.....	98
Figure 85 : Spectres IR (via pastilles KBr) dans deux zones d'intérêt pour les intermédiaires de décomposition thermique sous argon de l'oxalate mixte $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}^{\text{IV}}_{1,1}\text{Pu}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	98
Figure 86 : Spectres d'absorption UV-visible (en sphère d'intégration) des intermédiaires de décomposition thermique sous argon de l'oxalate mixte $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}^{\text{IV}}_{1,1}\text{Pu}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	99
Figure 87 : Diffractogrammes DRX des intermédiaires de décomposition thermique sous argon de l'oxalate mixte $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}^{\text{IV}}_{1,1}\text{M}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: a) U-Pu et b) U-Ce	99
Figure 88 : Comparaison entre les courbes ATG obtenues lors de la calcination sous air et sous argon à 5°C/min des oxalates mixtes $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{An}^{\text{IV}}_{1,1}\text{Pu}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (An = U, Th).....	104
Figure 89 : Détermination des étapes réactionnelles via l'analyse des gaz émis lors du traitement thermique sous air des oxalates mixtes $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{An}^{\text{IV}}_{1,1}\text{M}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: a) U-Pu, b) U-Ce et c) Th-Pu	105
Figure 90 : Spectres IR des intermédiaires de décomposition thermique sous air de l'oxalate mixte $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}^{\text{IV}}_{1,1}\text{Ce}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	106
Figure 91 : Diffractogrammes DRX des intermédiaires de décomposition thermique sous air de l'oxalate mixte $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}^{\text{IV}}_{1,1}\text{Ce}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	106
Figure 92 : Comparaison entre les diffractogrammes DRX des résidus oxydes obtenus en fin de décomposition thermique sous air et sous argon de l'oxalate mixte $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}^{\text{IV}}_{1,1}\text{Pu}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	107
Figure 93 : Flux de chaleurs observés lors de décomposition thermique sous air (gauche) et sous argon (droite) de l'oxalate mixte $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}^{\text{IV}}_{1,1}\text{Pu}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	109
Figure 94 : Flux de chaleurs observés lors de décomposition thermique sous air (gauche) et sous argon (droite) de l'oxalate mixte $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}^{\text{IV}}_{1,1}\text{Ce}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	109
Figure 95 : Courbes ATG obtenues lors de la calcination de $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}^{\text{IV}}_{1,1}\text{Pu}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sous flux d'argon (3NL/h) à quatre vitesses de chauffe différentes (2, 5, 10 et 20°C/min).....	110
Figure 96 : Analyse de Friedman – décomposition thermique sous argon de l'oxalate mixte $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}^{\text{IV}}_{1,1}\text{Pu}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	111
Figure 97 : Détermination des paramètres cinétiques associés à la calcination sous argon de l'oxalate mixte $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}^{\text{IV}}_{1,1}\text{Pu}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	112
Figure 98 : Avancement de la réaction de décomposition thermique à 5°C/min sous argon des oxalates mixtes $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}^{\text{IV}}_{1,1}\text{M}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M= Ce ou Pu) simulé à l'aide des paramètres cinétiques calculés	114

Figure 99 : Diagrammes de spéciation en température de la phase solide simulés pour la calcination des oxalates mixtes $(N_2H_5,H_3O)_{2,9}U^{IV}_{1,1}M^{III}_{0,9}(C_2O_4)_5.nH_2O$ sous argon : a) M=Ce et b) M=Pu	115
Figure 100 : Programmation en température par paliers pour une potentielle configuration industrielle double-fours.....	116
Figure 101 : Avancement de la réaction a) et diagramme de spéciation b) simulés, correspondant à la calcination de l'oxalate mixte uranium-plutonium sous atmosphère inerte avec une programmation en température par paliers de type configuration industrielle double-fours.....	117
Figure 102 : Représentation schématique d'une particule poreuse (a), d'un pore (b), des étapes de transport de matière (i à iii) et de la réaction (iv) [Patisson2005]	120
Figure 103 : Représentation schématique de la géométrie du système modélisé.....	124
Figure 104 : Évolution des propriétés physico-chimiques lors de la calcination sous argon de l'oxalate de cérium.....	125
Figure 105 : Coefficients de diffusion binaires pour le système {CO-CO ₂ -Ar}	127
Figure 106 : Équilibre thermodynamique entre CO et CO ₂	130
Figure 107 : Schéma du maillage initial du creuset.....	132
Figure 108 : Notations pour la discrétisation.....	133
Figure 109 : Avancement de la réaction de décomposition thermique de l'oxalate de cérium en oxyde sous atmosphère inerte (courbes expérimentale et simulée).....	134
Figure 110 : Profils d'émission des gaz de calcination en différents endroits du creuset (« fond du creuset » = 1/3 de la hauteur de la poudre, en surface de la poudre et en haut du creuset) : a) en tenant uniquement compte de la réaction de décomposition thermique, b) en tenant compte de l'équilibre de Boudouard en parallèle à la décomposition thermique	135
Figure 111 : Évolution en température de la teneur massique en carbone élémentaire moyennée sur l'ensemble du lit de poudre	136
Figure 112 : Évolution des profils de vitesse locaux à différents taux de conversion.....	137
Figure 113 : Évolution des titres molaires locaux en CO et CO ₂ calculés et à l'équilibre thermodynamique à différents taux de conversion.....	138
Figure 114 : Comparaison entre les rapports CO/(CO+CO ₂) calculés localement et à l'équilibre en deux points du creuset (1/3 de la hauteur de la poudre et en surface de la poudre)	139
Figure 115 : Conversion locale au sein de la poudre et teneur en oxyde locale à différents taux d'avancement	139
Figure 116 : Teneur massique en carbone locale au sein du lit de poudre à différents taux d'avancement..	140
Figure 117 : Comparaison des profils d'émission des gaz de calcination en différents endroits du creuset en augmentant l'épaisseur du lit de poudre	141
Figure 118 : Comparaison des teneurs massiques en carbone élémentaire moyennées sur l'ensemble du lit	141
Figure 119 : Teneur massique en carbone locale au sein du lit de poudre à différents taux d'avancement..	141
Figure 120 : Profils d'émission des gaz de calcination en différents endroits du lit (1/3 de la hauteur et surface)	142
Figure 121 : Teneur massique en carbone élémentaire moyennée sur l'ensemble du lit	142
Figure 122 : Teneur massique en carbone locale au sein du lit de poudre à différents taux d'avancement..	143
Figure 123 : Comparaison des profils d'émission des gaz de calcination en surface de la poudre lorsque la porosité diminue	144
Figure 124 : Comparaison des teneurs massiques en carbone élémentaire moyennées sur l'ensemble du lit	144

Figure 125 : Comparaison des teneurs massiques en carbone locales au sein de la poudre pour différents taux d'avancement à porosité croissante (valeurs de référence en pointillés).....	144
Figure 126 : Comparaison des profils d'émission des gaz de calcination en surface de la poudre en régime de diffusion normal et très rapide.....	145
Figure 127 : Teneur massique en carbone élémentaire moyennée sur l'ensemble du lit en régime de diffusion très rapide	146
Figure 128 : Évolution de la teneur massique en carbone locale pour différents taux d'avancement en régime de diffusion très rapide	146
Figure 129 : Courbes ATG (traits plein) et DTG (pointillés) correspondant à la calcination d'oxalate de cérium sous différentes atmosphères.....	147
Figure 130 : Spectres IR des composés gazeux de référence	xxv
Figure 131 : Photos du montage expérimental pour la synthèse en REV de l'oxalate mixte uranium-plutonium.....	xxxiii
Figure 132 : Photos des nacelles contenant le précipité oxalate mixte uranium-plutonium avant calcination (vert) et après calcination en four sous atmosphère inerte (noir)	xxxiii
Figure 133 : Cliché MEB du résidu oxyde obtenu après calcination sous atmosphère inerte d'un oxalate mixte uranium-plutonium synthétisé en REV	xxxiii

Liste des Tableaux

Tableau I – Mécanismes de décomposition thermique de différents oxalates doubles décrits dans la littérature	20
Tableau II – Mécanismes de décomposition thermique de différents oxalates mixtes décrits dans la littérature	24
Tableau III – Données thermodynamiques relatives à la décomposition thermique des oxalates d'actinides	29
Tableau IV – Données cinétiques relatives à la décomposition thermique des oxalates d'actinides et de lanthanides.....	36
Tableau V – Données cinétiques relatives à la décomposition thermique des oxalates de lanthanides d'après Nair [Nair1980]	37
Tableau VI – Comparaison des pertes de masse théoriques et expérimentales pour la calcination de l'oxalate de cérium sous air à 10°C/min.....	51
Tableau VII – Comparaison des pertes de masse théoriques et expérimentales pour la calcination de l'oxalate de cérium sous argon à 2°C/min.....	53
Tableau VIII – Chaleurs de réaction associées à la calcination de l'oxalate de cérium sous air et sous argon	55
Tableau IX – Teneurs en carbone des intermédiaires de calcination de l'oxalate de cérium sous argon.....	56
Tableau X – Paramètres cinétiques associées à la calcination de l'oxalate de cérium sous air.....	59
Tableau XI – Paramètres cinétiques associées à la calcination de l'oxalate de cérium sous argon	60
Tableau XII – Paramètres cinétiques calculés pour la simulation de la calcination de l'oxalate de cérium sous argon sans « artéfact carbone ».....	61
Tableau XIII – Comparaison des pertes de masse théoriques et expérimentales pour la calcination de l'oxalate de néodyme sous air à 10°C/min	62
Tableau XIV – Comparaison des pertes de masse théoriques et expérimentales pour la calcination de l'oxalate de néodyme sous argon à 10°C/min	65
Tableau XV – Chaleurs de réaction associées à la calcination de l'oxalate de néodyme sous air et sous argon	69
Tableau XVI – Teneurs en carbone des intermédiaires de calcination de l'oxalate de néodyme sous argon .	70
Tableau XVII – Paramètres cinétiques associées à la calcination de l'oxalate de néodyme sous air.....	72
Tableau XVIII – Paramètres cinétiques associées à la calcination de l'oxalate de néodyme sous argon	73
Tableau XIX – Comparaison des pertes de masse théoriques et expérimentales pour la calcination de l'oxalate de plutonium(III) sous air à 2°C/min.....	77
Tableau XX – Comparaison des pertes de masse théoriques et expérimentales pour la calcination de l'oxalate de plutonium(III) sous argon à 2°C/min.....	77
Tableau XXI – Chaleurs de réaction associées à la calcination de l'oxalate de plutonium sous air et sous argon	79
Tableau XXII – Comparaison des pertes de masse théoriques et expérimentales pour la calcination sous argon à 2°C/min du pôle pur $(N_2H_5, H_3O)U^{IV}(C_2O_4)_{2,5}nH_2O$	94

Tableau XXIII – Comparaison des pertes de masse théoriques et expérimentales pour la calcination sous argon à 5°C/min des oxalates mixtes $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{An}^{\text{IV}}_{1,1}\text{M}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5.n\text{H}_2\text{O}$	101
Tableau XXIV – Teneurs en carbone résiduel dans les intermédiaires de décomposition thermique de l'oxalate mixte $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}_{1,1}\text{Pu}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5.n\text{H}_2\text{O}$; (a) et (b) : voir texte.....	102
Tableau XXV – Teneurs en carbone résiduel dans les intermédiaires de décomposition thermique de l'oxalate mixte $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}_{1,1}\text{Ce}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5.n\text{H}_2\text{O}$	103
Tableau XXVI – Chaleurs de réaction associées à la calcination des oxalates mixtes $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}^{\text{IV}}_{1,1}\text{M}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5.n\text{H}_2\text{O}$ (M = Ce ou Pu) sous air et sous argon.....	110
Tableau XXVII – Paramètres cinétiques associées à la calcination sous argon de l'oxalate mixte $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}^{\text{IV}}_{1,1}\text{Pu}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5.n\text{H}_2\text{O}$	112
Tableau XXVIII – Paramètres cinétiques associées à la calcination sous argon de l'oxalate mixte $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}^{\text{IV}}_{1,1}\text{Ce}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5.n\text{H}_2\text{O}$	113
Tableau XXIX – Principales équations du modèle « Boulet ».....	122
Tableau XXX – Principales équations du modèle de calcination de l'oxalate de cérium en oxyde.....	126
Tableau XXXI – Valeurs des paramètres pour le calcul des coefficients de diffusion binaires.....	127
Tableau XXXII – Valeurs des paramètres cinétiques calculés pour la décomposition de l'oxalate de cérium anhydre en oxyde en une étape grâce au logiciel <i>Netzsch Thermokinetics 3.1</i>	129
Tableau XXXIII – Valeurs des paramètres cinétiques utilisés pour la modélisation de l'équilibre de Boudouard (dismutation puis gazéification).....	130
Tableau XXXIV – Teneurs en carbone dans les oxydes de cérium calcinés sous différentes atmosphères .	147
Tableau XXXV – Mécanismes de décomposition thermique de l'oxalate de néodyme (III) $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ décrits dans la littérature.....	iii
Tableau XXXVI – Mécanismes de décomposition thermique de l'oxalate de cérium (III) $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ décrits dans la littérature.....	vi
Tableau XXXVII – Mécanismes de décomposition thermique de l'oxalate de plutonium (III) $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ décrits dans la littérature.....	vii
Tableau XXXVIII – Mécanismes de décomposition thermique de l'oxalate d'uranium (IV) $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ décrits dans la littérature.....	ix
Tableau XXXIX – Mécanismes de décomposition thermique de l'oxalate de thorium (IV) $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ décrits dans la littérature.....	xiv
Tableau XL – Mécanismes de décomposition thermique de l'oxalate de neptunium (IV) $\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ décrits dans la littérature.....	xvi
Tableau XLI – Mécanismes de décomposition thermique de l'oxalate de plutonium (IV) $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ décrits dans la littérature.....	xxi
Tableau XLII – Mécanismes de décomposition thermique de l'oxalate d'américium (III) $\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ décrits dans la littérature.....	xxii
Tableau XLIII – Mécanismes de décomposition thermique de l'oxalate de curium (III) $\text{Cm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ décrits dans la littérature.....	xxiii
Tableau XLIV – Attribution des principales bandes d'absorption IR des oxalates étudiés	xxvii
Tableau XLV – Fonctions de modèles cinétiques du logiciel <i>Netzsch Thermokinetics 3.1</i> [Opfermann2000]	xxx
Tableau XLV – Clichés MEB des intermédiaires de décomposition thermique de l'oxalate mixte uranium-cérium sous air et sous argon.....	xxxii

Notations

A	Réactif gazeux
a	Coefficient stœchiométrique
a_0, a_v	Aire volumique initiale, aire volumique de la surface réactionnelle (m^{-1})
a_s	Aire spécifique massique ($\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$)
B	Réactif solide
b	Coefficient stœchiométrique
c_{B_0}	Concentration molaire apparente initiale en B ($\text{mol}.\text{m}^{-3}$)
c_i	Concentration molaire (gaz) ou concentration molaire apparente (solide) en i ($\text{mol}.\text{m}^{-3}$)
c_{pV}	Chaleur volumique à pression constante de la particule ($\text{J}.\text{m}^{-3}.\text{K}^{-1}$)
c_t	Concentration molaire totale de la phase gazeuse ($\text{mol}.\text{m}^{-3}$)
$D_{A(Q)}$	Coefficient de diffusion de A à travers le produit Q ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_{eA}	Coefficient de diffusion effectif de A dans la particule ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_{eij}	Coefficient de diffusion effectif du binaire $i-j$ ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_{eKi}	Coefficient de diffusion effectif de Knudsen pour l'espèce i ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
$\mathcal{D}_{ij}$	Coefficient d'interdiffusion $i-j$ ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_{im}	Coefficient de diffusion de i dans le mélange gazeux ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_{Ki}	Coefficient de diffusion de Knudsen pour l'espèce i ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
$\Delta_r G$	Enthalpie libre de la réaction ($\text{J}.\text{mol}^{-1}$)
$\Delta_r H$	Enthalpie de la réaction ($\text{J}.\text{mol}^{-1}$)
E_a	Energie d'activation ($\text{J}.\text{mol}^{-1}$)
ε	Porosité du lit de poudre
f	Facteur de contraction du volume
f	Rapport des densités de flux $\mathcal{N}_{\text{CO}_2}/\mathcal{N}_{\text{CO}}$
H	Hauteur du creuset (m)
I, J	Composé inerte gazeux, solide
K_{eq}	Constante d'équilibre (unité variable)
k_0	Facteur de fréquence de la constante de vitesse k_r (unité variable)
L	Hauteur du lit de poudre dans le creuset (m)
l	Ordre partiel de la réaction par rapport à P
λ_e	Conductivité thermique effective ($\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

M_i	Masse molaire de i (kg.mol^{-1})
$\mathcal{N}_i$	Densité de flux molaire de l'espèce i ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$)
$\mathcal{N}_t$	Densité de flux molaire totale ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$)
n	Ordre partiel de la réaction par rapport à A
n_{grainsC}	Nombre de grains de carbone par m^3 de lit (m^{-3})
P	Produit gazeux
p	Coefficient stœchiométrique
p	Pression (Pa)
P_i	Pression partielle en i du gaz (Pa)
ρ_{app}	Masse volumique apparente du lit (kg.m^{-3})
ρ_i	Masse volumique de i (kg.m^{-3})
Q	Produit solide
q	Coefficient stœchiométrique
R	Constante des gaz parfaits ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
r_{germeC}	Rayon d'un germe de carbone (m)
r_{grainsC}	Rayon des grains de carbone (m)
R_p	Rayon d'un pore cylindrique (m)
r_s	Vitesse molaire surfacique d'un processus réactionnel ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$)
r_v	Vitesse molaire volumique de la transformation ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$)
$s(x_B)$	Fonction d'évolution de l'aire de la surface réactionnelle
T	Température (K)
t	Temps (s)
τ	Tortuosité du solide
$v_{\text{Boudouard}}$	Vitesse molaire volumique de la réaction $2 \text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$)
$v_{\text{décomposition}}$	Vitesse molaire volumique de la réaction de décomposition de l'oxalate de cérium anhydre en oxyde ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$)
V_p	Volume du lit (m^3)
ω_B	Titre massique en B dans l'échantillon
X_B, x_B	Taux de conversion du solide B , taux de conversion local du solide B
$x_{A,eq}$	Titre molaire en A dans le gaz à l'équilibre
x_i	Titre molaire en i du gaz
z	Distance axiale (m)

INTRODUCTION

Introduction

Dans le cadre du traitement et du recyclage des combustibles nucléaires usés pour les centrales de générations III et IV, des études sont actuellement menées par le CEA pour développer et optimiser la séparation des actinides valorisables en vue de leur réutilisation au sein d'un nouveau matériau combustible. Différentes voies de conversion (ou co-conversion, si différents actinides sont intégrés au sein d'un même composé) sont développées, parmi lesquelles la (co-)conversion d'actinides en oxydes par voie oxalique [Grandjean2004a]. Cette voie présente l'avantage notable de bénéficier d'un retour d'expérience industriel, puisque ce type de procédé est actuellement mis en œuvre par AREVA NC au centre de La Hague pour le recyclage du plutonium.

Le procédé de co-conversion oxalique [Grandjean2004b] est basé sur la co-précipitation d'un composé oxalate mixte d'actinides, à partir des solutions purifiées issues du traitement du combustible. Un traitement en température conduit ensuite au produit fini oxyde. L'intérêt de la co-conversion est de permettre une cogestion du plutonium et de l'uranium - voire à plus long terme de mélanges incluant des actinides mineurs : Am, Cm et/ou Np - afin de produire une solution solide oxyde homogène. Ce mélange d'actinides réalisé initialement en solution permet d'envisager une fabrication simplifiée de combustible MOX, tout en contribuant à mieux répondre à un des critères définis pour Génération IV de résistance accrue à la prolifération, puisque le plutonium n'est plus séparé ni converti seul.

À l'issue de l'étape de calcination (à $T \leq 800^\circ\text{C}$), il s'avère possible d'obtenir sous certaines conditions un oxyde mixte homogène aux qualités céramiques adaptées, pouvant servir de précurseur au nouveau combustible nucléaire. Pour atteindre les caractéristiques de poudre ciblées, il est tout aussi essentiel de maîtriser l'étape de traitement thermique des oxalates d'actinides que l'étape de co-précipitation.

L'objectif de cette étude est de contribuer à une meilleure connaissance de l'opération de calcination, en appui à la modélisation et au développement industriel du procédé de co-conversion U-Pu. Pour cela, une compréhension plus aboutie des transitions réactionnelles, du précurseur moléculaire oxalate à la phase oxyde, est requise, tout en accédant aux données thermodynamiques et cinétiques qui permettront de bâtir un modèle phénoménologique afin de prévoir globalement la réactivité du système et les phénomènes prépondérants, *a minima* à l'échelle de la R&D menée en laboratoire.

Or, les premières analyses précédemment menées sur la calcination de divers oxalates mixtes à base d'actinides ont illustré que le comportement thermique de ces composés était très complexe. Afin de découpler l'influence des différents paramètres pouvant influencer sur les mécanismes de décomposition thermique des oxalates mixtes d'actinides, une étude par paliers a été mise en place, et des composés modèles inactifs à base de lanthanides ont tout d'abord été étudiés afin de développer la méthodologie complète d'étude du processus de calcination jusqu'à sa modélisation.

Le premier objectif de l'étude sur la décomposition thermique des composés oxalates de lanthanides et/ou d'actinides menée au cours de ces travaux de thèse consiste à décrire de manière globale et macroscopique les différents phénomènes intervenant au cours du processus de calcination, en amont de la construction d'un modèle procédé plus complet qui sera bâti à partir d'essais à plus grande échelle sur des lots d'oxalate mixte uranium-cérium. Un deuxième objectif qui en découle est d'apprécier les nuances de comportement entre les systèmes simulants et le système réel uranium-plutonium, afin d'établir la représentativité du comportement des composés modèles utilisés lors des essais technologiques à venir par rapport à celui des oxalates d'actinides manipulés en boîtes-à-gants, sur de petites quantités en laboratoire, et permettre de dimensionner l'installation industrielle.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre grandes parties présentées succinctement ci-après.

Le premier chapitre présente dans un premier temps :

- le contexte de la présente étude, à savoir les procédés actuels ou avancés de traitement et de recyclage du combustible nucléaire ;
- un rappel des structures cristallographiques des oxalates simples, doubles ou mixtes d'intérêt pour cette étude ;
- une synthèse critique des données de la littérature concernant les mécanismes de décomposition thermique des oxalates de lanthanides et d'actinides, ainsi que des aspects thermodynamiques et cinétiques associés à la calcination ;
- un bilan des données existantes sur l'évolution en température des propriétés physico-chimiques clefs de l'oxalate ;
- le choix des orientations d'études ainsi que la démarche expérimentale adoptée au cours de la thèse.

Le second chapitre est consacré à l'étude complète de la décomposition thermique des composés modèles à base de lanthanides, *i.e.* cérium et néodyme, développée comme suit :

- la détermination des mécanismes de calcination des oxalates simples sous atmosphère inerte et oxydante ;
- l'obtention des paramètres thermodynamiques et cinétiques apparents associés à chaque étape réactionnelle ;
- la caractérisation de l'évolution en température de la teneur en carbone au sein de la poudre, du précurseur oxalate au résidu de calcination oxyde ;
- l'évaluation de la représentativité du comportement thermique des simulants à base de lanthanide à travers la comparaison avec la calcination de l'oxalate simple de plutonium(III) ;
- les principaux enseignements tirés de l'étude expérimentale de la décomposition thermique d'oxalates doubles de lanthanides et d'hydrazine, notamment concernant la nature plus variée des gaz de calcination et les interactions solide-gaz exacerbées dans ces systèmes.

Le troisième chapitre expose les résultats de l'étude comparée de la décomposition thermique des oxalates mixtes d'actinides, en détaillant :

- la détermination des mécanismes de décomposition thermique sous atmosphère inerte du pôle pur à base d'uranium et d'hydrazinium, puis des oxalates mixtes d'actinides ;
- l'évolution de la teneur en carbone jusqu'à l'oxyde ;
- la modélisation physico-chimique de la calcination des oxalates mixtes U-Pu et U-Ce, basée sur le calcul préalable des paramètres thermodynamiques et cinétiques correspondants, et l'évaluation de la représentativité du composé uranium-cérium comme simulant du comportement du système uranium-plutonium.

Pour compléter cette étude, le quatrième chapitre présente une première démarche de modélisation mathématique et simulation numérique de la transformation d'un lit de poudre d'oxalate, à l'échelle de la R&D en laboratoire qui a été menée :

- sur la base d'un code de calcul existant de modélisation de réaction hétérogènes solide-gaz, qui a été adapté à la simulation de la calcination d'un oxalate en oxyde ;
- afin de modéliser le comportement thermique du système oxalate en se focalisant sur l'évolution de propriétés physico-chimiques, notamment la teneur en carbone élémentaire au cours de la calcination ;
- pour simuler numériquement l'influence de la variation de paramètres opératoires sur le comportement thermique et les propriétés de la poudre.

CHAPITRE 1

**SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE,
ORIENTATIONS D'ÉTUDES ET
DEMARCHE EXPERIMENTALE**

Chapitre 1

Synthèse Bibliographique, Orientations d'Études et Démarche Expérimentale

1.1. Contexte de l'étude : traitement et recyclage du combustible nucléaire

Le combustible des réacteurs nucléaires actuels est constitué d'oxyde d'uranium ou, dans une moindre mesure, d'un mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium (MOX). Au sein du réacteur, les réactions nucléaires produisant de l'énergie engendrent par capture de neutrons et décroissance une grande variété d'éléments répartis dans la table de Mendeleïev : peu après son déchargement, le combustible est constitué en moyenne d'environ 95% d'uranium résiduel, 1% de plutonium, environ 0,1% d'autres transuraniens (actinides mineurs) et 4% de produits de fission.

Ainsi, après son séjour en réacteur, le combustible contient encore une quantité importante de matières valorisables qu'il est intéressant de récupérer. Le combustible est donc retraité de manière à séparer les matières à recycler des autres éléments radioactifs qui constituent les déchets, et à conditionner ces déchets sous une forme inerte et sûre en vue de leur stockage.

1.1.1. Procédés de retraitement actuels : PUREX et MIMAS

Le procédé mis en œuvre pour traiter les combustibles nucléaires usés est actuellement le procédé PUREX (Plutonium and Uranium Refining by EXtraction). Ce procédé est utilisé industriellement par AREVA à l'usine de La Hague depuis plus de 50 ans. Il consiste dans un premier temps à mettre en solution la très grande majorité des éléments qui constituent le combustible usé par dissolution dans l'acide nitrique, puis à extraire sélectivement l'U et le Pu des autres éléments (produits d'activation, actinides mineurs et produits de fission) grâce à une molécule organique, le tributyl phosphate (TBP). L'U et le Pu sont ensuite séparés par desextraction (cf. Figure 1).

Les solutions de nitrate d'uranyle et de plutonium issues de ce traitement hydrométallurgique sont ensuite converties pour obtenir respectivement l'oxyde d'uranium UO_2 et l'oxyde de plutonium PuO_2 . Le procédé de conversion de l'uranium de retraitement (URT) exploité industriellement par AREVA est basé sur une précipitation du peroxyde d'uranium UO_4 par le peroxyde d'hydrogène suivie d'un traitement thermique. La conversion en oxyde du plutonium procède par précipitation avec l'acide oxalique suivie d'une calcination. L'oxyde de plutonium ainsi obtenu est réutilisé au sein du combustible MOX (Mixed OXide).

Le procédé de fabrication du combustible MOX en France est le procédé MIMAS (MICronized MASterblend). Il repose sur le co-broyage d'un mélange pulvérulent d'oxydes d'uranium et de plutonium avant ajustage de la teneur en plutonium (entre 5 et 12,5% selon les besoins des réacteurs) par ajout d' UO_2 . Ce procédé est mis en œuvre dans l'usine MELOX.

Actuellement, 22 réacteurs de 900 MWe sont autorisés à recevoir du combustible MOX et une extension à 24 réacteurs de 900 MWe est prévue.

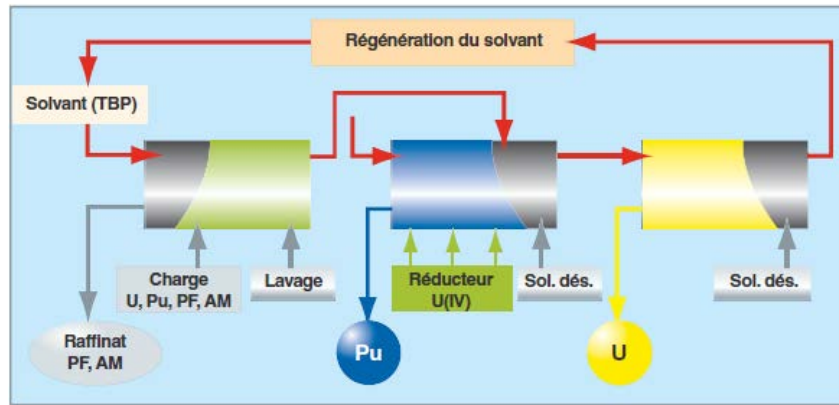


Figure 1. Schéma de principe d'un cycle d'extraction dans le procédé Purex [Den2008]

1.1.2. Procédés avancés de recyclage

1.1.2.1. Procédé COEXTM

Le procédé COEXTM, développé au CEA en partenariat avec AREVA NC, est une évolution du procédé PUREX aménagée pour la production d'un oxyde mixte (U,Pu)O₂ pouvant atteindre jusqu'à 45 % de plutonium. Le principal intérêt est d'éviter la production d'un flux de plutonium séparé, contribuant à réduire le risque de prolifération, et d'anticiper le mélange du plutonium avec de l'uranium pour le recyclage sous forme de combustible MOX. Ce procédé consiste à adapter l'étape de séparation pour extraire simultanément le plutonium et l'uranium (co-extraction) afin de produire une solution purifiée de plutonium accompagnée d'uranium avant de réaliser l'opération de conversion simultanée des deux actinides en oxyde sous la forme d'une poudre d'oxyde mixte (co-précipitation par l'acide oxalique puis calcination).

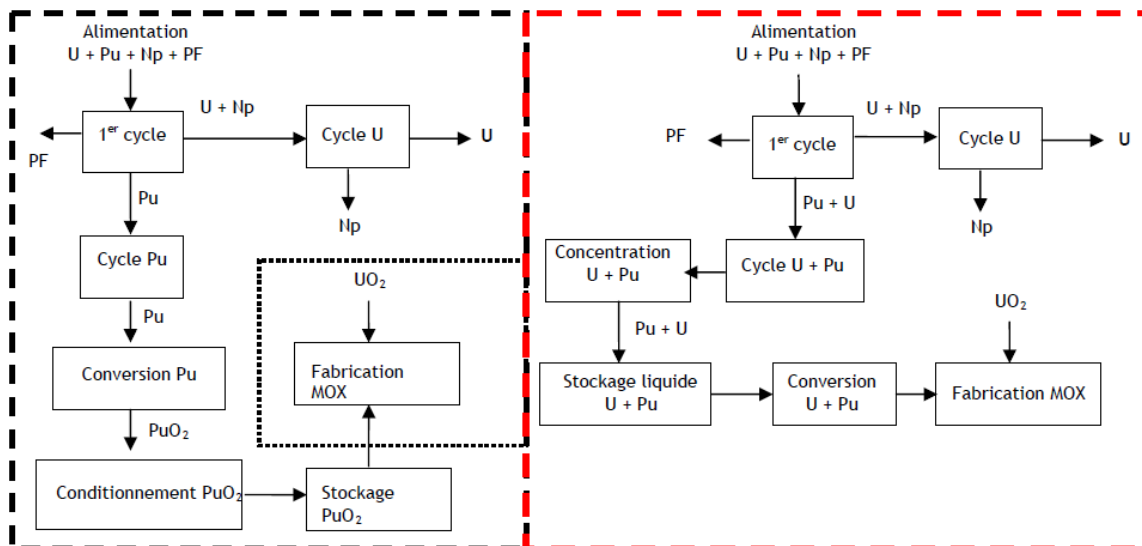


Figure 2. Comparaison des procédés PUREX (à gauche) et COEX (à droite) [Grandjean2008]

Le procédé COEXTM présente plusieurs avantages :

- un mélange intime du plutonium et de l'uranium assuré de la solution au produit solide de la conversion (pas de plutonium seul) ;
- une meilleure homogénéité du plutonium dans le combustible avec la suppression de l'opération actuelle de co-broyage des poudres d'UO₂ et de PuO₂, favorable à un meilleur comportement en réacteur pour le combustible élaboré à partir de ce procédé ;

- une solubilité améliorée du combustible MOX après irradiation (absence d'îlots ou point chaud de PuO_2) ;
- une transposition possible aux technologies actuelles avec un REX industriel de plus de 50 ans, car la conversion oxalique est la voie utilisée actuellement pour la conversion du plutonium en oxyde.

1.1.2.2. Procédés de séparation poussée et transmutation

Afin de réduire la radiotoxicité et la durée de vie des déchets ultimes, des procédés avancés de recyclage sont en développement. La stratégie de séparation-transmutation vise à changer la nature des déchets HAVL (Haute Activité et à Vie Longue) issus du retraitement des combustibles usés, en réduisant considérablement la charge des éléments radioactifs à vie longue dans les déchets ultimes et plus spécifiquement en retirant les actinides mineurs (neptunium, américium et curium) des colis de verre, avant de les transmuter en réacteurs à neutrons rapides (RNR) [2008].

Deux voies de transmutation sont envisagées : le recyclage en mode homogène, dans lequel les actinides mineurs sont dilués dans les combustibles nourriciers UPuO_2 , ou le recyclage hétérogène, pour lequel les actinides mineurs sont concentrés dans des couvertures placées en périphérie du combustible dans des assemblages ou des cibles dédiés.

Les scénarios avec transmutation d'actinides mineurs impliquent évidemment la mise en œuvre d'un procédé de séparation des éléments concernés. Dans le cas de la transmutation en mode hétérogène, une séparation poussée est envisagée, via un procédé de séparation séquentielle (DIAMEX-SANEX) dans lequel les actinides sont récupérés de manière séparée. Dans le cas de la transmutation en mode homogène, un procédé de séparation groupé (GANEX), extrayant ensemble le plutonium et les actinides mineurs, est plus adapté. Ces procédés sont encore au stade du développement : leur faisabilité a été démontrée à l'échelle du laboratoire mais leur mise en œuvre industrielle nécessitera encore un long processus de R&D.

Plusieurs options de recyclage poussé des actinides, issus du traitement du combustible nucléaire usagé, sont étudiées depuis 1991 en France, afin de valoriser les ressources énergétiques et de réduire le volume et la radiotoxicité des déchets ultimes. Le procédé de co-conversion oxalique COEXTM est une évolution du procédé de traitement actuellement mis en œuvre (PUREX) : il permet une gestion groupée de U et Pu (sans séparation des flux afin d'éviter la prolifération) par précipitation oxalique suivie d'un traitement thermique contrôlé conduisant à l'obtention d'un oxyde mixte, précurseur d'un nouveau combustible MOX homogène. De plus, ce procédé est extensible aux actinides mineurs, permettant de former des solutions solides homogènes multi-actinides, afin de les transmuter en réacteur.

Bien que plusieurs études aient été menées sur la première phase de précipitation du procédé de co-conversion, peu de travaux en revanche ont concerné la phase de calcination de l'oxalate en oxyde.

Afin d'apporter une compréhension plus aboutie de la phase de décomposition thermique du précurseur oxalate en oxyde et en soutien à la modélisation et au développement industriel du procédé de co-conversion U-Pu, les chapitres suivant de cette thèse sont consacrés à l'étude progressive de l'influence de différents paramètres sur la décomposition thermique, afin de découpler les phénomènes complexes observés lors de la calcination de l'oxalate mixte U-Pu. L'objectif est de déterminer les mécanismes réactionnels à l'œuvre lors de la décomposition thermique et d'acquérir les paramètres thermodynamiques et cinétiques associés à chaque étape réactionnelle, afin de modéliser cette opération de calcination.

1.2. Généralités sur les oxalates et oxydes d'actinides

Préalablement à l'étude de l'opération de calcination, une synthèse des données bibliographiques structurales, mécanistiques, thermodynamiques et cinétiques relatives aux oxalates de lanthanides et d'actinides d'intérêt a été réalisée.

1.2.1. Diagrammes de phases oxyde

Les oxalates d'actinides étudiés, simples ou mixtes, sont les précurseurs des matières oxyde utilisées dans la fabrication de nouveaux matériaux combustibles de type MOX. Que ce soit pour l'uranium ou le plutonium, plusieurs phases oxyde existent, avec des rapports O/M variables, mais la structure MO_2 de type fluorine est plus particulièrement ciblée à l'issue de l'étape de calcination car elle présente une densité élevée et donc une meilleure stabilité en tant que matériau combustible.

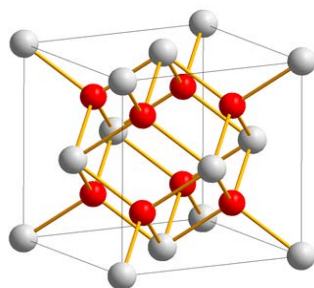


Figure 3 : Structure MO_2 de type fluorine

La phase de type fluorine, présentée Figure 3, appartient au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Dans cette structure, les cations U^{IV} ou Pu^{IV} forment un sous-réseau cubique à faces centrées dans lequel les anions O^{2-} occupent tous les sites tétraédriques. Les rayons ioniques d' U^{IV} et Pu^{IV} étant proches, ils peuvent facilement se substituer l'un à l'autre dans le sous-réseau cationique et former des solutions solides.

1.2.1.1. Système uranium-oxygène

Dans le cas de composés oxalates à base d'uranium, un traitement thermique sous atmosphère inerte est privilégié afin de pouvoir conserver le degré d'oxydation +IV et ainsi obtenir une phase oxyde de type MO_2 . En effet, comme le montre le diagramme de phase du système uranium-oxygène (Figure 4), il existe un large domaine de sur-stœchiométrie pour la phase recherchée, allant de $\text{UO}_{2,00}$ à $\text{UO}_{2,25}$ ou U_4O_9 . Au-delà, des composés définis comme U_3O_7 apparaissent, puis l'oxydation partielle de l'uranium entraîne l'apparition de la phase U_3O_8 . Ainsi, il est important de maîtriser le potentiel d'oxygène lors du traitement thermique afin de contrôler le rapport O/M de l'oxyde formé, et éviter la formation massive d' U_3O_8 préjudiciable à la mise en œuvre directe de la poudre pour la fabrication de combustible.

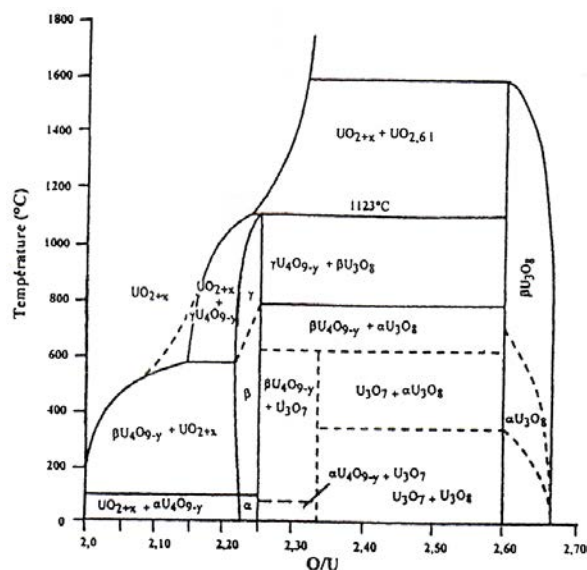


Figure 4 : Diagramme de phase U –O [Katz1986]

1.2.1.2. Système plutonium-oxygène

Le comportement redox du plutonium au stade de la calcination en oxyde est bien plus facile à maîtriser que celui de l'uranium : d'après les données de la littérature, la phase oxyde atteinte est toujours proche de $\text{PuO}_{2,00}$, et ce quelle que soit l'atmosphère utilisée (air ou atmosphère inerte), au cours de la phase de traitement thermique. D'après le diagramme de phase du système plutonium-oxygène (Figure 5) il est possible d'aboutir sous atmosphère suffisamment réductrice à des phases sous-stœchiométriques voire à la formation de Pu_2O_3 par réduction du cation métallique, ce qui n'est pas observé dans les conditions de conversion appliquées au traitement/recyclage des combustibles.

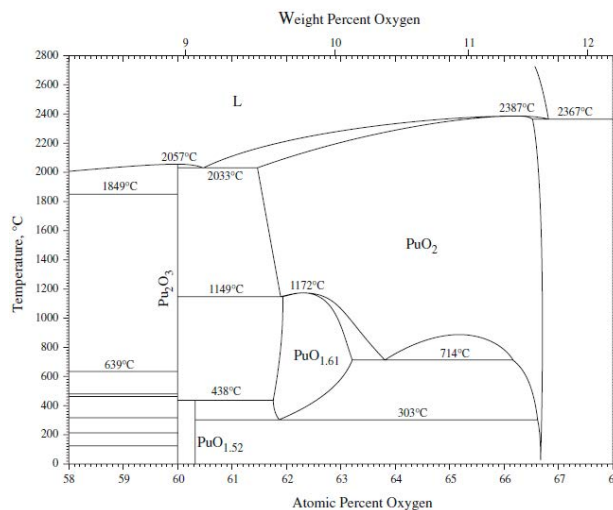


Figure 5 : Diagramme de phase Pu – O pour 58 à 68 at% O [Okamoto2009]

1.2.1.3. Système uranium-plutonium-oxygène

Le diagramme ternaire U-Pu-O à température ambiante (Figure 6) décrit l'existence de domaines de sous- et sur-stœchiométrie au milieu desquels apparaît un domaine de solution solide entre $\text{UO}_{2,00}$ et $\text{PuO}_{2,00}$. Des travaux plus récents [Martin P.M.2009] confirment l'existence d'une solution solide $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ pour une teneur en Pu comprise entre 0 et 50 % at., à partir d'oxyde d'uranium et de plutonium co-convertis par voie oxalique.

Malgré l'existence d'un domaine sur-stœchiométrique MO_{2+x} dans lequel la structure cubique est conservée, il apparaît clairement que l'augmentation non maîtrisée du rapport O/M dans ce système conduit rapidement à une démixtion des phases via la formation d'oxydes d'uranium, tels U_4O_9 et U_3O_8 .

Ainsi, tout comme pour les précurseurs d' UO_2 , le traitement thermique des oxalates mixtes U-Pu est préférentiellement réalisé sous atmosphère non oxydante afin de pouvoir obtenir l'oxyde monophasé $(\text{U,Pu})\text{O}_2$.

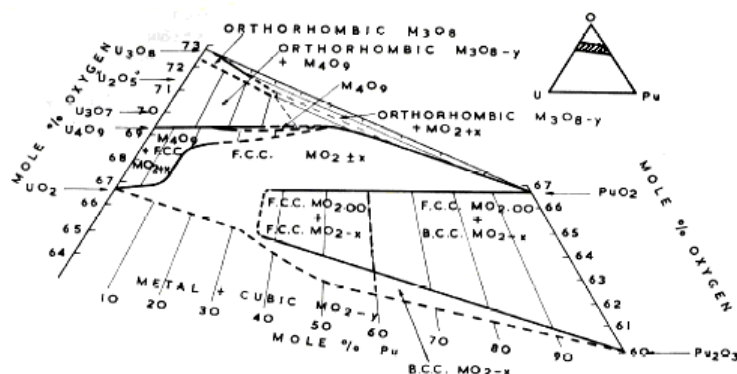


Figure 6 : Diagramme de phase U – Pu – O [Markin1967]

1.2.2. Structures cristallographiques

1.2.2.1. Oxalates simples décahydratés : $\text{M}^{\text{III}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Le premier à décrire complètement la structure des oxalates d'actinides ou de lanthanides décahydratés, au degré +III, a été Ollendorf en 1969 [Ollendorf1969]. Les actinides au degré +III concernés en matière d'analogie de structure sont Pu, Am et Cm.

Ces composés sont isostructuraux : ils présentent une structure monoclinique, consistant en une alternance de couches planes anions-cations et de molécules d'eau. Chaque cation métallique est en coordinence 9, lié par 6 atomes d'oxygène provenant de trois groupements oxalate bis-bidentates – *i.e.* reliant deux cations métalliques consécutifs (Figure 7) – et 3 molécules d'eau (Figure 8). Le polyèdre de coordination est donc un prisme trigonal tricappé distordu.

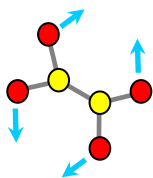


Figure 7 : Oxalate bis-bidentate

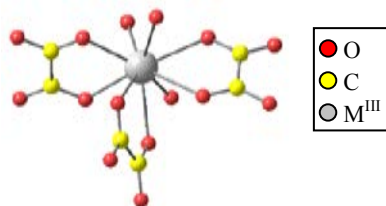


Figure 8 : Sphère de coordination du cation métallique dans $\text{M}^{\text{III}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

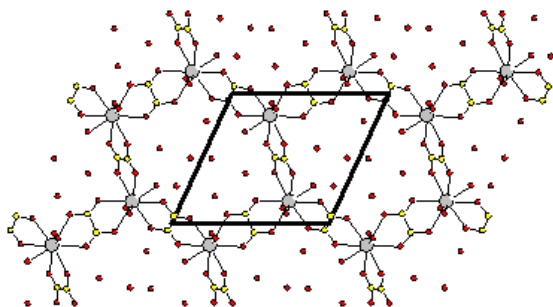


Figure 9 : Feuilletts parallèles au plan (010) dans $\text{M}^{\text{III}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

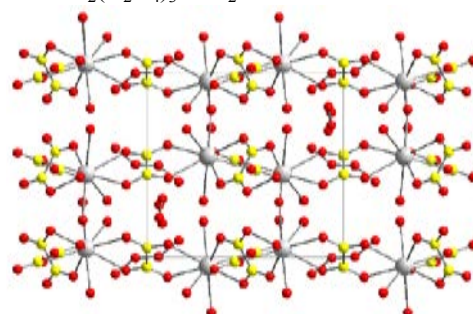


Figure 10 : Empilement des feuilletts suivant [010] dans $\text{M}^{\text{III}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Les ligands oxalates forment avec les cations métalliques des cycles à six chaînons assemblés en feuillets parallèles au plan (010) (Figure 9). Les sept molécules d'eau non coordonnées sont réparties entre ces feuillets et stabilisent la structure par liaison hydrogène (Figure 10).

1.2.2.2. Oxalates simples hexahydratés : $An^{IV}(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$

Les premiers travaux menés par Bressat [Bressat1963] et Jenkins [Jenkins1965] dans les années 60 ont montré que les oxalates d'actinides au degré +IV – à savoir Th^{IV} , U^{IV} , Np^{IV} et Pu^{IV} – présentaient des structures semblables.

C'est Grigor'ev [Grigor'ev1997] qui le premier a résolu la structure d'un de ces composés à l'aide d'un monocristal d'oxalate de Np^{IV} hexahydraté. Les oxalates d'actinides (IV) hexahydratés cristallisent dans une phase monoclinique, consistant en une superposition de couches planes de cations An^{4+} et de ligands oxalates $C_2O_4^{2-}$ entre lesquelles sont situées les molécules d'eau. Chaque cation métallique est en coordinence 8, lié par huit atomes d'oxygène provenant de quatre groupements oxalate bis-bidentates (Figure 11). Le polyèdre de coordination est donc un cube distordu.

Les ligands oxalate et les cations métalliques forment des cycles pseudo-carrés arrangés en feuillets électriquement neutres parallèles au plan (001) (Figure 12). Les molécules d'eau de cristallisation, situées entre ces feuillets, stabilisent la structure par liaisons hydrogène (Figure 13).

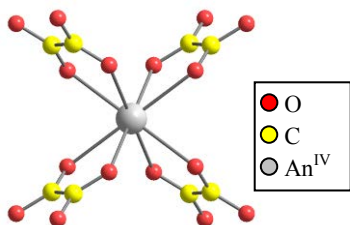


Figure 11 : Sphère de coordination du cation métallique dans $An^{IV}(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$

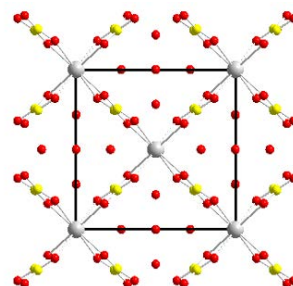


Figure 12 : Feuilletts parallèles au plan (001) dans $An^{IV}(C_2O4)_2 \cdot 6H_2O$

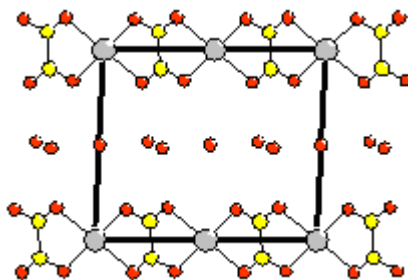


Figure 13 : Empilement des feuillets suivant (010) dans $An^{IV}(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$

Plus récemment, Duvieubourg et al. [Duvieubourg-Garela2008] ont mis en évidence la flexibilité de cet arrangement structural qui permet la modification de la coordinence du cation métallique, en l'occurrence U^{4+} dans l'oxalate d'uranium (IV) : elle est de 8 dans $U^{IV}(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ (le polyèdre de coordination est comme détaillé précédemment un cube distordu) mais passe à 10 dans $U^{IV}(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ (le polyèdre de coordination devient alors un antiprisme carré bicappé) suite à la rotation des groupements oxalate permettant l'ajout de deux molécules d'eau dans la sphère de coordination de U^{IV} (Figure 14). Ainsi, contrairement à $U^{IV}(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ où les molécules d'eau sont réparties entre les feuillets, l'espace entre les couches planes est vide pour $U^{IV}(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ (Figure 15).

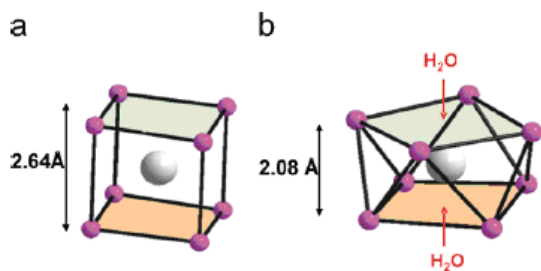


Figure 14 : Distorsion du polyèdre de coordination entre $U^{IV}(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ (a) et $U^{IV}(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ (b)

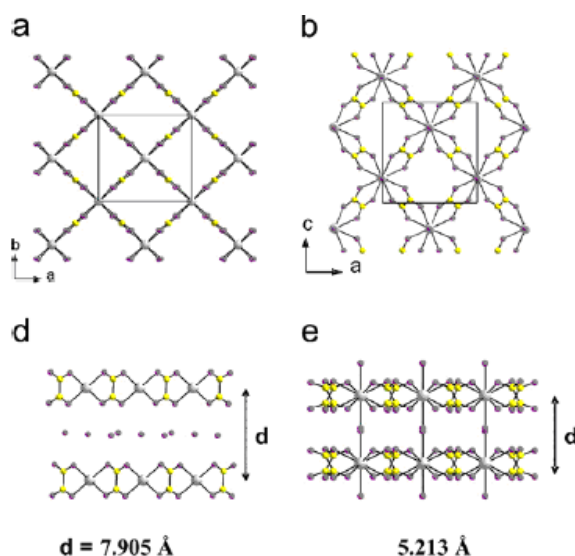


Figure 15 : Modification de l'arrangement structural entre $U^{IV}(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ (a,d) et $U^{IV}(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ (b,e)

Dans la plupart des structures oxalate simples à base d'actinide ou de lanthanide, l'ion métallique est coordonné à des atomes d'oxygène provenant de molécules d'eau et d'ions oxalate en nombre variable (compris entre 8 et 10).

1.2.2.3. Oxalates doubles ou mixtes

1.2.2.3.1. Oxalates doubles : actinide ou lanthanide et cations monochargés

Le terme « oxalate double » regroupe une grande variété de composés : l'accent est porté ici sur les oxalates doubles formés de centres métalliques lanthanide ou actinide (degré d'oxydation +III ou +IV) et de cations monochargés M^+ (comme Li^+ , Na^+ , K^+ , H^+ , NH_4^+ , $N_2H_5^+$...), de formule générale $M_xAn_y(C_2O_4)_z \cdot nH_2O$. Les stœchiométries potentielles et les structures associées sont très variables.

Les premiers oxalates doubles décrits dans la littérature sont du type $K_4An^{IV}(C_2O_4)_4 \cdot 4H_2O$, avec $An = Th$ [Akhtar1975] ou U [Favas1983] : l'actinide est en coordinence 10, entouré par trois groupements oxalates bidentates (non pontants) et deux oxalates bis-bidentates (pontants) lient les centres métalliques entre eux en chaînes infinies. La cohésion de la structure est assurée par les quatre molécules d'eau qui relient les chaînes en un réseau 3D par liaisons hydrogène étendues.

Plus tard, une deuxième famille d'oxalate double d'actinide, de type $M_2An^{IV}_2(C_2O_4)_5 \cdot nH_2O$, a été mise en évidence. Les cations métalliques sont en coordinence 10, liés par cinq groupements oxalates bis-bidentates, et forment une structure 3D ouverte avec des tunnels parallèles à section hexagonale (plus ou moins distordue) dans lesquels sont localisés les molécules d'eau de cristallisation ainsi que les cations monochargés (la structure est très peu affectée par la nature du cation) [Charushnikova1998]&[Chapelet-Arab2005c].

Concernant les oxalates doubles de lanthanide, trois stœchiométries ont été décrites à ce jour dans la littérature :

- la première est de type $K_3Ln^{III}(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$, avec $Ln = Nd, Sm, Eu, Gd$ ou Tb [Kahwa1984]&[Romero1995] : le cation métallique est en coordinence 9, lié par quatre groupements oxalate et une molécule d'eau. Deux oxalates sont bis-bidentates et relient deux centres métalliques adjacents pour former des chaînes infinies ;

- la deuxième est de type $K_8Ln^{III}_2(C_2O_4)_7 \cdot 14H_2O$, avec $Ln = Tb, Er, Yb$ ou Dy [Romero1995] : les centres métalliques sont coordonnés par quatre groupements oxalates et forment des dimères, l'assemblage en 3D est assurée grâce aux cations monochargés ;

- la dernière stœchiométrie décrite est de type $MLn^{III}(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$: suivant la nature du centre métallique et du cation monovalent (Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , K^+ , $N_2H_5^+$) plusieurs structures existent, en 2 ou 3 dimensions : [Romero1995], [Bataille2000], [Trombe2001], [Chapelet-Arab2005b], [Zhang X.J.2009]. Dans tous les cas, les cations monochargés et les molécules d'eau de cristallisation sont situés dans les interstices : entre les couches planes pour les structures 2D ou dans les tunnels pour les structures 3D.

1.2.2.3.2. Oxalates mixtes $An^{IV} - Ln^{III}$ ou $An^{IV} - An^{III}$

Chapelet et al. [Chapelet-Arab2005a] ont mis en évidence l'existence de trois séries d'oxalates mixtes $U^{IV}-Ln^{III}$ de structures différentes : une série *hexagonale* de formule $M_{2+x}An^{IV}_{2-x}Ln^{III}_x(C_2O_4)_5 \cdot nH_2O$ [Chapelet-Arab2005c] ainsi que deux séries, *triclinique* [Chapelet-Arab2005b] et *quadratique* [Chapelet-Arab2006] de même formule $M_{1-x}[An^{III}_{1-x}Ln^{IV}_x(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot nH_2O$, avec $0 \leq x \leq 1$ et M un cation monochargé ($M = NH_4^+$, $N_2H_5^+$, Na^+ , H_3O^+). Les auteurs ont montré que ces mêmes structures se retrouvaient pour les oxalates mixtes $An^{IV}-An^{III}$ [Arab-Chapelet2007], [Arab-Chapelet2008] et [Grandjean2009d], avec $An^{IV} = Th^{IV}$, U^{IV} , Np^{IV} , Pu^{IV} et $An^{III} = Pu^{III}$, Am^{III} , Cm^{III} .

Dans la *série hexagonale*, le cation métallique est en coordinence 10 : il est lié par cinq groupements oxalates bis-bidentates, le polyèdre de coordination est un antiprisme carré bicappé. Cette série présente une structure tridimensionnelle en nid d'abeille : des cycles à six chaînons d'ions métalliques et oxalates forment des couches parallèles, liées entre elles par des groupements oxalate, les cations monochargés et les molécules d'eau occupent les tunnels hexagonaux parallèles (Figure 16). Tout l'intérêt de cette structure repose sur le site cristallographique mixte du cation métallique, permettant une substitution partielle de An^{IV} par Ln^{III} ou An^{III} sur le même site cristallographique sans modification de la structure, le déficit de charge étant compensé par addition d'ions monochargés dans les tunnels. Il est ainsi possible d'obtenir un précurseur oxalate avec une distribution homogène (solution solide de substitution).

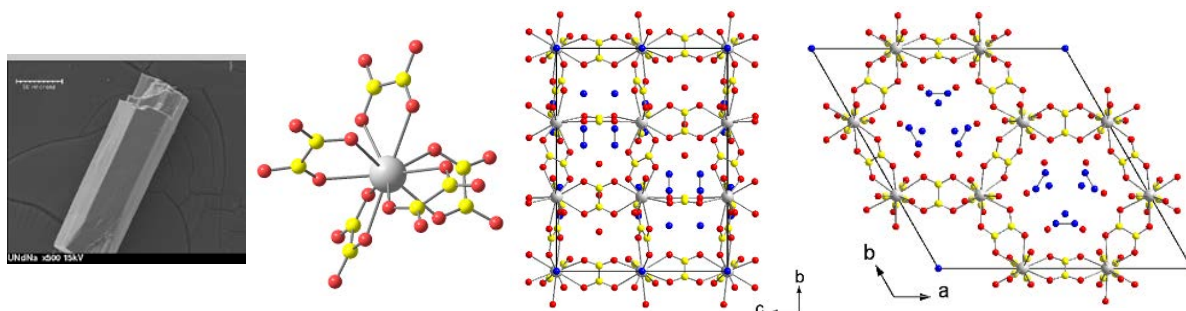


Figure 16 : Oxalate mixte $An^{IV}-An^{III}/Ln^{III}$: série hexagonale $M_{2+x}An^{IV}_{2-x}M^{III}_x(C_2O_4)_5 \cdot nH_2O$

Dans la *série quadratique* (ou *tétraгонаle*), le cation métallique est en coordinence 9 : il est lié à huit atomes d'oxygène appartenant à quatre groupements oxalate bis-bidentates et à une molécule d'eau. Le polyèdre de coordination est un antiprisme carré monocappé, la molécule d'eau pointant alternativement vers le haut et le bas de la couche. Cette série présente une structure en deux dimensions : des cycles à quatre chaînons forment des couches planes entre lesquelles sont intercalés les cations monochargés et l'eau de cristallisation (Figure 17). La substitution partielle de An^{III} ou Ln^{III} par An^{IV} se fait dans le même site cristallographique mixte (solution solide de substitution), l'excès de charge étant compensé par le retrait d'ions monochargés entre les couches.

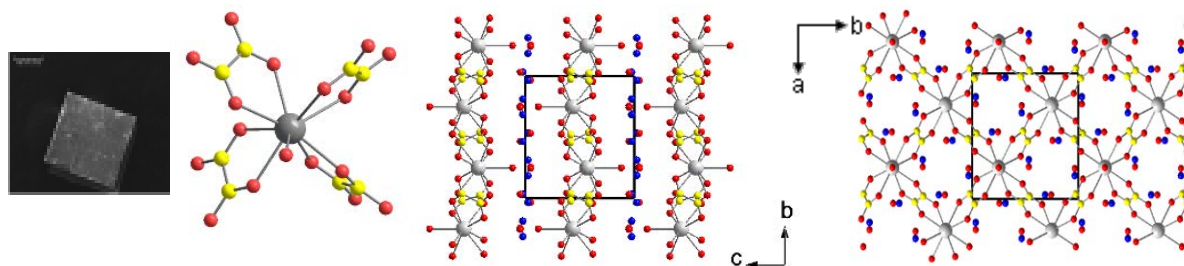


Figure 17 : Oxalate mixte $An^{IV}-An^{III}/Ln^{III}$: série quadratique $M_{1-x}[An^{III}_{1-x}Ln^{IV}_x(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot nH_2O$

Dans la *série triclinique*, le cation métallique est en coordinence 9 : il est lié à 8 atomes d'oxygène appartenant à quatre groupements oxalate bis-bidentates et à une molécule d'eau. Le polyèdre de coordination est un prisme trigonal tricappé. Cette série présente une structure tridimensionnelle d'ellipsoïdes à six chaînons délimitant des tunnels qui partent dans les trois directions de l'espace, et dans lesquels sont situés les cations monochargés et l'eau de cristallisation (Figure 18). La substitution partielle de An^{III} ou Ln^{III} par An^{IV} se fait dans le même site cristallographique mixte (solution solide de substitution), l'excès de charge étant compensé par le retrait d'ions monochargés des tunnels.

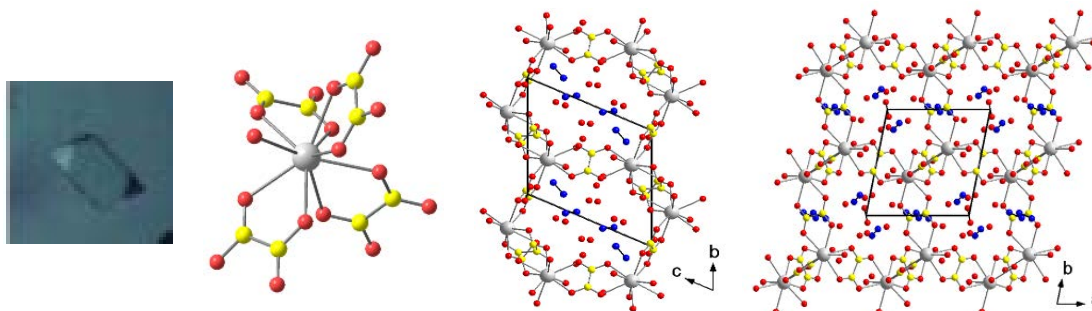


Figure 18 : Oxalate mixte $An^{IV}-An^{III}/Ln^{III}$: série triclinique $M_{1-x}[An^{III}_{1-x}Ln^{IV}_x(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot nH_2O$

Une grande variété de structures d'oxalates simples, doubles ou mixtes de lanthanide (III) et d'actinide (III ou IV) a été décrite dans la littérature : en effet, la coordinence du centre métallique varie entre 8 et 10, il peut être entouré par trois à cinq ligands oxalate et jusqu'à trois molécules d'eau liées. Ceci s'explique grâce à la grande flexibilité des modes de coordination du ligand oxalate d'une part et de la sphère de coordination des cations métalliques d'autre part. De plus, dans certains cas, l'insertion de cations monochargés a une influence significative sur la structure cristallographique de l'oxalate double ou mixte formé.

Il ressort de cette synthèse bibliographique que l'arrangement structural dépend non seulement de la nature du cation métallique, de son degré d'oxydation et du mode de coordination des ligands oxalate, mais également des conditions de synthèse (présence de certains cations monochargés par exemple) et, pour les oxalates mixtes, du taux de substitution d'un cation métallique par l'autre.

La connaissance structurale des polymères de coordination des oxalates initiaux est importante pour la compréhension des phénomènes intervenant lors de leur décomposition thermique, puisque l'environnement initial des actinides peut potentiellement orienter les transitions réactionnelles vers la phase oxyde, voire expliquer l'apparition d'intermédiaires stables.

1.3. Mécanismes de décomposition thermique des oxalates de lanthanides et d'actinides d'intérêt

Dans cette partie, les mécanismes de décomposition thermique de l'oxalate d'uranium(IV), de l'oxalate de plutonium(III) et d'oxalates analogues d'intérêt à base de lanthanides (éléments simulants pour les manipulations en inactif), recensés dans la littérature, sont synthétiquement explicités et discutés. Les études pertinentes relatives aux systèmes oxalates doubles et mixtes sont également décrites.

L'analyse exhaustive des données de la littérature concernant les oxalates simples de lanthanide et d'actinide est reportée sous forme de tableaux en Annexes A.1 à A.9 pour plus de clarté.

1.3.1. Oxalate de lanthanides

1.3.1.1. Oxalate de néodyme (III)

Plusieurs mécanismes de décomposition thermiques ont été proposés dans la littérature, différents suivant les auteurs. Cependant, une tendance générale se dégage.

La calcination de l'oxalate de néodyme décahydraté débute par une déshydratation en plusieurs étapes endothermiques (entre une et six, en général deux). L'intermédiaire oxalate dihydraté est relativement stable sur une large plage de température. L'oxalate anhydre est assez instable et la fin de la déshydratation coïncide avec le début de la décomposition des groupements oxalate.

La décomposition des groupements oxalates intervient également en plusieurs étapes (apparaissant exothermiques sous atmosphère oxydante et endothermiques sous atmosphère inerte), entraînant l'apparition d'un ou plusieurs intermédiaire(s) carbonaté(s) : $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Nd}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ ou $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ suivant les auteurs. Ce dernier est relativement stable sur une large plage de température, et des traces de carbonates sont mises en évidence jusqu'à 700°C (cf. Figure 19). La dernière étape endothermique correspond à la formation de l'oxyde Nd_2O_3 .

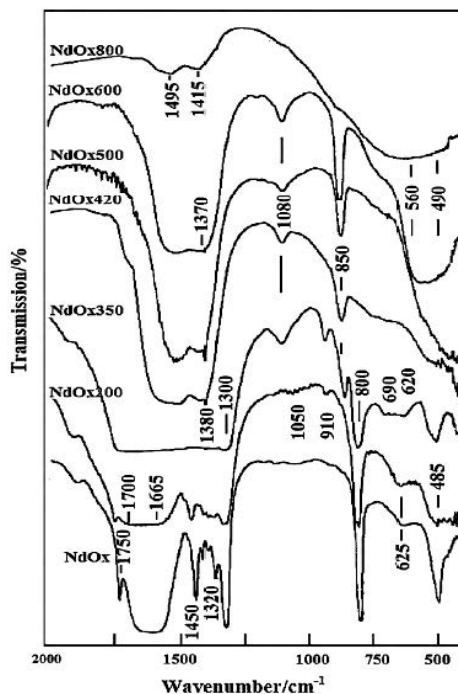
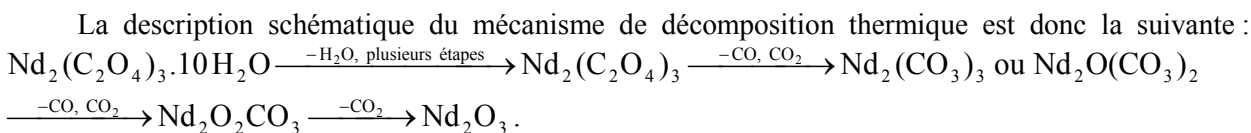
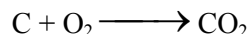
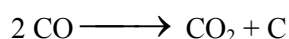
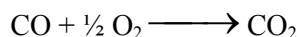


Figure 19 : Spectres IR des produits de décomposition de l'oxalate de néodyme décahydraté sous air [Balboul2010]



Les températures correspondant à chaque étape élémentaire dépendent plus ou moins fortement des paramètres utilisés lors du traitement thermique et ne sont pas indiquées ici.

En parallèle de la décomposition endothermique des intermédiaires carbonatés se déroule un phénomène fortement exothermique sous air, allant parfois jusqu'à masquer l'effet endothermique par superposition : il s'agit de l'oxydation du monoxyde de carbone catalysée par la surface de l'oxyde formé. Sous atmosphère inerte, le monoxyde de carbone formé lors de l'étape de décomposition peut subir une réaction de dismutation, entraînant la formation de carbone élémentaire résiduel. Sous air, la combustion de ce carbone élémentaire peut entraîner l'apparition d'un deuxième exotherme.



La synthèse des données de la littérature, souvent contradictoires, montre que la grande variabilité des paramètres de calcination (atmosphère, vitesse de chauffe, masse d'échantillon utilisée...) rend difficile la résolution des mécanismes de calcination, notamment pour séparer et identifier les différentes étapes élémentaires, autant pour la phase de déshydratation que pour les phénomènes qui se superposent lors de la phase de décomposition. Il est donc nécessaire de confirmer expérimentalement ces mécanismes.

1.3.1.2. Oxalate de cérium (III)

Le mécanisme de calcination de l'oxalate de cérium débute par sa déshydratation en une seule étape endothermique centrée sur 160°C. L'oxalate anhydre de cérium, comme celui de néodyme, est relativement instable et la fin de la déshydratation coïncide avec le début de la décomposition.

Lors de la décomposition des groupements oxalate, un (ou plusieurs) intermédiaire(s) carbonaté(s), suivant les références, se forme(nt) sous atmosphère inerte. Les pics de décomposition de l'oxalate et du carbonate sont endothermiques mais, sous oxygène, ils peuvent apparaître exothermiques par superposition avec les phénomènes d'oxydation du monoxyde de carbone (voire du solide d'après certains auteurs). L'exothermicité de l'oxydation accélère la décomposition et abaisse la température de décomposition sous O₂ par rapport à celle sous N₂.

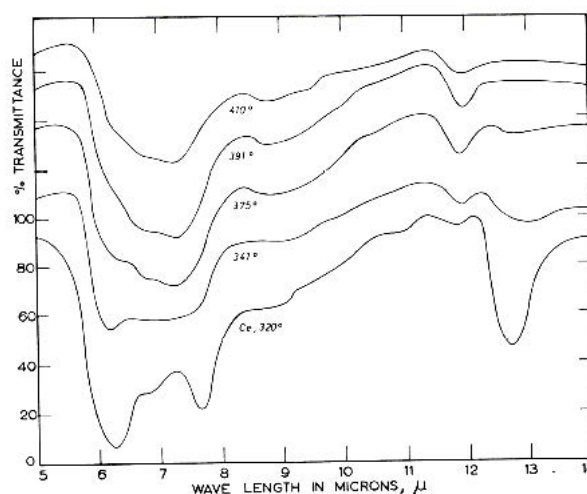
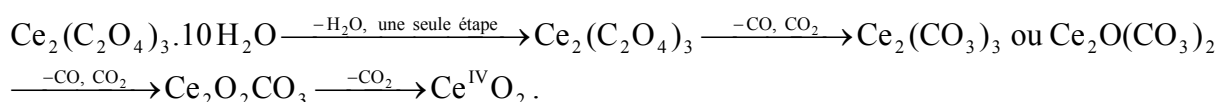


Figure 20 : Spectres IR des produits

Fig. 20. Infra-red spectra of $\text{Ce}_2(\text{Ox})_3$ residues obtained at the temperatures indicated. The absorption due to an oxalate is transformed into that due to a carbonate with rise of temperature. The scale on the ordinate has been shifted upwards for each successive spectrum. } sous vide [Glasner1961]

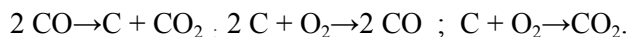
La description schématique du mécanisme de décomposition thermique sous atmosphère inerte est donc la suivante :



Sous air, l'oxalate anhydre se transforme directement en oxyde CeO₂, sans formation d'intermédiaire carbonaté.

Au vu des divergences observées dans la littérature, il est donc nécessaire de confirmer expérimentalement ces mécanismes sous atmosphère inerte et oxydante.

Comme pour l'oxalate de néodyme, la décomposition des groupements oxalate entraîne là aussi le dégagement de CO (et CO₂) qui donne lieu aux réactions suivantes :



Contrairement au néodyme qui reste au degré d'oxydation +III au cours de la calcination, le cérium s'oxyde lors de la dernière étape réactionnelle, passant du degré +III (oxalate ou carbonate) au degré +IV (oxyde CeO_2). La comparaison entre les comportements thermiques de ces deux oxalates simples de lanthanide permet donc de mettre en évidence l'influence des propriétés redox du cation métallique sur le mécanisme de décomposition thermique, à l'image du plutonium qui passe du degré +III au degré +IV lorsque l'oxalate est converti en oxyde.

1.3.2. Oxalates d'actinides

1.3.2.1. Oxalate de plutonium (III) : $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Peu de références concernant la décomposition thermique de l'oxalate de plutonium (III) décahydraté sont présentes dans la littérature, et les mécanismes proposés varient suivant les auteurs.

Pour Rao [Rao G.S.1963] et Kozlova [Kozlova1984b], la calcination débute par une déshydratation en 3 étapes sous atmosphère oxydante et 4 sous atmosphère inerte : les intermédiaires nona-, di- et monohydratés sont isolables, mais le palier de l'oxalate anhydre n'est observable que sous atmosphère inerte. Sali [Sali2005] note uniquement l'apparition de l'intermédiaire mono-hydraté, tandis que Subramanian [Subramanian1969] considère que la déshydratation complète se fait en une seule étape réactionnelle sous air.

La décomposition des groupements oxalate s'ensuit directement, et quelle que soit l'atmosphère utilisée aucun intermédiaire réactionnel n'est observé par les différents auteurs entre l'oxalate et l'oxyde. Cette étape est exothermique sous air et endothermique sous argon. Comme pour le cérium, le plutonium passe du degré d'oxydation +III (oxalate) au degré +IV (oxyde) lors de la dernière étape de calcination.

La description schématique du mécanisme de décomposition thermique est donc la suivante :

$$\begin{array}{l} \text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \\ \text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{\text{uniquement sous argon}} \text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{-\text{CO}, \text{CO}_2} \text{Pu}^{\text{IV}}\text{O}_2 \end{array}$$

Comme pour les oxalates de lanthanide, il est donc nécessaire de confirmer expérimentalement le mécanisme de décomposition thermique de l'oxalate de plutonium.

1.3.2.2. Oxalate d'uranium (IV) : $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

L'uranium possède plusieurs degrés d'oxydation, allant de +III à +VI. L'addition de phénomènes redox va donc rendre plus complexe le mécanisme de décomposition thermique de l'oxalate d'uranium (IV). Là encore, les mécanismes proposés dans la littérature diffèrent suivants les auteurs.

Vigier [Vigier2007a] et Duvieubourg [Duvieubourg-Garela2008] ont couplé plusieurs techniques d'analyse afin de lever les doutes subsistant quant à la détermination des mécanismes de décomposition sous différentes atmosphères. Les traitements thermiques sont réalisés à vitesse de chauffe lente sous air reconstitué et sous argon, alliant l'ATG-ATD à des techniques de caractérisations comme la DRX en température, les spectroscopies IR ou UV-visible qui permettent d'identifier les intermédiaires réactionnels formés (Figures 21 à 23).

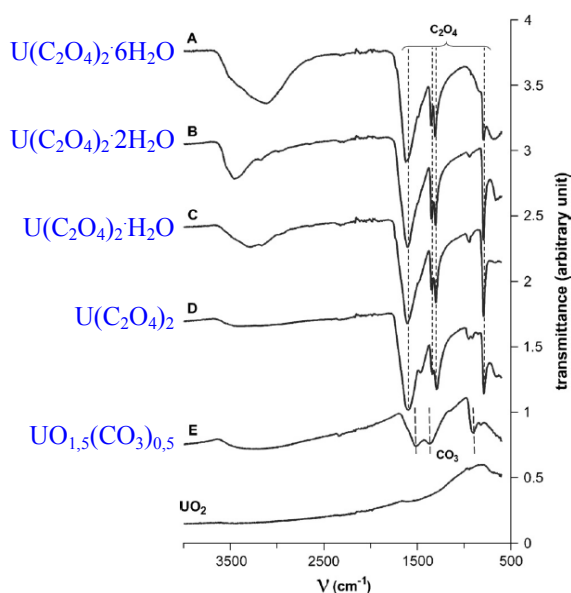


Figure 21 : Spectres IR de $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et des intermédiaires de calcination sous argon

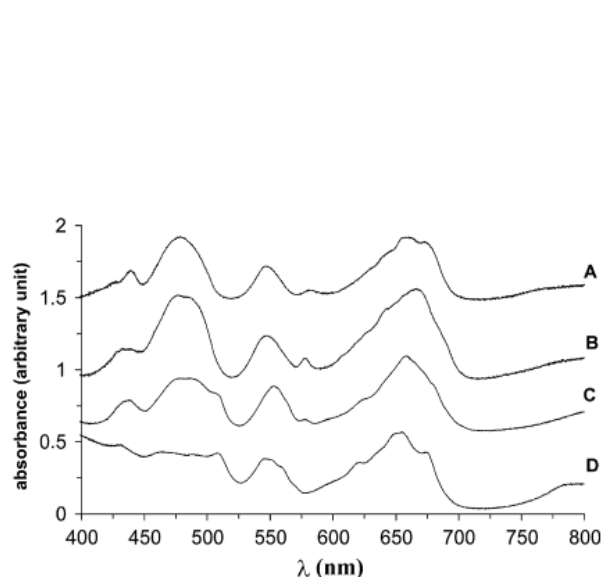


Figure 22 : Spectres UV-visible de $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et des intermédiaires de calcination sous argon

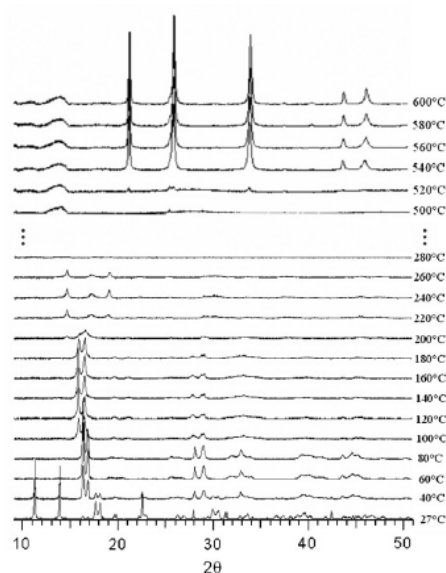
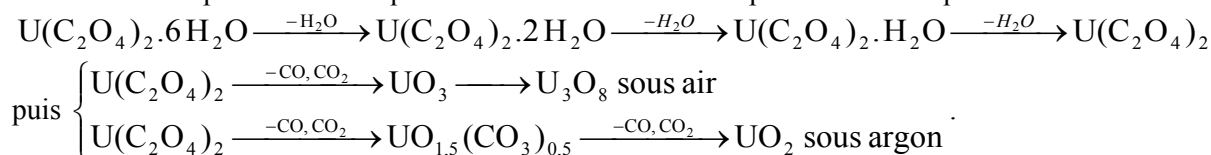


Figure 23 : DRX en température de $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et des intermédiaires de calcination sous argon

Ces études ont montré que la décomposition thermique débute par une déshydratation en trois étapes élémentaires : l'oxalate d'uranium hexahydraté perd tout d'abord ses quatre molécules d'eau libres puis ses deux molécules d'eau liée en deux temps, ce qui donne lieu à trois endothermes. L'oxalate anhydre est instable quelle que soit l'atmosphère de calcination, et la fin de la déshydratation se superpose avec le début de la décomposition des groupements oxalate.

L'influence de l'atmosphère de calcination (inerte ou oxydante) a été clairement mise en évidence sur la décomposition des groupements oxalate. D'une part il ne se forme d'intermédiaire carbonaté que sous atmosphère inerte : il s'agit de $\text{UO}_{1/2}(\text{CO}_3)_{1/2}$. D'autre part, malgré la stabilité de l'uranium au degré d'oxydation +IV durant la phase de déshydratation – mise en évidence par UV-visible – l'oxyde final diffère selon qu'il y ait présence ou non d'oxygène : l'absence d'oxygène conduit à la formation de la structure fluorine $\text{U}^{\text{IV}}\text{O}_2$ tandis que sa présence entraîne la formation de l'oxyde $\{\text{U}^{\text{IV}}\text{-U}^{\text{VI}}\} \text{U}_3\text{O}_8$, en passant par la phase $\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_3$ instable en température.

La description schématique du mécanisme de décomposition thermique est donc la suivante :



La présence de carbone résiduel est beaucoup moins évoquée pour la décomposition thermique de l'oxalate d'uranium que pour l'oxalate de thorium par exemple. Seul Bharadwaj souligne la formation de carbone résiduel lors de la calcination sous vide d'un oxalate d'uranium hexahydraté [Bharadwaj 1964] : il montre qu'environ 6 % du carbone présent dans l'oxalate initial se retrouvent dans l'oxyde sous forme élémentaire, et observe que le CO_2 est produit en excès de 20 % par rapport à CO lors de la décomposition des groupements oxalate, ce qui pourrait s'expliquer par une dismutation du CO : $2\text{CO} \longleftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$. Toutefois, une étude de calcination sous argon menée au laboratoire L17-ATALANTE en mai 2009 sur un oxalate d'uranium hexahydraté a montré que la teneur en carbone résiduel présent dans l'oxyde final (800°C) était inférieure à 1000 ppm.

L'étude de ce système, résolument fiable, ne nécessite donc pas d'être reprise.

1.3.3. Oxalates doubles et mixtes

Comme nous l'avons vu précédemment, le précurseur oxalate d'actinide mixte obtenu après précipitation oxalique contient des cations oxonium et hydrazinium, servant à assurer la compensation de charge au sein de la structure cristallographique. L'influence de la présence de cations monochargés dans le composé oxalate sur les mécanismes de décomposition thermique est mise en évidence dans ci-après.

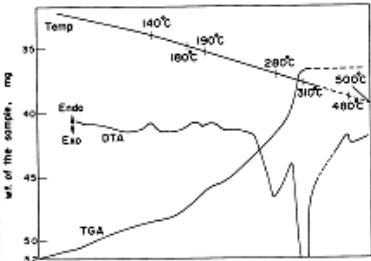
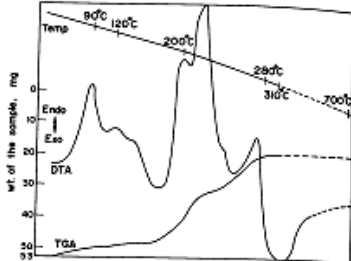
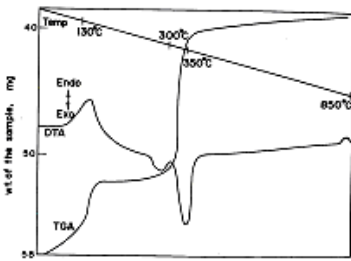
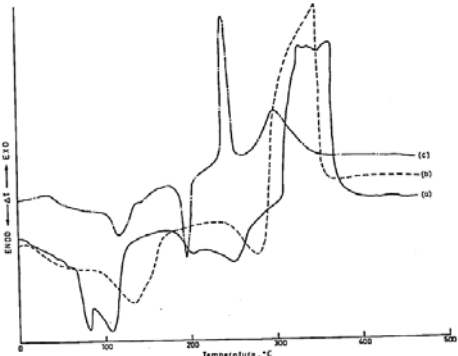
1.3.3.1. Oxalates doubles

Un oxalate double est composé de groupements oxalate, de centres métalliques et de cations monochargés (K^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Na^+ , Li^+ , N_2H_5^+ , H_3O^+ ...) ou doublement chargés (Ba^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} ...).

Le Tableau I recense de manière non exhaustive divers mécanismes de décomposition thermique d'oxalates doubles extraits de la littérature : l'accent a été principalement porté sur les oxalates contenant un cation monochargé azoté, puisque les oxalates d'intérêt pour cette étude contiennent tous un ou plusieurs cation(s) hydrazinium N_2H_5^+ . On constate en effet que les cations alcalins demeurent dans l'oxyde final [Awasthi 1973], contrairement au ligands de type « CHON », et sont donc rédhibitoires pour le contexte du traitement recyclage.

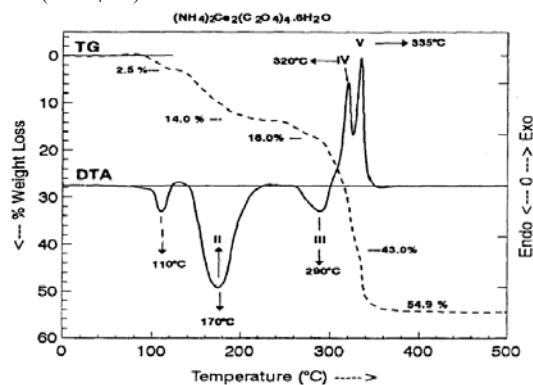
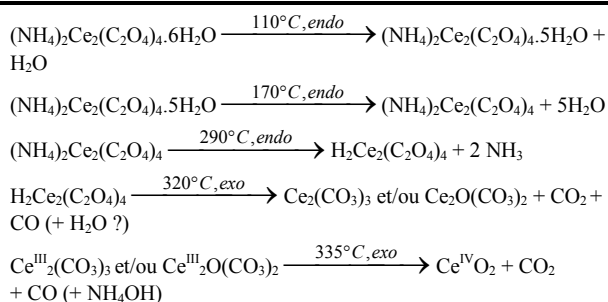
Réf.	Conditions expérimentales et techniques d'analyse	Mécanismes	Remarques
[Dollimore 1970]	TG-ATD	<i>Sous O_2 :</i>	Les pics de décomposition de l'oxalate en oxyde sont endothermiques sous azote et oxygène et ont une forme caractéristique (souvent caché par l'oxydation du produit ou du CO) L'exothermicité de l'oxydation peut accélérer la décomposition et abaisser la température de décomposition sous O_2 par rapport à celle sous N_2
	$M_{\text{échant}} = 800 \text{ mg}$ à 10% dans l'alumine calcinée à 1200°C	$(\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{88-127^\circ\text{C}} (\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ $\xrightarrow{178-260^\circ\text{C}} \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \dots$	
	Sous O_2 ou N_2 secs à 100 mL/min	<i>Sous N_2 :</i>	
	Analyses chimiques DRX	$(\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{72-108^\circ\text{C}} (\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ $\xrightarrow{180-240^\circ\text{C}} \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \dots$	
	$\text{NH}_4^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$		

1.3 Mécanismes de décomposition thermique des oxalates de lanthanides et d'actinides d'intérêt

[Volechkov1970]	Analyses chimiques ATD sous air DRX $U(VI) + N_2H_4$	$UO_2C_2O_4 \cdot N_2H_4 \cdot 0,75H_2O \xrightarrow{94-130^\circ C} UO_2C_2O_4 \cdot N_2H_4$ $\xrightarrow{130-280^\circ C} UO_2C_2O_4 \xrightarrow{280-850^\circ C} U_3O_8$ $UO_2C_2O_4 \cdot 2N_2H_4 \cdot H_2O \xrightarrow{70-140^\circ C} UO_2C_2O_4 \cdot 2N_2H_4$ $\xrightarrow{140-227^\circ C} UO_2C_2O_4 \cdot N_2H_4 \xrightarrow{227-305^\circ C} UO_2C_2O_4$ $UO_2C_2O_4 \xrightarrow{305-850^\circ C} U_3O_8$	Effets endothermiques à 140 et 130°C : déshydratation Effets exothermiques à 200, 270 et 210°C : dissociation de l'hydrazine ou son oxydation par l'O ₂ atmosphérique Effets exothermiques à 335 et 355°C : oxydation des oxalates
[Awasthi1973]	DRX ATG-ATD Analyses chimiques IR $U(IV) + NH_4^+$ ou Cs^+ ou K^+	$(NH_4)_4U(C_2O_4)_4 \cdot 6H_2O \xrightarrow{90^\circ C} NH_4U(C_2O_4)_4 \cdot 3H_2O$ $\xrightarrow{120-150^\circ C} NH_4U(C_2O_4)_4 \xrightarrow{200-250^\circ C} Int_1$ $\xrightarrow{280^\circ C} Int_2 \xrightarrow{700^\circ C} U_3O_8$ $K_4U(C_2O_4)_4 \cdot 5H_2O \xrightarrow{130^\circ C} K_4U(C_2O_4)_4 \xrightarrow{400^\circ C} 2K_2CO_3 + U_3O_8 \xrightarrow{700^\circ C} K_2CO_3 + K_2UO_4$ $Cs_4U(C_2O_4)_4 \cdot 3H_2O \xrightarrow{130^\circ C} Cs_4U(C_2O_4)_4 \xrightarrow{300^\circ C} Cs_2CO_3 + Cs_2UO_4 \xrightarrow{1400^\circ C} U_3O_8$	Composés intermédiaires Int ₁ et Int ₂ non identifiés
		  	
[Gajapathy1983a]	Dosage hydrazine par KIO ₃ et oxalate par KMnO ₄ ATG-ATD IR DRX $N_2H_5HC_2O_4$ $(N_2H_5)_2C_2O_4$	$N_2H_5HC_2O_4 \xrightarrow{200^\circ C (endo), 266^\circ C (exo)} \text{polymère}$ $\xrightarrow{494^\circ C (exo)} ?$ $(N_2H_5)_2C_2O_4 \xrightarrow{147^\circ C (endo)} N_2H_5HC_2O_4 + N_2H_4$ $\xrightarrow{170^\circ C (endo), 263^\circ C} \text{polymère } -(NH-CO-CO-NH)_n$ $\xrightarrow{494^\circ C (exo)} ?$	Oxalate de dihydrazinium : perte d'une molécule d'hydrazine pour former l'oxalate d'hydrazinium hydrogéné, d'où les schémas de décomposition similaires ⇒ les 2 groupements hydrazinium sont liés différemment (2 bandes IR de N-N stretching à 960 et 975cm ⁻¹)
[Gajapathy1983b]	Dosage $N_2H_5^+$: dosage KIO ₃ Dosage métal : dosage par EDTA Dosage oxalate : dosage KMnO ₄ IR, UV-vis ATD-ATG : sous air, rampe 10°C/min $(N_2H_5)_2M(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$ $M=Co, Ni, Cu$ $n=1, 2, 3$	$[(N_2H_5)_2Ni(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O \xrightarrow{124^\circ C, endo} [(N_2H_5)_2Ni(C_2O_4)_2] + 2H_2O$ $[(N_2H_5)_2Ni(C_2O_4)_2] \xrightarrow{280^\circ C, endo} NiC_2O_4 \cdot N_2H_4 + NH_3 + 1/2N_2 + 2CO_2 + 3/2H_2O$ $NiC_2O_4 \cdot N_2H_4 \xrightarrow{342^\circ C, exo} NiO + 2CO_2 + NH_3 + 1/2N_2 + 1/2H_2O$ $(N_2H_5)_2[Co(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O \xrightarrow{84^\circ C (endo), 102^\circ C (endo)} (N_2H_5)_2[Co(C_2O_4)_2] + 3H_2O$ $(N_2H_5)_2[Co(C_2O_4)_2] \xrightarrow{210^\circ C (endo), 254^\circ C (endo)} CoC_2O_4 \cdot N_2H_4 + NH_3 + 1/2N_2 + 2CO_2 + 3/2H_2O$ $3CoC_2O_4 \cdot N_2H_4 \xrightarrow{310-370^\circ C (exo \text{ large})} Co_3O_4 + 3NH_3 + 3/2N_2 + 6CO_2 + 3/2H_2O$ $(N_2H_5)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot H_2O \xrightarrow{119^\circ C, endo} (N_2H_5)_2[Cu(C_2O_4)_2] + H_2O$ $(N_2H_5)_2[Cu(C_2O_4)_2] \xrightarrow{238^\circ C, exo} CuC_2O_4 + 2NH_3 + N_2 + 2CO_2 + 2H_2O$ $CuC_2O_4 \xrightarrow{305^\circ C, exo} CuO + 2CO_2$	Spectres DRX montrent que les complexes ne sont pas isomorphes suivant M. Données IR et structurales détaillées. Dihydrazinium : - non coordonné avec M=Cu, Co (bande IR ν_{N-N} à ~965cm ⁻¹) - coordonné avec M=Ni (bande IR ν_{N-N} à 1000-1010cm ⁻¹) 

ATG-ATD
Sous air
2-20°C/min
M_{échant} = 10-15 mg
DRX
IR
(intermédiaires et gaz)
MEB
SEM
BET

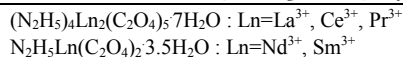
Ce + NH₄⁺



TG and DTA curves recorded for ACO, at the heating rates indicated, in a dynamic (20 ml min⁻¹) atmosphere of air

ATG-ATD-DSC
Sous air sec
4°C/min
M_{échant} ≈ 50 mg
DRX
Analyses
chimiques

La, Ce, Nd, Pr,
Sm + N₂H₅⁺

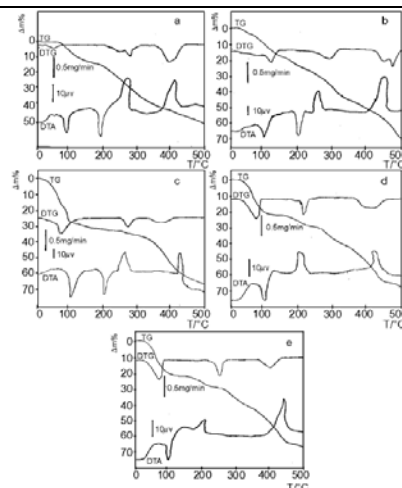


1/ Déshydratation complète en 1 étape : pic endothermique à 95°C (La) ou 100°C (Ce, Pr, Nd, Sm)

2/ Pour N₂H₅Ln(C₂O₄)₂·3.5H₂O : perte d'une mole de N₂H₄ – pic exothermique à 200°C (Nd) ou 180°C (Sm)

Pour (N₂H₅)₄Ln₂(C₂O₄)₅·7H₂O : perte de 4 moles de N₂H₄ – pic exothermique à 250°C (La), 260°C (Ce) ou 230°C (Pr)
Plateau de 100 à 280°C en ATG mais pic endothermique à 200°C en ATD : réarrangement (N₂H₅)₂C₂O₄ – N₂H₅HC₂O₄

3/ Décomposition exothermique de l'oxalate anhydre : 300-500°C, formation de l'oxyde Ln₂O₃, passage par l'intermédiaire oxycarbonate seulement pour La : La₂O₂CO₃



TG, DTG and DTA curves (N₂H₅)₄Ln₂(C₂O₄)₅·7H₂O (La (a), Ce (b), Pr (c)), N₂H₅Ln(C₂O₄)₂·3.5H₂O (Nd (d), Sm (e))

DRX-HT
ATG-DSC

Sous air

La, NH₄

• Décomposition de La(H₂O)₂(NH₄)(C₂O₄)₂·H₂O sous air :

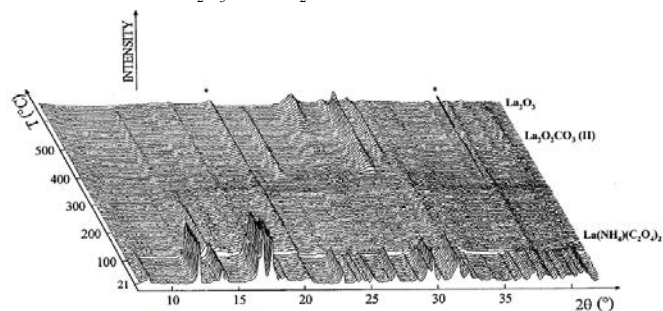
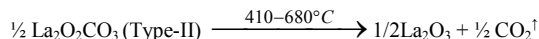
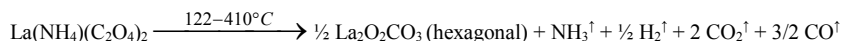
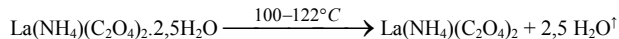
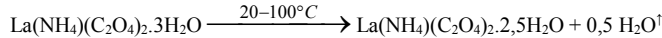
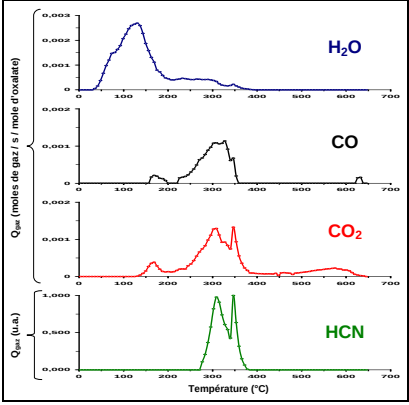


FIG. 14. TDXD plot for La(H₂O)₂(NH₄)(C₂O₄)₂·H₂O under flowing air (5 Ch⁻¹ from 20 to 620 °C, counting time of 5400 s per pattern). The asterisks indicate spurious lines from the sample holder.

1.3 Mécanismes de décomposition thermique des oxalates de lanthanides et d'actinides d'intérêt

[Sali2005]	Analyses chimiques ATG-ATD : 723K à 1123K, sous O ₂ , pendant 3 à 8h DRX Pu(III) + NH ₄ ⁺	$(NH_4)Pu(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O \xrightarrow{303-383K} (NH_4)Pu(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ $\xrightarrow{383-523K} Pu(C_2O_4)_{1.5} + NH_3 + \frac{1}{2}H_2O + \frac{1}{2}CO_2 + \frac{1}{2}CO$ $\xrightarrow{523-823K} PuO_2 + CO_2 + 2CO$	Co-précipité : (NH ₄)Pu(C ₂ O ₄) ₃ ·3H ₂ O monoclinique Durant la dégradation thermique, Pu(III) est oxydé en Pu(IV) : fort pic exothermique à 500-550K
	ATG sous Ar 3 NI/h 2°C/min μ-CPG DRX UV-vis IR U(IV) + N ₂ H ₅ ⁺	5 étapes, mais mécanisme certainement différents de celui de U(C ₂ O ₄) ₂ ·6H ₂ O car les gammes de T sont différentes : - 1 ^{ère} étape : déshydratation - 2 ^{ème} étape : libération de CO et CO ₂ , vers 150°C => décomposition rapide de certains groupes oxalate (structure hexagonale instable) - étapes 3 et 4 : dégagement de CO, CO ₂ et de composés azotés et/ou hydrogénés Venault (2006) : décomposition des cations hydrazinium (jusqu'à 360°C) produit principalement N ₂ et NH ₃ , avec des sous-produits résiduels HCN, H ₂ et HOCN (recombinaison avec CO et CO ₂) - 5 ^{ème} étape : transition carbonate→oxyde, libération de CO ₂	U ^{IV} (N ₂ H ₅ ,H ₃ O)(C ₂ O ₄) _{2,5} ·nH ₂ O : structure hexagonale, mais traces de U(C ₂ O ₄) ₂ ·6H ₂ O (8%) Analyse par μ-CPG des gaz issus de la décomposition thermique de U ^{IV} (N ₂ H ₅ ,H ₃ O)(C ₂ O ₄) _{2,5} ·nH ₂ O sous Ar : 

U reste au degré IV durant toute la calcination

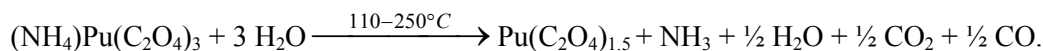
Tableau I – Mécanismes de décomposition thermique de différents oxalates doubles décrits dans la littérature

L'analyse critique des données de la littérature montre dès le premier abord que le mécanisme de calcination dépend fortement de la nature du cation monovalent : l'étude d'Awasthi [Awasthi1973] montre que contrairement aux cations K⁺ et Cs⁺ qui ne sont pas éliminés lors du traitement thermique (comme les autres cations alcalins), le cation NH₄⁺ (de même que d'autres cations azotés « volatils ») permettent l'obtention d'une phase oxyde de type MO₂.

Pour ce qui est des oxalates doubles avec des cations monochargés azotés, que ce soit NH₄⁺ ou N₂H₅⁺, le schéma réactionnel est assez similaire :

- il débute par une phase de déshydratation complète, en une ou plusieurs étapes endothermiques suivant le nombre de molécules d'eau de cristallisation présentes initialement ; l'oxalate double anhydre est stable ;
- dans la deuxième phase, le départ des cations monochargés s'accompagne du début de la décomposition des groupements oxalate : suivant le nombre de cations monochargés, cette phase peut se décliner en plusieurs étapes ;

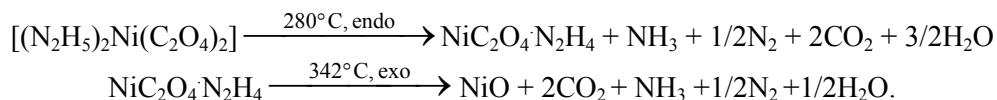
Par exemple, Sali [Sali2005] propose comme deuxième étape du mécanisme de décomposition thermique de (NH₄)Pu(C₂O₄)₃·3H₂O :



De même, Gajapathy [Gajapathy1983b] propose pour le mécanisme de décomposition de (N₂H₅)₂Cu(C₂O₄)₂·2H₂O où les deux cations hydrazinium ne sont pas coordonnés au métal :



tandis que pour l'oxalate double (N₂H₅)₂Ni(C₂O₄)₂·2H₂O qui contient deux cations hydrazinium coordonnés au métal, cette phase se déroule en deux étapes :



Il est intéressant de noter que le départ du premier cation hydrazinium est accompagné d'un phénomène endothermique alors que le départ du deuxième cation apparaît exothermique.

De plus, Gajapathy [Gajapathy1983a] et Genčova [Gencova1999] ont souligné l'existence d'un phénomène endothermique vers 150-200°C alors que la courbe d'ATG présente un plateau de 100 à 280°C : cela correspond à un réarrangement de $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4$ en $\text{N}_2\text{H}_5\text{HC}_2\text{O}_4$ suite à la perte d'une molécule d'hydrazine N_2H_4 .

- la dernière étape est la fin de la décomposition des groupements oxalate restant, en formant potentiellement des intermédiaires carbonatés, avant d'aboutir à l'oxyde.

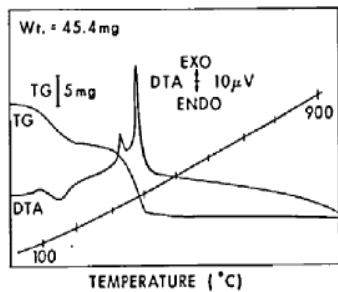
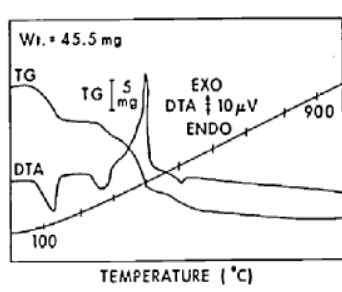
L'étude réalisée par Vigier [Vigier2007a] sur le pôle pur de l'oxalate $\text{U}^{\text{IV}}\text{-Pu}^{\text{III}}$, à savoir $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})\text{U}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}n\text{H}_2\text{O}$, a mis en évidence un schéma réactionnel légèrement différent de ceux observés précédemment dans la littérature. En effet, l'analyse des gaz issus de la décomposition thermique sous argon du composé par μ -CPG montre que le mécanisme de décomposition comporte 5 étapes distinctes :

- la première étape est toujours la déshydratation ;
- lors de la deuxième étape, une libération de CO et CO_2 est observée vers 150°C, qui proviendrait soit de la décomposition de l'acide oxalique en excès dans les eaux mères qui imbibent le précipité, soit de la décomposition rapide de certains groupements oxalate, la structure hexagonale du composé étant instable : cette étape n'a jamais été précédemment observée et peut être spécifique à la structure considérée ou bien aux oxalates d'actinides (IV) et d'hydrazinium ;
- les troisième et quatrième étapes correspondent à la décomposition concertée des ions oxalate et hydrazinium, accompagnée du dégagement de CO, CO_2 et de composés azotés et/ou hydrogénés, de 225 à 360°C : d'après Venault [Venault2006]&[Venault2011], la décomposition des cations hydrazinium produit principalement NH_3 et N_2 , avec des sous-produits résiduels HCN, H_2 , HN_3 , N_2O et HOCN (par recombinaison des gaz azotés avec CO et CO_2) ;
- enfin, la cinquième étape correspond à la décomposition des intermédiaires carbonatés en oxyde UO_2 , accompagné de la libération de CO_2 .

1.3.3.2. Oxalates mixtes

Le tableau ci-dessous présente les quelques données disponibles dans la littérature concernant les mécanismes de décomposition thermique d'oxalates mixtes d'actinide ou de lanthanide, avec ou sans cation monochargé.

1.3 Mécanismes de décomposition thermique des oxalates de lanthanides et d'actinides d'intérêt

Réf.	Conditions expérimentales et techniques d'analyse	Mécanismes	Remarques
[Chadha 1991]	Analyses chimiques ETA/AAS Conductivité thermique Pycnométrie DRX IR ATG-ATD sous air et hélium 8°C/min jusqu'à 900°C M _{échant} ≈ 50mg Ln ^{III} + U ^{IV} Ln=La, Ce, Pr, Nd, Tb	<u>Sous air :</u> $\text{KLaU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{80-100^\circ\text{C}} \text{KLaU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \xrightarrow{300-450^\circ\text{C}} \text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7 + (\text{La,U})\text{O}_{2\pm x} \xrightarrow{900^\circ\text{C}} \text{phase cubique}$ $\text{KCeU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{80-100^\circ\text{C}} \text{KCeU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \xrightarrow{300-450^\circ\text{C}} \text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7 + (\text{Ce,U})\text{O}_{2\pm x} \xrightarrow{900^\circ\text{C}} \text{phase cubique}$ $\text{KNdU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{80-100^\circ\text{C}} \text{KNdU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{250-290^\circ\text{C}} \text{KNdU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \xrightarrow{300-450^\circ\text{C}} \text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7 + (\text{Nd,U})\text{O}_{2\pm x} \xrightarrow{900^\circ\text{C}} \text{phase cubique}$	Spectres de diffraction similaires pour La et Ce : isostructuraux, mailles orthorhombiques Spectres similaires pour Nd, Pr, Tb (Ln,U)_{2±x} : structure fluorite Paramètres de maille diminuent avec le rayon ionique des ions de terres rares décroissant ; dépendent des rapports Ln/U et O/M, qui dépendent de la température et de l'atmosphère durant l'expérience Même mécanisme sous air et sous hélium - Déshydratation continue pour La et Ce, en 2 étapes pour Pr, Nd et Tb (-6H₂O à 80-110°C et -2H₂O à 250-290°C), endothermique - Décomposition oxalates : - <i>Sous air</i> : 1 pic exothermique, sauf pour Ce qui en a 2 (pic supplémentaire à 340°C : oxydation Ce³⁺→Ce⁴⁺), relâchement de CO₂ et CO - <i>Sous hélium</i> : pics endothermiques vers 400°C, pas de pic supplémentaire pour Ce, formation de (Ln,U)_{2±x} uniquement
			
[Mudher 1997]	Analyses chimiques IR DRX ATG/ADT : 6K/min sous air M _{échant} = 30-40mg Pycnométrie Ln ^{III} + U ^{IV} (NH ₄)Ln ^{III} U ^{IV} (C ₂ O ₄) ₄ ·8H ₂ O Ln=La, Ce, Pr, Nd, Tb	- Même schéma réactionnel pour Ce, Pr et Nd :$(\text{NH}_4)\text{TbU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{425\text{K}} (\text{NH}_4)\text{TbU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{500\text{K}} (\text{NH}_4)\text{TbU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \xrightarrow{575-655\text{K}} 2 \text{ pics exothermiques}$$1/2\text{Tb}_2\text{O}_3\text{CO}_3 + \text{UO}_{2+x} \xrightarrow{>975\text{K}} (\text{Tb,U})\text{O}_{2\pm x}$ $(\text{NH}_4)\text{LaU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{475\text{K}} (\text{NH}_4)\text{LaU}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \xrightarrow{575-655\text{K}} 1/2 \text{La}_2\text{O}_3\text{CO}_3 + \text{UO}_{2+x} \xrightarrow{>975\text{K}} (\text{La,U})\text{O}_{2\pm x}$ 1 pic exothermique	Décomposition des intermédiaires carbonatés : exothermes sous air mais endothermes sous Ar Evolution du CO endothermique sous atmosphère inerte mais oxydation en CO₂ exothermique sous air

DRX MEB-EDAX ATG-ATD Sous O₂ ou air 5°C/min M_{échantillon} ≈ 100mg Ce + Gd	<u>Rappel :</u> $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{134^\circ\text{C}, \text{endo}} \text{Ce}^{\text{III}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ $\xrightarrow{295^\circ\text{C}, \text{exo}} \text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}_2$ $\text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{TA}-100^\circ\text{C}} \text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $\xrightarrow{115,169^\circ\text{C}, \text{endo}} \text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{222^\circ\text{C}, \text{endo}} \text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ $\text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{415^\circ\text{C}, \text{exo}} \text{Gd}_2(\text{CO}_3)_3 \xrightarrow{520^\circ\text{C}, \text{exo}} \text{Gd}_2\text{O}_3$ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{575^\circ\text{C}, \text{endo}} \text{Gd}_2\text{O}_3$ <u>Sous O₂, pour x=0,4, 0,5 et 0,7 :</u> $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + (2-x/2)\text{O}_2 \longrightarrow$ $2(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{O}_{2-x/2} + 6\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$ - x=0,4 : $(\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{25-170^\circ\text{C} (128^\circ\text{C}, \text{endo})} \text{intermédiaire(s)}$ $(\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{218^\circ\text{C}, \text{endo}} \text{intermédiaire(s)}$ $(\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{300-360^\circ\text{C}, \text{exo}} \text{intermédiaire(s)}$ $\xrightarrow{360-373^\circ\text{C}, \text{exo}} (\text{Ce}_{0,6}\text{Gd}_{0,4})\text{O}_{1,8}$ - x=0,5 : $(\text{CeGd})(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{137^\circ\text{C}, \text{endo}} \text{intermédiaire(s)}$ $(\text{CeGd})(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{222^\circ\text{C}, \text{endo}} \text{intermédiaire(s)}$ $(\text{CeGd})(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{340^\circ\text{C}, \text{exo}} \text{intermédiaire(s)}$ $\xrightarrow{\text{exo}} (\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{O}_{1,75}$ - x=0,7 : $(\text{Ce}_{0,3}\text{Gd}_{0,7})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{144^\circ\text{C}, \text{endo}} \text{intermédiaire(s)}$ $(\text{Ce}_{0,3}\text{Gd}_{0,7})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{231^\circ\text{C}, \text{endo}} \text{intermédiaire(s)}$ $(\text{Ce}_{0,3}\text{Gd}_{0,7})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{370-390^\circ\text{C}, \text{exo}} (\text{Ce}_{0,3}\text{Gd}_{0,7})\text{O}_{1,65}$	$\text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ stable de 300 à 390°C n<10: perte de H₂O durant la phase de séchage de la préparation de l'oxalate mixte et lente réhydratation par l'environnement Lorsque la teneur en Gd augmente : - les H₂O ne sont plus équivalents donc déshydratation en plusieurs étapes - les pics endothermiques se déplacent vers les + hautes T - la surface du dernier pic de déshydratation s'agrandit - les pics exothermiques sont décalés vers les plus hautes T (car Gd plus lourd que Ce ?) mais leur surface décroît Décomposition : x=0,5 a un comportement intermédiaire entre x=0,4 et x=0,7 Déshydratation sous air et O₂ : idem car seulement H₂O dégagée donc pas d'influence de la pression partielle d'O₂ La décomposition dépend de la pression partielle d'O₂ : une augmentation de la pression partielle mène à une diminution des températures des pics de décomposition (donc T plus hautes sous air que sous O₂) Pour x proche de 0 ou 1, deux solutions solides existent (structures différentes, proche des pôles purs) et pour les compositions centrales, il est possible qu'il existe une région biphasique ou bien une superstructure
ATG sous Ar 3Nl/h 2°C/min μ-CPG DRX UV-vis XANES Th^{IV} + Ce^{III} U^{IV} + Ce^{III} U^{IV} + Pu^{III}	$\text{Th}^{\text{IV}}_{0,725}\text{Ce}^{\text{III}}_{0,275}(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{1,275}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot n\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{800^\circ\text{C}} \text{intermédiaire(s)}$ $(\text{Th}^{\text{IV}}_{0,725}\text{Ce}^{\text{IV}}_{0,275})\text{O}_2$: même mécanisme réactionnel que $\text{U}(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{1,275}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{U}^{\text{IV}}_{0,725}\text{Ce}^{\text{III}}_{0,275}(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{1,275}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot n\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{800^\circ\text{C}} \text{intermédiaire(s)}$ $(\text{U}^{\text{IV}}_{0,725}\text{Ce}^{\text{IV}}_{0,275})\text{O}_2$: même schéma réactionnel que $\text{Th}^{\text{IV}}_{0,725}\text{Ce}^{\text{III}}_{0,275}(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{1,275}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec étape supplémentaire vers 800°C $\text{U}^{\text{IV}}_{0,725}\text{Pu}^{\text{III}}_{0,275}(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{1,275}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot n\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{800^\circ\text{C}} \text{intermédiaire(s)}$ $(\text{U}^{\text{IV}}_{0,725}\text{Pu}^{\text{IV}}_{0,275})\text{O}_2$: schéma réactionnel proche de $\text{Th}^{\text{IV}}_{0,725}\text{Ce}^{\text{III}}_{0,275}(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{1,275}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 1^{ère} étape : perte de l'eau zéolitique 2^{ème} étape : perte d'eau, CO et CO₂ => décomposition partielle des oxalates, instabilité structure hexagonale 3^{ème} et 4^{ème} étapes : dégagement de CO, CO₂, H₂O et produits azotés et/ou hydrogénés => décomposition complète des hydrazinium et oxalates 5^{ème} étape : transition carbonate→oxyde et oxydation Pu <u>Exemples de recombinaisons possibles des gaz formés :</u> $2\text{HCN} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$ $\text{HOCN} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NH}_3$ $6\text{HOCN} + 3\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 + 2\text{N}_2$ $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ $2\text{NH}_3 + 2\text{CO} \rightarrow 2\text{C} + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{C} + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	Oxalates mixtes : phase pure de structure hexagonale Oxyde : phase cubique <i>Oxyde mixte Th/Ce</i> : espèces mises en solution dans HClO₄ 2N pour observer Ce^{III}/Ce^{IV} => oxydation du Ce n'a lieu que lors de la formation de l'oxyde final <i>Oxyde mixte U/Ce</i> : pas de mise en solution possible (oxydoréduction entre U et Ce) donc XANES => oxydation importante de Ce entre 355 et 800°C mais reste 32% de Ce^{III} à 800°C : calcination inachevée (corroborée par présence de groupes CN : résidus Ce^{III}(CN)₃ ?), perte de masse vers 800°C (calcination complète à 1000°C), semble être propre aux Ln <i>Oxyde mixte U/Pu</i> : infimes résidus carbonates observés dans l'oxyde calciné à 800°C (peut être dûs à la carbonatation naturelle sous air des oxydes de transuraniens entre la synthèse et l'analyse)

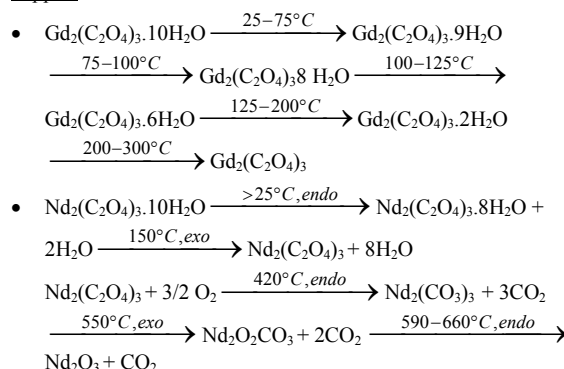
1.3 Mécanismes de décomposition thermique des oxalates de lanthanides et d'actinides d'intérêt

ATG-ATD

Sous O₂ ou air
5°C/min de TA à
1100°C puis plateau 1h
et refroidissement
jusqu'à TA
M_{échant} ≈ 100mg
DRX
MEB-EDAX
μRaman

Nd + Gd

Rappel :



Sous air :

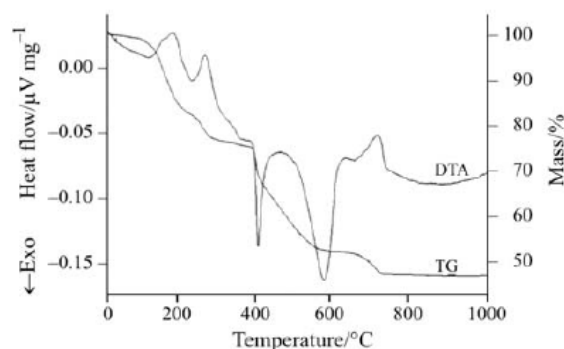
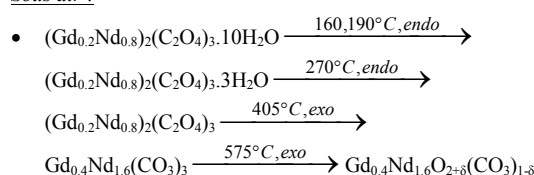
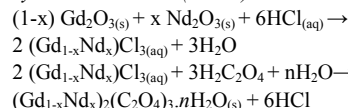


Fig. 5 TG-DTA analysis of $(\text{Gd}_{0.2}\text{Nd}_{0.8})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

Synthèse oxalates : ($0 \leq x \leq 1$)



Petites particules, composition très proche de la nominale, précipitation homogène et quantitative
Taille et forme des particules varient linéairement avec x : les vitesses de nucléation et croissance dépendent de x

Augmentation linéaire des paramètres de maille en fonction de x (Gd^{3+} plus petit que Nd^{3+}) => solution solide quelque soit x

La structure et la composition de l'oxyde formé dépend de x et de la température de calcination (ex : à 1200°C, Gd_2O_3 est cubique, Nd_2O_3 est hexagonal et NdGdO_3 est monoclinique)

Suivant la température, des domaines de solutions solides et biphasiques existent

Perte d'eau faiblement liée de TA à 85°C pour $(\text{Gd}_{0.2}\text{Nd}_{0.8})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Perte légère de CO_2 dès 190°C (isotherme)

Pics de déshydratation indépendants de l'atmosphère mais pics de décomposition modifiés : 1^{er} pic exothermique est dédoublé et 2^{ème} pic exothermique et déplacé vers les hautes T lorsqu'on passe de O₂ à air

Lorsque x augmente, comportement intermédiaire entre les pôles purs

Le nombre d' H_2O faiblement liées dépend de x (car différemment liées dans les pôles purs : cf. Raman)

EPMA

DRX

MEB

BET

ATG-ATD sous
atmosphère inerte

U^{IV} + Th^{IV}

Pour $0 \leq x \leq 1$:

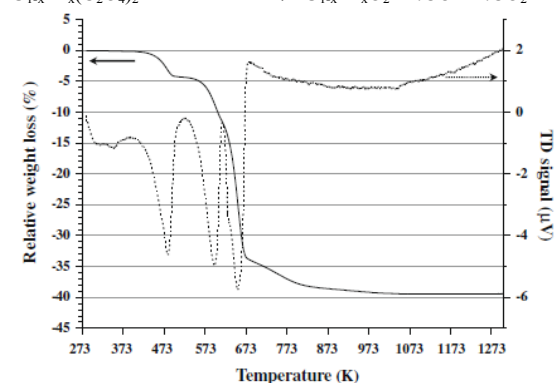
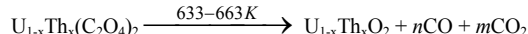
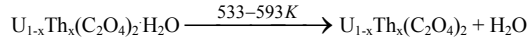
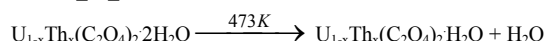


Fig. 3. TG and TD curves obtained in argon atmosphere for $\text{U}_{0.5}\text{Th}_{0.5}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Loi de Végard vérifiée pour $0 \leq x \leq 1$ (variation linéaire des paramètres de maille) : formation d'une solution solide $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ continue sur tout le domaine

Seul le paramètre c est affecté par la substitution de Th par U : déformation de la géométrie des couches (rayon ionique de U plus petit)

Le composé monohydraté tend à se réhydrater sous air quelle que soit sa stœchiométrie, sous air ou sous atmosphère humide, ce qui souligne le rôle structural de la 2^{ème} molécule d'eau.

La cinétique de réhydratation varie néanmoins fortement avec la quantité d'uranium présente dans le solide.

Pas de formation d'intermédiaire carbonaté observée ici, contrairement au mécanisme de calcination de l'oxalate de Pu^{IV} , mais cela peut être dû à l'absence de phénomène redox.

Tableau II – Mécanismes de décomposition thermique de différents oxalates mixtes décrits dans la littérature

Il est difficile de tirer des données de la littérature un schéma général de décomposition thermique des oxalates mixtes puisque différentes structures existent : les oxalates mixtes composés de deux cations métalliques au même degré d'oxydation (+III pour les lanthanides ou +IV pour les actinides) ne nécessitent pas l'insertion de cations monochargés dans la structure pour compenser la différence de

charge, tandis que les oxalates mixtes de type « solution solide de substitution », $An^{IV}-Ln^{III}$ ou $An^{IV}-Pu^{III}$, doivent intégrer des cations monochargés au sein de leur structure.

En l'absence de cation monochargé, Fuller [Fuller1980] a le premier mis en évidence le fait que les oxalates mixtes coprécipités, qui sont de véritables solutions solides de composition homogène, ont un comportement thermique qui leur est propre, intermédiaire des deux pôles purs (*i.e.* des oxalates simples parents), alors qu'un mélange de poudres co-broyées présente un comportement additif. Les différentes études ([Ubal dini2006], [Ubal dini2008], [Hingant2009]) ont ainsi montré que le mécanisme de décomposition thermique d'un oxalate mixte sans cation monovalent procédait globalement en 3 phases : il débute toujours par une déshydratation complète jusqu'à obtention de l'oxalate anhydre isolable, puis les groupements oxalate se décomposent en formant la plupart du temps des intermédiaires carbonatés, qui à leur tour se décomposent pour aboutir à l'oxyde mixte final, sans qu'il ne soit jamais fait état de démixtion de phase.

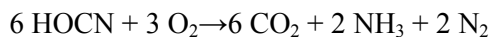
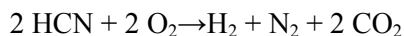
En présence de cations monochargés, les rares études reportées dans la littérature ([Chadha1991], [Mudher1997] et [Vigier2007a]) mettent en évidence un phénomène singulier lors de la décomposition thermique des oxalates mixtes $An^{IV}-Ln^{III}$: il débute classiquement par une déshydratation complète jusqu'à obtention de l'oxalate anhydre stable, mais la décomposition des groupements oxalate conduit à une démixtion partielle ou totale (uniquement sous atmosphère oxydante), avant d'obtenir à nouveau un composé mixte, *i.e.* l'oxyde de type $(An^{IV}-Ln^{III\text{ ou }IV})O_2$, à des températures supérieures à 800°C.

L'étude réalisée par Vigier [Vigier2007a] sous argon montre que les mécanismes de décomposition thermique des oxalates mixtes $Th^{IV}_{0,725}Ce^{III}_{0,275}(N_2H_5,H_3O)_{1,275}(C_2O_4)_{2,5}nH_2O$, $U^{IV}_{0,725}Ce^{III}_{0,275}(N_2H_5,H_3O)_{1,275}(C_2O_4)_{2,5}nH_2O$ et $U^{IV}_{0,725}Pu^{III}_{0,275}(N_2H_5,H_3O)_{1,275}(C_2O_4)_{2,5}nH_2O$ sont similaires à celui de $(N_2H_5,H_3O)U^{IV}(C_2O_4)_{2,5}nH_2O$ (pas d'influence apparente du redox du cation trivalent, même en présence d' U^{IV}) (Figure 24). La présence de Ce^{III} conduirait, en fin de transformation, à la formation résiduelle de groupements cyanurés (Figure 25) qui peuvent être éliminés au-delà de 800°C. D'autre part, Ubal dini [Ubal dini2008] met en évidence par spectroscopie la présence de traces résiduelles de groupements carbonate au sein de l'oxyde mixte $Gd^{III}-Nd^{III}$ après calcination jusqu'à 1000°C.

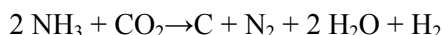
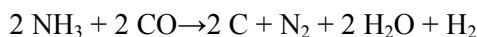
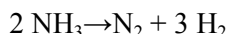
Enfin, même si une ébauche de mécanisme réactionnel a pu être proposée par analogie avec les études précédentes, la complexité des phénomènes mis en jeu lors de la calcination des oxalates mixtes $An^{IV}-M^{III}$ ont jusqu'à présent empêché d'avancer un mécanisme réactionnel plus détaillé. Les étapes concertées de décomposition des ions oxalate et hydrazinium conduisent notamment à la formation encore inexploquée de nombreux sous-produits gazeux.

Plusieurs réactions de recombinaison des gaz de calcination ont été recensées de manière non exhaustive :

- la présence de C, H et N à haute température conduit à la formation d'HCN, et en présence d'oxygène à HOCN (ou l'un de ses isomères), qui peuvent réagir avec les autres gaz présents, notamment CO, CO₂ et O₂ :



- l'ammoniac ainsi généré peut se décomposer ou interagir avec d'autres gaz :



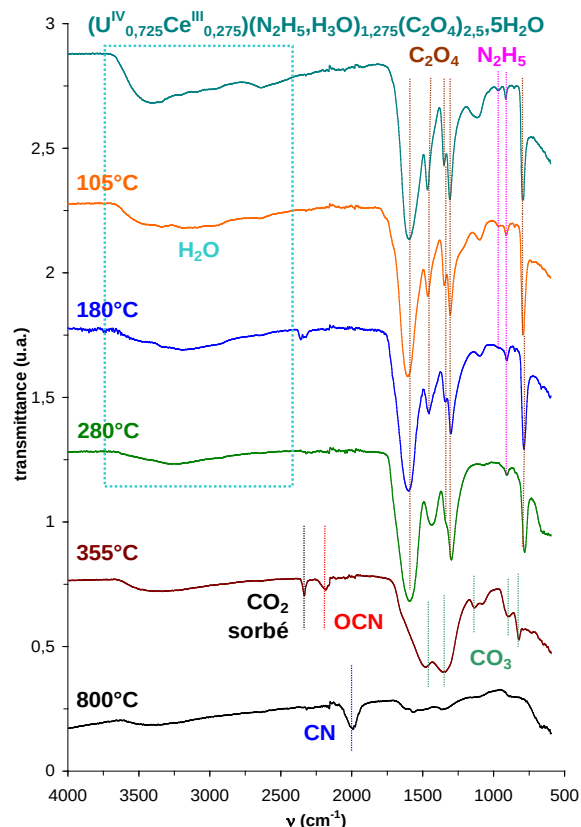
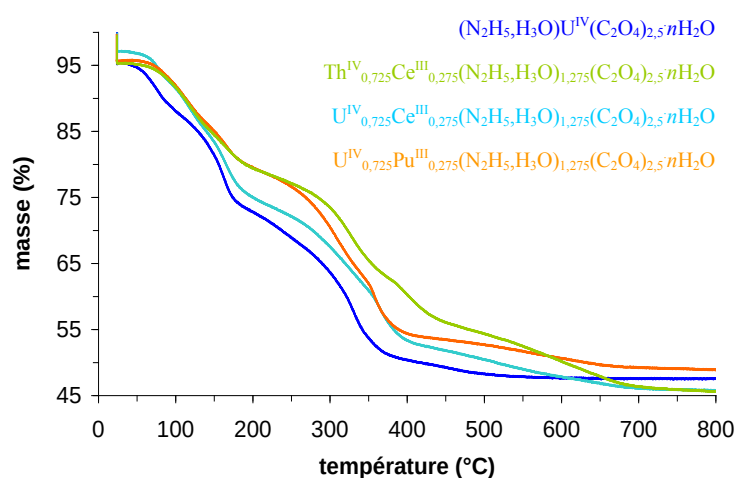


Figure 24 : Courbes d'ATG de différents oxalates mixtes[Vigier2007a]

Figure 25 : Spectres IR des intermédiaires de décomposition thermique sous argon de $\text{U}^{\text{IV}}_{0,725}\text{Ce}^{\text{III}}_{0,275}(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{1,275}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}n\text{H}_2\text{O}$ [Vigier2007a]

Les mécanismes de décomposition thermique des oxalates d'actinides et de lanthanides suivent un schéma général qui peut généralement être corrélé partiellement à leur structure cristallographique.

Les deux oxalates simples de lanthanides considérés ici, présentant un intérêt en tant que simulants des actinides, ont un comportement thermique assez différent. En effet, la déshydratation de l'oxalate de néodyme décahydraté a lieu en 2 étapes, tandis que pour l'oxalate de cérium décahydraté celle-ci a lieu en une seule étape (mais ceci peut être imputable à des différences de cristallinité des oxalates). Les deux oxalates anhydres sont instables et la fin de la déshydratation se superpose au début de la phase de décomposition des groupements oxalate. Celle-ci conduit à la formation d'intermédiaire(s) carbonaté(s), suivant l'atmosphère réactionnelle, avant d'aboutir à la phase oxyde finale : il s'agit pour le néodyme du sesquioxyde Nd_2O_3 , tandis que le cérium change de degré d'oxydation au cours de la dernière étape réactionnelle pour aboutir à l'oxyde $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}_2$.

Malgré quelques différences de comportement suivant l'atmosphère employée et le cation métallique considéré, la calcination des oxalates d'actinide (IV) hexahydratés suit un même schéma réactionnel. Les quatre molécules d'eau libres situées entre les feuillets partent en premier, conduisant à un intermédiaire dihydraté stable, suivies des deux molécules d'eau liées au cation métallique, conduisant à un intermédiaire monohydraté puis à un composé anhydre instable du fait de l'absence de molécules d'eau assurant la cohésion de la structure cristalline par liaisons hydrogène. La phase de décomposition de l'oxalate débute directement et conduit à la formation de l'oxyde final, via des mécanismes plus ou moins complexes pouvant mettre en jeu des interactions entre les intermédiaires formés et les gaz de décomposition (notamment CO et CO_2) ou des phénomènes redox qui engendrent d'importantes modifications structurales : l'effondrement du réseau cristallin se traduit par une amorphisation observable en DRX.

Il est plus difficile de tirer un schéma général pour les mécanismes de décomposition thermique des oxalates d'actinides (III) décahydratés. Peu d'études ont été réalisées sur ces composés, et les résultats exposés dans la littérature font état de processus variés selon l'actinide considéré et les conditions expérimentales employées (atmosphère de calcination entre autres) : les hydrates isolés différent, de même que les intermédiaires de décomposition. Les oxydes finaux dépendent de l'atmosphère de calcination voire de la température maximale, sauf dans le cas du Pu^{III} qui aboutit toujours à la formation de PuO_2 .

Pour ce qui est des oxalates doubles, le mécanisme de décomposition thermique dépend fortement de la nature du cation monovalent qui le compose : les cations azotés thermolabiles, comme NH_4^+ et N_2H_5^+ , permettent d'obtenir une phase oxyde pure en fin de traitement thermique. Celui-ci débute par une phase de déshydratation qui conduit à la formation d'un oxalate double anhydre stable. Dans un deuxième temps, la décomposition des groupements oxalate ainsi que des cations monochargés donne lieu au dégagement important de gaz carbonés (CO , CO_2) et azotés (NH_3 , N_2 , HOCN ...) qui peuvent interagir entre eux ou avec les intermédiaires réactionnels formés. Enfin la décomposition des intermédiaires carbonatés aboutit à la formation de la phase oxyde. L'introduction de cations monochargés azotés dans la structure complexifie donc notablement les mécanismes de calcination, et souligne l'importance de coupler plusieurs techniques d'analyse afin de pouvoir prendre en compte les réactions secondaires gaz-gaz et gaz-solide qui peuvent avoir lieu.

Les oxalates mixtes quant à eux possèdent un comportement thermique qui leur est propre, intermédiaire des deux pôles purs mais non additifs comme dans le cas d'un simple mélange de poudre. Les études menées sur des oxalates mixtes sans cation monochargé révèlent que le mécanisme de décomposition thermique procède très généralement en trois phases : une phase de déshydratation complète jusqu'à obtention de l'oxalate double anhydre, puis une phase de décomposition des groupements oxalate en intermédiaire(s) carbonaté(s) et enfin la décomposition des intermédiaires carbonatés en oxyde sans qu'il y ait démixtion. Par contre, il a été évoqué dans les quelques articles existants sur le sujet qu'en présence de cations monochargés, la décomposition des groupements oxalate pouvait conduire à une démixtion de phase, partielle ou totale (uniquement sous atmosphère oxydante), avant d'obtenir à nouveau une phase oxyde mixte. Enfin, les mécanismes de décomposition thermique des oxalates mixtes $\text{Th}^{\text{IV}}\text{-Ce}^{\text{III}}$, $\text{U}^{\text{IV}}\text{-Ce}^{\text{III}}$ et $\text{U}^{\text{IV}}\text{-Pu}^{\text{III}}$ semblent similaires à celui de l'oxalate double $\text{U}^{\text{IV}}\text{-N}_2\text{H}_5^+$ en première approche : pas d'influence de la nature de l'actinide, ni du redox du cation trivalent même en présence d' U^{IV} (changement de degré d'oxydation au cours de la dernière transition réactionnelle). Cependant, la complexité des phénomènes mis en jeu lors de la calcination des oxalates mixtes $\text{An}^{\text{IV}}\text{-M}^{\text{III}}$ ont jusqu'à présent empêché d'avancer un mécanisme réactionnel plus détaillé. Les étapes concertées de décomposition des ions oxalate et hydrazinium conduisent notamment à la formation encore inexpliquée de nombreux sous-produits gazeux.

1.4. Aspects thermodynamiques et cinétiques de la décomposition thermique des oxalates

Afin de modéliser le processus de calcination, autant au niveau de la vitesse des étapes élémentaires que des chaleurs de réaction mises en jeu, il est nécessaire d'en acquérir les paramètres thermodynamiques et cinétiques. L'enjeu est de taille puisque la mise au point d'un procédé chimique industriel, tel celui du traitement thermique des oxalates d'actinides, se base sur la connaissance et la maîtrise des vitesses de réaction et des phénomènes thermiques associés, en tenant compte, dans le cas précis de la calcination des oxalates, des interactions entre les solides formés et les gaz émis lors des étapes de décomposition. Cette partie est consacrée à la présentation des techniques et modèles de mesure des différents paramètres d'intérêt pour la modélisation.

1.4.1. Aspect thermodynamique

La thermodynamique permet de connaître la nature des phases présentes à l'équilibre lorsqu'on fixe la température et la pression partielle des différentes espèces gazeuses qui interagissent avec un solide. Afin de décrire au mieux le processus de calcination, il est nécessaire de déterminer les paramètres thermodynamiques propres à chaque étape élémentaire du mécanisme de décomposition thermique, puisque des phénomènes différents apparaissent. Dans le cas où plusieurs réactions interviennent dans un même intervalle de température, il devient difficile de les décorrélérer et les paramètres thermodynamiques calculés pour une étape élémentaire sont les grandeurs apparentes moyennées sur l'ensemble des phénomènes superposés. Les principes d'acquisition des flux de chaleurs et de mesure des enthalpies de réaction sont explicités en Annexe B.

1.4.1.1. Équilibres C/CO/CO₂ : diagramme de stabilité thermique

Le diagramme d'Ellingham ci-dessous (cf. Figure 26) présente les domaines de stabilité thermique de chaque espèce : C, CO et CO₂. Il est bâti sur les équilibres redox des couples CO/CO₂ et C/CO₂ : $2 \text{CO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{CO}_{2(g)}$ et $\text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)}$.

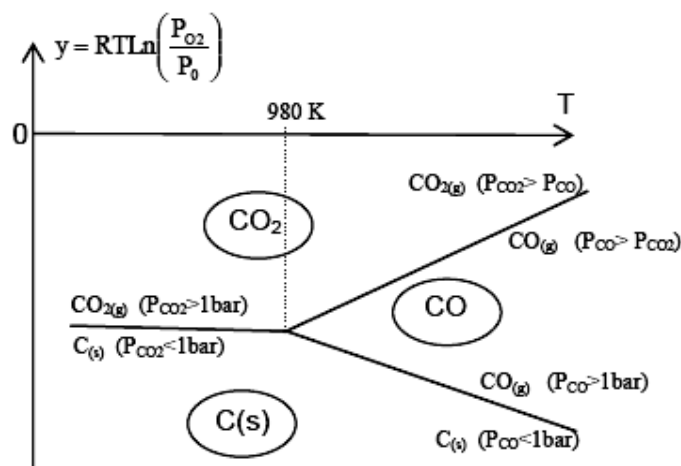


Figure 26 : Diagramme d'Ellingham – équilibre CO/CO₂

En dessous de 980 K, l'équilibre thermodynamique va dans le sens de la **dismutation** de CO, *i.e.* $2 \text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$, mais CO(g) existe quand même en-deçà de cette température car la réaction est très lente (CO est dans un état métastable).

Au dessus de la température d'inversion, c'est la **médiamutation** de C et CO₂ qui est thermodynamiquement favorisée : $\text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{CO}_{(g)}$.

L'équilibre entre ces différentes espèces carbonées a été mis en évidence par Boudouard [Boudouard1899] et porte donc le nom d'**équilibre de Boudouard** : $2 \text{CO}_{(g)} \rightleftharpoons \text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$. Cette réaction est bien connue des métallurgistes puisque c'est ainsi que le coke est gazéifié par CO₂ dans les hauts fourneaux.

1.4.1.2. Données thermodynamiques relatives à la décomposition thermique des oxalates d'intérêt issues de la littérature

Le tableau ci-dessous regroupe les chaleurs de réaction, disponibles dans la littérature, relatives aux oxalates d'actinides d'intérêt (U^{IV} et Pu^{III}). Pour chaque étape réactionnelle d'un mécanisme de décomposition thermique, l'enthalpie calculée par les auteurs est indiquée.

Étape réactionnelle	Atmosphère	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	Réf.
$U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$	air	96	[Subramanian1969]
$U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow U(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$	air	21	[Subramanian1969]
$U(C_2O_4)_2 \rightarrow UO_2$	air	-239	[Subramanian1969]
$Pu_2^{III}(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O \rightarrow Pu_2(C_2O_4)_3$	air	180	[Subramanian1969]
$Pu_2(C_2O_4)_3 \rightarrow PuO_2$	air	-293	[Subramanian1969]

Tableau III – Données thermodynamiques relatives à la décomposition thermique des oxalates d'actinides

Aucune donnée thermodynamique concernant la décomposition thermique d'oxalate de néodyme ou de cérium n'est fournie dans la littérature, ni *a fortiori* pour les oxalates doubles ou mixtes à base d'uranium.

1.4.2. Aspect cinétique

L'étude cinétique de la décomposition thermique d'un solide a pour but, à partir d'un processus explicite en étapes élémentaires, de résoudre le modèle et d'obtenir les lois de vitesse de ce processus en fonction du temps et des différentes variables physico-chimiques (température, pressions partielles ou concentrations). Ainsi, l'explicitation des mécanismes réactionnels et la modélisation de la décomposition d'un solide, en présence ou non d'une phase gazeuse réactive, ont suscité la publication de nombreuses études depuis 1940. Plusieurs journaux, comme « Thermochemica Acta » et « Journal of Thermal Analysis », ont présenté de nombreux articles et reviews consacrés à des méthodes d'identification couplées ATG/ATD (ou DSC), associées à des techniques complémentaires comme l'IR ou la DRX en vue de la caractérisation chimique et structurale des intermédiaires formés.

La plupart des décompositions à l'état solide sont gouvernées par le mouvement d'une interface réactionnelle : la morphologie des particules détermine largement le changement de forme que va subir l'interface réactionnelle, et donc la cinétique. Des modèles réactionnels faisant intervenir la nucléation, la croissance cristalline, la réaction chimique à l'interface et la diffusion ont ainsi été proposés : ils conduisent à diverses expressions cinétiques. L'importance de la diffusion gazeuse a été signalée pour l'étude de différents phénomènes d'oxydation.

Plusieurs modèles d'études ont été proposés par les différents auteurs, de plus en plus fins et précis grâce à la progression des techniques d'analyse et des moyens de calcul, mais il est à noter qu'aucun modèle ne fait l'unanimité et que le manque de bases théoriques solides fait de la cinétique hétérogène un sujet controversé.

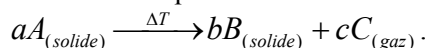
1.4.2.1. Synthèse des modèles d'étude cinétique développés dans la littérature

Contrairement aux réactions à l'état liquide ou gazeux pour lesquelles les particules sont réparties de manière homogène dans le milieu réactionnel et dont le comportement peut être exprimé par la variation de concentration d'un réactif ou d'un produit via une équation d'ordre n , les réactions à l'état solide s'initient au niveau des sites les plus réactifs (défauts cristallographiques, dislocations...) et la croissance des germes entraîne la formation d'une interface réactionnelle entre réactif et produit, où la réactivité est localement exacerbée.

L'avancement de la réaction se fait via la progression de cette interface, accompagnée de divers événements physico-chimiques comme la destruction de la structure cristallographique du réactif, la rupture de liaisons chimiques, la recristallisation du produit solide, la désorption et le dégagement des gaz de décomposition par diffusion. Pour les réactions à l'état solide, la fraction décomposée α (variation de masse de l'échantillon, ou grandeurs équivalentes en matière de gaz émis ou de chaleur dégagée) est

utilisée plutôt que la concentration. L'équation de vitesse de réaction est alors formalisée en considérant la géométrie et la cinétique globale de progression de l'interface réactionnelle.

Soit une réaction de décomposition thermique :



La vitesse de cette réaction peut, par exemple, être exprimée via la disparition du réactif A d'après l'équation :

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

Par définition :

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty}$$

avec m_0 , m_t et m_∞ les masses d'échantillon initiale, à l'instant t et finale respectivement.

k est la constante de vitesse, fonction de la température. Elle est supposée obéir à la loi d'Arrhenius :

$$k(T) = A \exp(-E / RT)$$

avec A le facteur pré-exponentiel, E l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue.

On trouve parfois [Dollimore1996] :

$$k(T) = AT^m \exp(-E / RT).$$

La validité de l'application de la loi d'Arrhenius à certaines réactions hétérogènes a été remise en question [Galwey1995] mais les paramètres E et A sont pratiques pour décrire la cinétique même si leur interprétation théorique est complexe (voir paragraphe 1.4.2.4).

$f(\alpha)$ est une fonction mathématique décrivant le modèle cinétique de la réaction. Plusieurs modèles cinétiques ont été proposés, suivant le mécanisme décrit par la réaction de décomposition (cf. Figure 27). Ces fonctions sont classées en plusieurs catégories, selon la progression géométrique de l'interface réactionnelle, le processus de nucléation et croissance ou la diffusion. Ces mécanismes influent sur la forme des courbes $\alpha=f(t)$: accélération (P_n , E_1), sigmoïde (A_n , B_1) ou décélération (modèles géométriques R_n , diffusion D_n et ordres réactionnels F_n).

Une équation cinétique "générale" (mais sans signification physique réelle) a été proposée par Sesták-Berggren et revue par Koga [Koga1994]. Elle s'écrit : $f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n [-\ln(1 - \alpha)]^p$ où m , n et p sont trois paramètres déterminés empiriquement, pour décrire au mieux les courbes expérimentales, et dont l'un d'eux est toujours nul.

L'écriture de la vitesse selon l'équation (1) suppose en outre que certaines hypothèses soient satisfaites, même si celles-ci ne sont pas toujours exprimées. Il faut notamment qu'un seul processus réactionnel contrôle la cinétique et ce, sur l'ensemble de la décomposition. Dans le cas contraire la fonction $f(\alpha)$ devrait plutôt être une fonction du temps. Pijolat *et al.* [Pijolat2005]&[Pijolat2008] ont mis au point des tests expérimentaux (par exemple des décrochements de température) permettant de vérifier la validité de faire apparaître une fonction séparée $f(\alpha)$ dans (1). De plus, comme l'équation (1) ne fait pas intervenir de variable liée au gaz, il faut aussi que la composition du gaz n'influence pas la décomposition thermique, ce qui n'est pas le cas en général.

Par exemple la vitesse de déshydratation varie en fonction de la pression partielle d'eau (effet *Smith-Topley*), et la vitesse de décomposition d'un oxalate varie en fonction de la pression partielle de CO_2 dans le milieu [Dollimore1987], [Criado1995] et [Slaoui2004].

Algebraic expressions of functions $g(\alpha)$ and $f(\alpha)$ and its corresponding mechanism [39–41]

No.	Symbol	Name of the function	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$	Rate-determining mechanism
1. Chemical process or mechanism non-involving equations					
1	$F_{1/3}$	One-third order	$1 - (1 - \alpha)^{2/3}$	$(3/2)(1 - \alpha)^{1/3}$	Chemical reaction
2	$F_{3/4}$	Three-quarters order	$1 - (1 - \alpha)^{1/4}$	$4(1 - \alpha)^{3/4}$	Chemical reaction
3	$F_{3/2}$	One and a half order	$(1 - \alpha)^{-1/2} - 1$	$2(1 - \alpha)^{3/2}$	Chemical reaction
4	F_2	Second order	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$	$(1 - \alpha)^2$	Chemical reaction
5	F_3	Third order	$(1 - \alpha)^{-2} - 1$	$(1/2)(1 - \alpha)^3$	Chemical reaction
2. Acceleratory rate equations					
6	$P_{3/2}$	Mampel power law	$\alpha^{3/2}$	$(2/3)\alpha^{-1/2}$	Nucleation
7	$P_{1/2}$	Mampel power law	$\alpha^{1/2}$	$2\alpha^{1/2}$	Nucleation
8	$P_{1/3}$	Mampel power law	$\alpha^{1/3}$	$3\alpha^{2/3}$	Nucleation
9	$P_{1/4}$	Mampel power law	$\alpha^{1/4}$	$4\alpha^{3/4}$	Nucleation
10	E_1	Exponential law	$\ln \alpha$	α	Nucleation
3. Sigmoidal rate equations or random nucleation and subsequent growth					
11	A_1, F_1	Avrami-Erofeev equation	$-\ln(1 - \alpha)$	$(1 - \alpha)$	Assumed random nucleation and its subsequent growth, $n = 1$
12	$A_{3/2}$	Avrami-Erofeev equation	$[-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$(3/2)(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$	Assumed random nucleation and its subsequent growth, $n = 1.5$
13	A_2	Avrami-Erofeev equation	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	Assumed random nucleation and its subsequent growth, $n = 2$
14	A_3	Avrami-Erofeev equation	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	Assumed random nucleation and its subsequent growth, $n = 3$
15	A_4	Avrami-Erofeev equation	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4}$	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	Assumed random nucleation and its subsequent growth, $n = 4$
16	A_u	Prout-Tomkins equation	$\ln[\alpha/(1 - \alpha)]$	$\alpha(1 - \alpha)$	Branching nuclei
4. Deceleratory rate equations					
4.1. Phase boundary reaction					
17	R_1, F_0, P_1	Power law	α	$(1 - \alpha)^0$	Contracting disk
18	$R_2, F_{1/2}$	Power law	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	Contracting cylinder (cylindrical symmetry)
19	$R_3, F_{2/3}$	Power law	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	Contracting sphere (spherical symmetry)
4.2. Based on the diffusion mechanism					
20	D_1	Parabola law	α^2	$1/2\alpha$	One-dimensional diffusion
21	D_2	Valensi equation	$\alpha + (1 - \alpha)\ln(1 - \alpha)$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$	Two-dimension diffusion
22	D_3	Jander equation	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$	$(3/2)(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	Three-dimensional diffusion, spherical symmetry
23	D_4	Ginstling-Brounstein equation	$1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3}$	$(3/2)[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	Three-dimensional diffusion, cylindrical symmetry
24	D_5	Zhuravlev, Lesokin, Tempelman equation	$[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^2$	$(3/2)(1 - \alpha)^{4/3}[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	Three-dimensional diffusion
25	D_6	anti-Jander equation	$[(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^2$	$(3/2)(1 + \alpha)^{2/3}[(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^{-1}$	Three-dimensional diffusion
26	D_7	anti-Ginstling-Brounstein equation	$1 + 2\alpha/3 - (1 + \alpha)^{2/3}$	$(3/2)[(1 + \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	Three-dimensional diffusion
27	D_8	anti-Zhuravlev, Lesokin, Tempelman equation	$[(1 + \alpha)^{-1/3} - 1]^2$	$(3/2)(1 + \alpha)^{4/3}[(1 + \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	Three-dimensional diffusion
5. Another kinetics equations with unjustified mechanism					
28	G_1		$1 - (1 - \alpha)^2$	$1/2(1 - \alpha)$	
29	G_2		$1 - (1 - \alpha)^3$	$1/3(1 - \alpha)^2$	
30	G_3		$1 - (1 - \alpha)^4$	$1/4(1 - \alpha)^3$	
31	G_4		$[-\ln(1 - \alpha)]^2$	$(1/2)(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{-1}$	
32	G_5		$[-\ln(1 - \alpha)]^3$	$(1/3)(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{-2}$	
33	G_6		$[-\ln(1 - \alpha)]^4$	$(1/4)(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{-3}$	
34	G_7		$[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]^{1/2}$	$4\{(1 - \alpha)[1 - (1 - \alpha)]^{1/2}\}^{1/2}$	
35	G_8		$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{1/2}$	$6(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{1/2}$	

Figure 27 : Exemples de modèles cinétiques $f(\alpha)$ et leurs intégrales $g(\alpha)$ [Vlaev2008]

Si l'on s'en tient cependant dans un premier temps et dans un souci de simplification à l'équation (1), on remarquera qu'expérimentalement l'étude cinétique peut être réalisée en conditions isothermes : mesure de α vs. t ou da/dt vs. t à température constante, ou non-isothermes : mesure de α vs. T ou da/dt vs. T en augmentant progressivement la température. Suivant le cas, la détermination de l'équation de vitesse sera conduite différemment.

1.4.2.2. Etudes cinétiques isothermes

Lors des études isothermes, l'évolution de la fraction décomposée α , ou sa dérivée da/dt , est mesurée en fonction du temps à température constante. Dans ce cas, comme la température T est fixée, k

est constante et $g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k.t$, ou $\frac{d\alpha}{dt} = k.f(\alpha)$, avec $k = A \exp(-E/RT)$.

En réalisant l'étude à plusieurs températures différentes T_i , on obtient les valeurs de k_i correspondantes qui nous permettent de tracer le graphe d'Arrhenius $\ln k_i$ vs. $1/T_i$ et par régression linéaire on obtient les valeurs de $-E/R$ (pente de la droite) et $\ln A$ (ordonnée à l'origine) [Manche1978].

La présence potentielle de discontinuités ou de courbures aux extrémités du graphe d'Arrhenius peut être le signe d'une réaction multi-étapes et donc de la contribution de plusieurs processus ou plusieurs réactions à l'énergie d'activation apparente déterminée par régression linéaire [Wilburn2000].

1.4.2.3. Etudes cinétiques non-isothermes

En cinétique non-isotherme, on mesure la variation de α ou $d\alpha/dt$ par rapport au temps, en imposant une vitesse de chauffe $\beta = \frac{dT}{dt}$. Ainsi, on a : $\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = \beta \cdot \frac{d\alpha}{dT}$. Alors, si β est constante :

$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T k(T) dT$, avec T_0 la température de début de l'expérience. Si les températures de décomposition sont significativement plus grandes que T_0 , il est possible de simplifier cette équation en : $g(\alpha) = \frac{1}{\beta} \int_0^T k(T) dT$. En introduisant la loi d'Arrhenius : $g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT$. Le membre de

droite est appelé l'intégrale de température. En posant $u = \frac{E}{RT}$, il vient :

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} \int_x^\infty \frac{\exp(-u)}{u^2} du = \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad (2)$$

$p(x)$ n'a pas de solution analytique exacte et plusieurs approximations ont été proposées lorsque les progrès de l'informatique ne permettaient pas encore de réaliser le calcul par résolution numérique. L'approximation la plus employée dans la littérature est celle de Coats-Redfern [Coats1964], selon laquelle : $\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} + \ln\left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \cong \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT}$. Cependant, au vu des progrès énormes de l'informatique depuis les années 90, il est désormais déconseillé par plusieurs auteurs – notamment [Flynn1992], [Maciejewski2000b] et [Galwey2003] – de recourir à ces approximations qui peuvent apporter des erreurs supplémentaires lors de la détermination de la cinétique d'une réaction.

Expérimentalement, plusieurs variantes de programmation en température existent. La plupart du temps, la rampe de température imposée est linéaire, c'est-à-dire que la température à l'instant t est égale à $T = T_0 + \beta t$ avec β constante. Une autre méthode consiste à maintenir la vitesse de réaction constante en asservissant le chauffage à une propriété de l'échantillon (perte de masse, dégagement de gaz, etc.) : il s'agit de la technique CRTA (*Controlled Rate Thermal Analysis*) développée par Rouquerol [Rouquerol1989] et Reading [Reading1984] notamment. D'autres techniques relativement récentes comme la DSC ou la thermogravimétrie à température modulée (pour lesquelles la programmation en température consiste en la superposition d'une composante linéaire ascendante et d'une composante alternative sinusoïdale) permettent de différencier les phénomènes réversibles et irréversibles et de calculer des données à l'équilibre thermodynamique [Daudon2001].

De nombreuses méthodes visant à calculer les paramètres cinétiques ont été développées dans la littérature depuis les années 50. Elles sont classées suivant les critères suivants : méthodes *différentielles* ou *intégrales* (suivant la technique d'analyse thermique employée et l'équation $f(\alpha)$ ou $g(\alpha)$ correspondante), avec ou sans identification de l'équation de modèle cinétique $f(\alpha)$ ou $g(\alpha)$ et par régression linéaire ou non-linéaire. Dans tous les cas, il est fortement recommandé de réaliser les analyses thermiques à au moins trois vitesses de chauffe différentes afin de déterminer avec précision E et A , voire $f(\alpha)$ [Bigda2006]. De plus, il est nécessaire d'introduire une correction pour les gradients de température au sein de l'échantillon à des vitesses de chauffe différentes.

La détermination de la fonction cinétique décrivant le modèle réactionnel a souvent été entreprise en testant différentes fonctions recensées dans la littérature et en déterminant laquelle décrivait le plus précisément les courbes expérimentales. Cependant cette technique a été à juste titre fortement décrite par plusieurs auteurs – notamment [Brown M.E.2000], [Galwey2004], [Viswanathan2008] et [Pijolat2008] – car si elle permet de rejeter certains modèles cinétiques inadaptés à la description de la réaction étudiée, elle ne permet pas pour autant de trancher sans ambiguïté et, surtout, elle passe outre l'identification des processus sur des bases physiques.

La méthode « isoconversionnelle » permet d'éliminer l'étape de détermination de la fonction du modèle cinétique $f(\alpha)$ ou $g(\alpha)$ en comparant les mesures obtenues pour la même fraction décomposée α à différentes vitesses de chauffe β_i [Vyazovkin1997], [Vyazovkin1998]. Dans ce cas, on a : $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)\beta = \ln\left(\frac{A}{f(\alpha)}\right) - \frac{E}{RT}$. Il n'est ainsi pas nécessaire de connaître $f(\alpha)$ pour calculer E ; par contre pour pouvoir calculer A , il faut tout d'abord postuler une forme pour $f(\alpha)$.

Les méthodes différentielles utilisant la dérivée première de la vitesse se basent sur l'équation suivante : $\ln\left(\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)}\right) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) - \frac{E}{RT}$. Le graphe de $\ln\left(\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)}\right)$ vs. $1/T$ permet de calculer E et A si l'on suppose une forme pour $f(\alpha)$. Les variantes de cette méthode proposées dans la littérature sont les suivantes :

- Friedman recommande de tracer le graphe de $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_i$ vs. $1/T_i$ à la même fraction de conversion α_i pour plusieurs vitesses de chauffe β_i différentes, la pente est alors constante, égale à $-E/R$, tandis que l'ordonnée à l'origine est variable, égale à $\ln[Af(\alpha_i)]$ (la détermination de A se fait en postulant une forme pour $f(\alpha)$ et en extrapolant à α_0) [Maccallum1970] ;
- la méthode de Carroll et Manche est identique en partant du graphe de $\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dt}\right)$ vs. $1/T$ [Manche1978] ;
- Flynn propose à l'inverse de tracer le graphe de $T_i \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_i$ vs. T_i à la même fraction de conversion α_i pour différentes vitesses de chauffe β_i , l'ordonnée à l'origine est alors constante, égale à $-E/R$, tandis que les pentes sont variables, égales à $\ln[Af(\alpha_i)]$ [Flynn1992] ;
- la méthode de Freeman et Carroll suppose que $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$, ce qui est la plupart du temps erroné [Freeman1958].

Les méthodes différentielles utilisent la dérivée seconde de la vitesse. La première de ces méthodes est celle proposée par Kissinger, qui postule que $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$, et se base sur l'équation suivante :

$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{d\alpha}{dT} \left[\frac{E}{RT^2} - n \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) / (1-\alpha) \right]$. Au point d'inflexion de la courbe d'ATG ou au pic de DSC, on a : $\frac{E}{RT_{\max}^2} = \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{\max} \left(\frac{n}{1-\alpha_{\max}} \right)$. Comme $\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-\alpha)^n$, alors $\frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT_{\max}}\right) n (1-\alpha_{\max})^{n-1} = \frac{E}{RT_{\max}^2}$, $(1-\alpha_{\max})$ est constant pour n donné. Kissinger recommande donc

de tracer le graphe de $\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right)$ vs. $1/T_{\max}$ [Kissinger1957]. Des alternatives à cette méthode, ne se limitant pas à une forme de $f(\alpha)$ particulière, ont été proposées par Borchardt et Daniels [Borchardt1957], Ozawa [Ozawa1965] et Flynn et Wall [Flynn1966].

D'autres auteurs, comme Málek ou Dollimore et al. ([Dollimore1992], [Gao X.1993] & [Gao Z.M.2002]) proposent d'utiliser un facteur de forme $S = \left(\frac{d^2\alpha}{dt^2} \right)_{T_1} / \left(\frac{d^2\alpha}{dt^2} \right)_{T_2}$ à deux températures différentes et de comparer la forme des courbes d'ATD ou de DSC, à l'aide de différents paramètres comme la largeur à mi-hauteur ou α_{max} , à des tables indiquant les valeurs caractéristiques de ces paramètres propres à un mécanisme cinétique.

Les méthodes intégrales se basent sur l'utilisation de l'équation (2). Les méthodes différentielles sont généralement plus fiables que les méthodes intégrales, car elles ne nécessitent pas de calculer l'intégrale de température, et engendrent donc moins de cumul d'erreurs, même si elles sont plus sensibles au choix du modèle cinétique $f(\alpha)$. De plus, le lissage d'une courbe obtenue par intégration peut conduire à des distorsions.

Vyazovkin [Vyazovkin1997] a quant à lui étudié par régression non-linéaire les graphes d'Arrhenius de réactions complexes. Il en a tiré le schéma suivant :

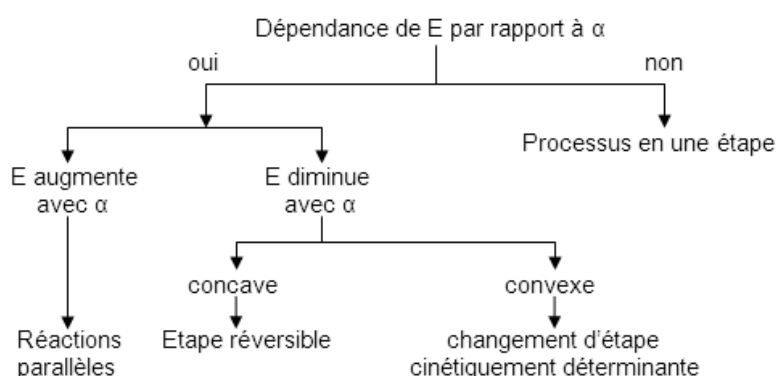


Figure 28 : Réactions complexes selon Vyazovkin

Le projet cinétique à l'initiative de l'ICTAC (*International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*) présente et compare sur cinq articles les résultats cinétiques obtenus, à partir des mêmes données expérimentales ou simulées, par les participants ayant chacun utilisé des méthodes de calcul différentes. Les méthodes isoconversionnelles ou utilisant plusieurs vitesses de chauffe se sont révélées les plus appropriées pour décrire correctement les cinétiques multi-étapes. Des paramètres cinétiques raisonnablement fiables ont été obtenus aussi bien à partir des données isothermes que non-isothermes [Brown M.E.2000], [Maciejewski2000a], [Vyazovkin2000], [Burnham2000] et [Roduit2000].

Le manque de fondements théoriques solides pour l'étude cinétique de réactions à l'état solide a conduit certains auteurs à proposer une approche radicalement différente : c'est le cas de l'approche physique développée par L'Vov [L'vov2001]&[L'vov2002]. Dans celle-ci, l'auteur considère que la décomposition débute par une évaporation dissociative congruente du réactif, et se base sur la théorie d'Hertz-Langmuir décrivant la proportionnalité entre la vitesse d'évaporation et la pression partielle de vapeur à l'équilibre, dépendant exponentiellement de la température.

1.4.2.4. Significations des paramètres d'Arrhénius et effet de compensation

La signification des paramètres d'Arrhénius E et A valables en cinétique homogène n'est pas directement transposable en cinétique hétérogène. En effet, bien que la loi d'Arrhenius soit applicable pour des réactions homogènes au niveau moléculaire (car elles obéissent à une distribution de type Maxwell-Boltzmann), son extension aux systèmes hétérogènes (réactions à l'état solide) n'est pas évidente. Galwey et Brown [Galwey1995] ont fourni un certain nombre d'arguments justifiant l'utilisation de l'équation d'Arrhenius pour traiter les réactions à l'état solide, notamment car ces réactions sont principalement permises par les sites interfaciaux et leurs niveaux d'énergie. Bien que ces niveaux d'énergie suivent une statistique de Fermi-Dirac pour les électrons et de Bose-Einstein pour les

phonons, comme ces deux fonctions statistiques peuvent s'approximer par une fonction exponentielle conventionnelle (distribution de Maxwell-Boltzmann) alors l'utilisation de l'équation d'Arrhenius est justifiée.

D'autre part, tant en cinétique isotherme que non-isotherme, on observe souvent un effet de compensation entre les paramètres d'Arrhenius, qui s'exprime par la relation linéaire $\ln A = aE + b$, avec a et b des constantes. L'effet de compensation est la plupart du temps accompagné d'un effet isocinétique : il existe une température T_1 pour laquelle toutes les réactions satisfaisant à la relation de compensation ont des vitesses égales (et donc des constantes k_1 égales) [Galwey1997]. Cet effet est généralement observé pour des réactions réversibles (souvent endothermiques) lorsque les pressions de CO_2 ou d'eau varient, ou lorsque les vitesses de chauffage varient, ou au sein d'une même famille de composés (structures similaires), ou lorsque des impuretés sont présentes dans le composé, ou enfin lorsque le mécanisme réactionnel est modifié au-delà d'une certaine température.

1.4.2.5. Paramètres expérimentaux influençant la cinétique

Les paramètres cinétiques de déshydratation calculés en utilisant des équations mécanistiques et non-mécanistiques diminuent systématiquement lorsque soit la masse d'échantillon soit la vitesse de chauffe augmente, à cause de l'inertie thermique de l'échantillon. Par contre, pour la décomposition, les paramètres cinétiques ne sont pas influencés par les facteurs expérimentaux.

Une quantification mathématique précise de l'influence de la masse et de la vitesse de chauffe sur les paramètres cinétiques de déshydratation a été réalisée [Rejitha2010] : il s'agit d'une décroissance exponentielle de second ordre par rapport à la vitesse de chauffe ($y = y_0 + A_1 e^{-x/t_1} + A_2 e^{-x/t_2}$) et d'une relation sigmoïdale par rapport à la masse d'échantillon ($y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x-x_0)/dx}} + A_2$), y représentant les paramètres cinétiques et x les facteurs expérimentaux.

D'autre part, il a été observé que le mécanisme de ces réactions réversibles n'est pas affecté par des variations de masse d'échantillon ou de vitesse de chauffe.

1.4.2.6. Données cinétiques relatives à la décomposition thermique des oxalates d'intérêt issues de la littérature

Les tableaux ci-dessous répertorient les données cinétiques, relatives aux oxalates d'actinides et de lanthanides d'intérêt, disponibles dans la littérature. Pour chaque étape réactionnelle d'un mécanisme de décomposition thermique, l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel (lorsqu'il était fourni) sont indiqués, ainsi que le modèle d'étude cinétique ayant servi aux calculs.

Étape réactionnelle	Atmosphère	Résultats		Modèle cinétique	Réf.
		E (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)		
$\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2.6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2.2\text{H}_2\text{O}$	sous vide	70,8	/	Non-isotherme Freeman & Carroll	[Bharadwaj1964]
	air	113	/	Non-isotherme Freeman & Carroll	[Subramanian1969]
	N ₂	37,7	/	Non-isotherme Kissinger	[Zhiron1974]
$\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2.2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2.\text{H}_2\text{O}$	sous vide	162,4	/	Non-isotherme Freeman & Carroll	[Bharadwaj1964]
	N ₂	43,1	/	Non-isotherme Kissinger	[Zhiron1974]
$\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2.\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	N ₂	47,3	/	Non-isotherme Kissinger	[Zhiron1974]

1.4 Aspects thermodynamiques et cinétiques de la décomposition thermique des oxalates

$U(C_2O_4)_2 \rightarrow UO_2$	sous vide	195,5	/	Non-isotherme Freeman & Carroll	[Bharadwaj1964]
	air	322,4	/	Non-isotherme Freeman & Carroll	[Subramanian1969]
	N ₂	117,2	/	Non-isotherme Kissinger	[Zhironov1974]
$Pu^{IV}(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow Pu(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$	air	62,8	/	Non-isotherme Freeman & Carroll	[Subramanian1969]
$Pu(C_2O_4)_2 \cdot H_2O \rightarrow Pu(C_2O_4)_2$	/	/	/	/	/
$Pu(C_2O_4)_2 \rightarrow PuO_2$	air	280,5	/	Non-isotherme Freeman & Carroll	[Subramanian1969]
$Pu_2^{III}(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O \rightarrow Pu_2(C_2O_4)_3$	air	109	/	Non-isotherme Freeman & Carroll	[Subramanian1969]
$Pu_2(C_2O_4)_3 \rightarrow PuO_2$	air	146,5	/	Non-isotherme Freeman & Carroll	[Subramanian1969]
	?	326,6	/	Non-isotherme unimoléculaire (Mampel)	[Sali2000]
$Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O \rightarrow Ce_2(C_2O_4)_3$	air	53,2	/	Non-isotherme Freeman & Carroll	[Rao V. V. S.1965]
	air	37,3	/	Non-isotherme Coats & Redfern	[Rao V. V. S.1965]
	air	83,7	/	Non-isotherme Freeman & Carroll Borchardt & Daniels	[Agarwala1961]
	air	78,2	/	Non-isotherme Criado & Ortega Freeman & Carroll Kissinger	[El-Houte1991]
$Ce_2(C_2O_4)_3 \rightarrow CeO_2$	air	215,6	/	Non-isotherme Freeman & Carroll Borchardt & Daniels	[Agarwala1961]
	air	112,6	/	Non-isotherme Criado & Ortega Freeman & Carroll Kissinger	[El-Houte1991]
$Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O \rightarrow Nd_2(C_2O_4)_3$	air	57	/	Non-isotherme Freeman & Carroll	[Rao V. V. S.1965]
	air	50,2	/	Non-isotherme Coats & Redfern	[Rao V. V. S.1965]
	N ₂	89,4	/	Non-isotherme Coats & Redfern Reich & Stivala	[Jeyaraj1983]
$Nd_2(C_2O_4)_3 \rightarrow Nd_2O_3$	air	278,8	/	Non-isotherme Freeman & Carroll	[Rao V. V. S.1965]
	air	247	/	Non-isotherme Coats & Redfern	[Rao V. V. S.1965]

Tableau IV – Données cinétiques relatives à la décomposition thermique des oxalates d'actinides et de lanthanides

Les paramètres cinétiques déterminés par Nair et al. [Nair1980] pour la décomposition thermique des oxalates de néodyme et cérium sous air, en utilisant les méthodes dites de Coats-Redfern et Coats-Redfern modifiée, sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Etape	Ordre de la réaction n	E (kJ.mol ⁻¹)		A (cm ³⁽ⁿ⁻¹⁾ .mol ⁽¹⁻ⁿ⁾ .s ⁻¹)		Entropie d'activation ΔS (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	
		C-R	C-R modif.	C-R	C-R modif.	C-R	C-R modif.
Nd ₂ (C ₂ O ₄) ₃ .10H ₂ O → Nd ₂ (C ₂ O ₄) ₃ .3H ₂ O	1	145,6	141,7	6,15.10 ¹³	2,23.10 ¹³	15,3	6,8
Nd ₂ (C ₂ O ₄) ₃ .3H ₂ O → Nd ₂ (C ₂ O ₄) ₃	1	130,7	126,1	2,05.10 ¹⁰	7,13.10 ⁹	-52,4	-61,2
Nd ₂ (C ₂ O ₄) ₃ → Nd ₂ O ₃ .2CO ₂	3	806,3	800,5	7,06.10 ⁵⁸	2,56.10 ⁵⁸	874,8	866,4
Nd ₂ O ₃ .2CO ₂ → Nd ₂ O ₃ .CO ₂		Pas de calcul possible à cause de la mauvaise résolution de la courbe					
Nd ₂ O ₃ .CO ₂ → Nd ₂ O ₃	3	670,7	663,2	1,24.10 ³⁷	4,59.10 ³⁶	456,2	447,7
Ce ₂ (C ₂ O ₄) ₃ .10H ₂ O → Ce ₂ (C ₂ O ₄) ₃	1	155,9	151,9	2,89.10 ¹⁴	1,03.10 ¹⁴	27,9	19,3
Ce ₂ (C ₂ O ₄) ₃ → CeO ₂	3	733,2	728,1	6,16.10 ⁶¹	1,933.10 ⁶⁰	932,2	903,4

Tableau V – Données cinétiques relatives à la décomposition thermique des oxalates de lanthanides d'après Nair [Nair1980]

De nombreux modèles d'analyse cinétique ont été développés dans la littérature depuis les années 40, utilisant des approches parfois radicalement différentes. Dès lors, un choix a dû être fait quant au principe à appliquer pour décrire la cinétique globale de décomposition thermique des systèmes oxalates considérés ici, jusqu'au stade oxyde. Au travers de l'analyse critique des différents modèles d'études cinétiques existants et appliqués à la description de la calcination d'oxalates, il a été décidé de décrire de manière simplifiée chaque étape élémentaire du mécanisme de décomposition thermique à l'aide d'un « triplet cinétique » – *i.e.* une énergie d'activation E , un facteur pré-exponentiel A et un modèle cinétique $f(\alpha)$ – en postulant que les systèmes suivent une loi d'Arrhénius. L'objectif à ce stade est ainsi d'aboutir à un modèle phénoménologique global du processus de conversion, dans les conditions de la R&D, implantable par la suite dans un modèle de type procédé. Pour cela, l'approche cinétique choisie se borne à une description macroscopique des phénomènes intervenant au cours de la calcination, et ne va pas jusqu'à l'étude mécanistique plus fine de l'évolution de la phase solide, comme la nucléation et la croissance cristalline.

Concernant l'analyse des données expérimentales, il apparaît judicieux de coupler plusieurs méthodes d'analyse cinétique afin de déterminer les paramètres cinétiques appropriés à chaque étape réactionnelle des mécanismes de calcination. Les choix retenus sont les suivants.

La détermination du triplet cinétique est faite à l'aide des données expérimentales obtenues en conditions non-isothermes. En effet, aucune technique (isotherme ou non-isotherme) n'étant avérée plus fiable que l'autre, la technique non-isotherme est préférable car elle est plus facile à mettre en œuvre dans le cas d'une décomposition thermique pour une approche globale et permet de recueillir plus de données par expérience. En conditions non-isothermes, il est nécessaire de réaliser les analyses thermiques à différentes vitesses de chauffe (au moins trois) tout en tenant compte des variations liées aux facteurs expérimentaux et en appliquant les corrections nécessaires pour les gradients de température.

Conformément aux recommandations issues du Projet Cinétique de l'ICTAC, une méthode isoconversionnelle est utilisée dans un premier temps afin de mettre en évidence le caractère potentiellement multi-étapes d'un processus, via la dépendance de E par rapport à α .

Ensuite, une approche différentielle est préférée à une approche intégrale pour calculer les paramètres cinétiques afin de ne pas introduire d'erreur supplémentaire via l'intégration numérique.

Afin d'apporter des informations complémentaires de validation du modèle cinétique $f(\alpha)$ choisi, l'observation directe de l'évolution de la texture et de la morphologie des composés doit être couplée à l'analyse cinétique des données afin de tirer si possible des conclusions significatives concernant la nucléation et la croissance et, plus généralement, de déterminer le modèle cinétique à partir de considérations physiques et non par simple ajustement mathématique.

Bien que dépassant le cadre de la présente étude, qui cible une connaissance globale de la transformation de l'oxalate en oxyde sous l'angle de l'influence de la composition (cation métallique, cation monochargé) et de la structure cristalline de l'oxalate initial, des approches cinétiques plus élaborées présentent un intérêt particulier et sont à considérer dans la suite des travaux qui pourraient être entrepris pour étudier plus finement certaines transitions particulièrement influentes sur les propriétés finales du produit.

On peut citer d'une part la technique de CRTA de Rouquerol [Rouquerol1989], par exemple avec asservissement de la vitesse de perte de masse à la pression (totale ou partielle) de gaz émis, qui serait une alternative intéressante.

D'autre part, l'utilisation de techniques plus fines, comme la DSC à température modulée ou la thermogravimétrie à température modulée (superposition d'une rampe de chauffe linéaire et d'une composante sinusoïdale), pourrait se révéler utile afin de mieux séparer les étapes réactionnelles et d'obtenir des grandeurs calculées à l'équilibre thermodynamique.

1.5. Évolution des propriétés physico-chimiques de l'oxalate au cours du traitement thermique

Les facteurs expérimentaux ont une influence plus ou moins directe sur les propriétés physico-chimique des poudres d'oxydes obtenues par calcination d'oxalates [Arab-Chapelet2011]. Certains facteurs dépendent du traitement thermique (atmosphère réactionnelle, vitesse de chauffage ou de refroidissement, rampe linéaire ou paliers, type d'appareillage employé et mouvement induit sur la poudre, etc.), d'autres dépendent des caractéristiques du précurseur oxalate (nature de l'actinide, morphologie, microstructure, granulométrie, etc.).

Cette partie se concentre sur l'étude de l'influence de la composition et la microstructure des précurseurs oxalates et du traitement thermique qui leur est imposé sur deux propriétés cruciales des oxydes ainsi obtenus : leur surface spécifique et leur teneur en carbone résiduel. Les étapes de pressage et de frittage lors de la production de pastilles sont tributaires de la réactivité de surface des poudres, découlant notamment de la surface spécifique. La présence de carbone résiduel en quantité non contrôlée peut entraîner la création de porosités à l'étape de frittage, pouvant dédensifier la pastille.

1.5.1. Conservation de la morphologie du précurseur oxalate

Il a été observé depuis de nombreuses années dans la littérature un phénomène intéressant : la morphologie du précurseur oxalate (déterminée par les diverses conditions de précipitation) est conservée lors de la calcination et va donc orienter la morphologie de l'oxyde obtenu. On parle de pseudomorphisme lors de la transformation. Ces observations ont été confirmées par les études réalisées au laboratoire L15 – ATALANTE, qui sont illustrées ci-dessous.

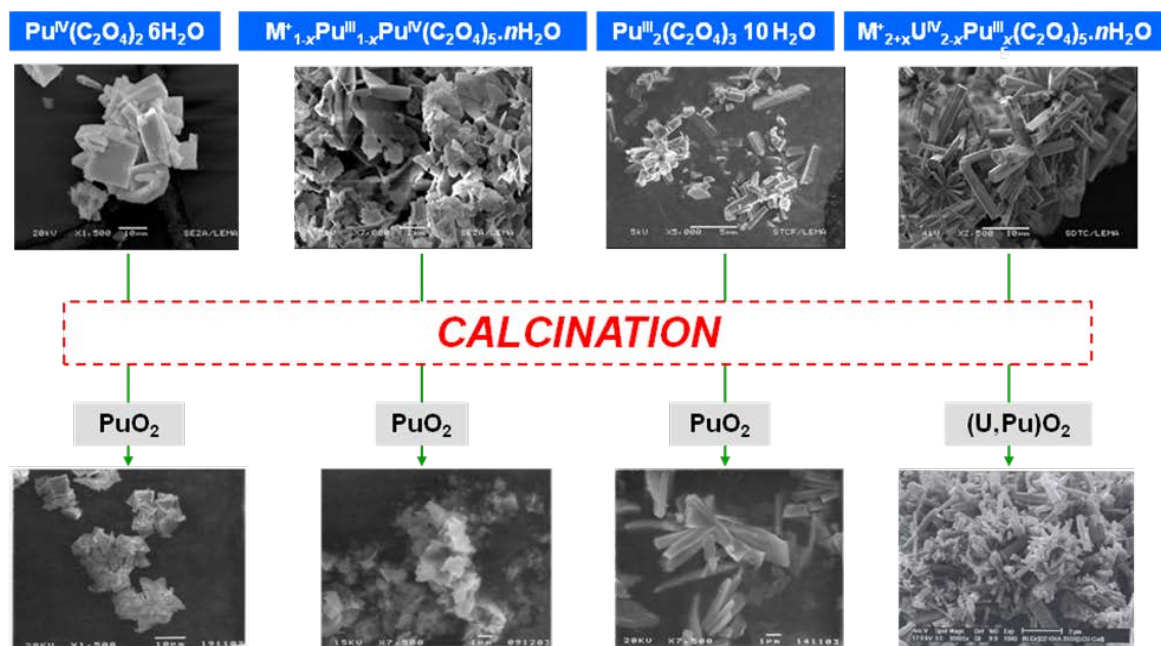


Figure 29 : Pseudomorphisme entre les précurseurs oxalates et les oxydes correspondants [Grandjean2009c]

Ainsi, comme l'illustre la figure précédente, l'oxyde obtenu en fin de calcination aura une structure différente suivant le précurseur oxalate originel :

- des agglomérats de plaquettes quasi-carrées pour l'oxyde PuO_2 obtenu à partir de l'oxalate de Pu^{IV} ;
- des agglomérats de bâtonnets pour l'oxyde PuO_2 obtenu à partir de l'oxalate de Pu^{III} ;
- une morphologie de type « chou-fleur » pour l'oxyde PuO_2 obtenu à partir de l'oxalate mixte $\text{Pu}^{\text{III}}\text{-Pu}^{\text{IV}}$ de structure quadratique ;
- des agglomérats de bâtonnets pour l'oxyde $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ obtenu à partir de l'oxalate mixte $\text{U}^{\text{IV}}\text{-Pu}^{\text{III}}$ de structure hexagonale.

1.5.2. Évolution granulométrique de l'oxalate à l'oxyde

Bien que la morphologie soit conservée, une diminution de la taille des particules est néanmoins observée après calcination des précurseurs oxalate en oxydes. Aucune investigation quantitative n'a encore été menée pour déterminer précisément le facteur de réduction entre le stade oxalate et le stade oxyde (en présence de Pu), mais les études granulométriques réalisées au laboratoire L15 – ATALANTE montrent qu'il existe à peu près un facteur deux entre l'oxalate de Pu^{IV} et l'oxyde PuO_2 correspondant obtenu après calcination [Bertrand2007] (cf. Figure 30).

1.5 Évolution des propriétés physico-chimiques de l'oxalate au cours du traitement thermique

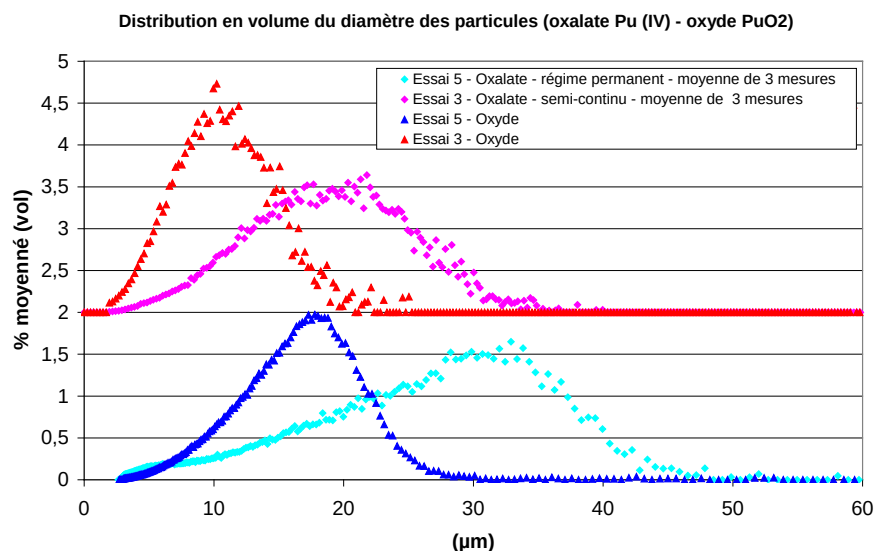


Figure 30 : Évolution de la distribution en volume de la taille des particules entre l'oxalate et l'oxyde correspondant calciné à 680°C sous air (essai 3 : précipitation semi-continue, essai 5 : précipitation continue)

Une étude granulométrique réalisée par Cossonnet sur la décomposition en oxyde d'un oxalate de Pu^{IV} hexahydraté [Cossonnet1989] montre que la calcination d'un oxalate composé de gros grains (entre 10 et 100 μm) entraîne la création de quelques fines particules d'oxyde tout en conservant un grand nombre de gros grains (quoique de taille inférieure à leur taille sous forme oxalate), alors que la calcination d'un oxalate composé de fines particules (inférieures à 8 μm) conduit à la formation d'un oxyde dont la répartition granulométrique est inchangée (cf. Figure 31). Plus les particules sont grosses et plus la diffusion des gaz au travers de la matrice solide est difficile, donc plus la pression interne générée à l'intérieur des grains est élevée, ce qui peut entraîner des phénomènes de fracturation et s'accompagner de la création de fines particules [Bertrand2007].

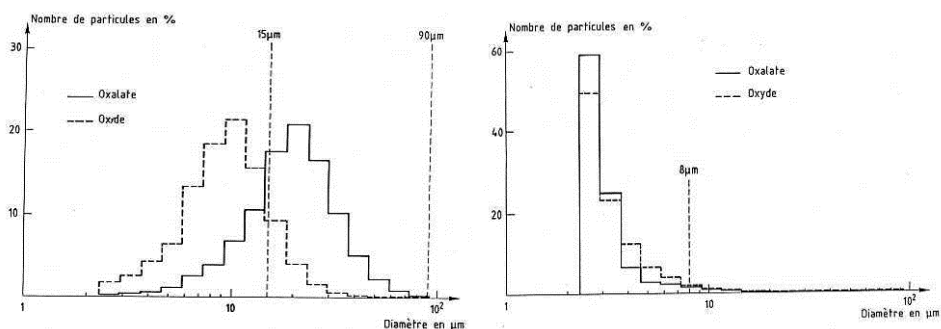


Figure 31 : Influence de la granulométrie de l'oxalate de Pu^{IV} sur la granulométrie de l'oxyde PuO_2 correspondant [Cossonnet1989]

Ainsi, des questions subsistent quant à la conservation de l'intégrité des particules au cours du traitement thermique (hormis leur réduction de taille suite à la déshydratation et la décomposition des groupements oxalates) et la possible formation de fines particules par fragmentation sous l'effet de la pression des gaz de calcination dégagés. Néanmoins, les études granulométriques réalisées au L15 – ATALANTE permettent de supposer que la granulométrie de l'oxyde, pour un système actinide donné, dépend essentiellement de celle de l'oxalate, avec un facteur de réduction fonction de la température maximale de calcination, qui conditionne la densification du solide avec la fermeture des pores.

1.5.3. Évolution de la surface spécifique des oxydes en fonction du traitement thermique

Le traitement thermique provoque des transformations dans la phase solide, à l'origine des caractéristiques physico-chimiques de l'oxyde final [Bertrand2007]. L'élimination des espèces volatiles présentes dans l'oxalate initial crée des contraintes dans le solide.

Tout d'abord, lors de la phase de déshydratation le départ des molécules d'eau préférentiellement suivant la direction cristallographique parallèle aux feuillets cristallins peut entraîner un délaminage des particules, comme l'a observé Burney en 1984 [Burney1984] (cf. Figure 32).

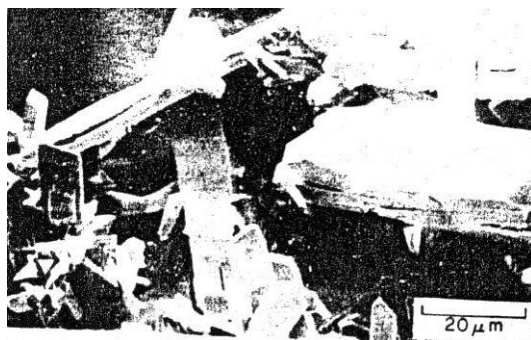


Figure 32 : Délaminage des particules lors de la déshydratation d'un oxalate de Pu^{III} [Burney1984]

Ensuite, la décomposition des ions oxalate implique quant à elle la libération à haute température de gaz de calcination comme CO et CO_2 , voire de gaz azotés dans le cas d'oxalates mixtes (provenant des cations hydrazinium). La pression interne générée par ces gaz, ainsi que leur diffusion au travers de la matrice solide, engendre la création de porosités ouvertes et fermées. Rankin en 1977 a décrit quantitativement la formation de ces porosités, lors de la décomposition d'un oxalate de Np^{IV} en oxyde NpO_2 [Rankin1977] (cf. Figure 33).

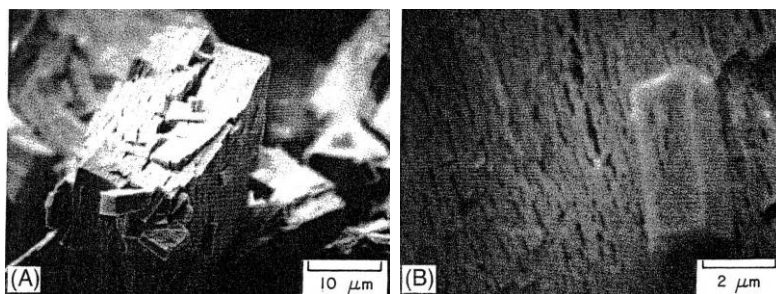


Figure 33 : Fissures et cavités submicroniques dans NpO_2 obtenu par calcination de l'oxalate de Np^{IV} [Rankin1977]

D'autre part, l'étude de Breysse réalisée en 1965 sur un oxalate de thorium hexahydraté révèle un comportement à priori paradoxal selon lequel plus les particules d'oxalate sont grosses et plus la surface spécifique de l'oxyde correspondant est élevée, les paramètres de calcination étant identiques par ailleurs [Breysse1965]. Cela s'explique par le fait que plus les particules sont grosses, plus la diffusion des gaz au travers de la matrice solide est difficile, et donc plus la pression interne générée à l'intérieur des particules est élevée. Par conséquent, les réactions ont lieu à plus haute température et de manière plus intense. Il en résulte d'importantes contraintes qui favorisent la formation de porosités dans le solide et qui contribuent à l'obtention d'un oxyde présentant une surface spécifique élevée.

Aybers, en 1998, corrèle les différentes étapes du mécanisme de décomposition de l'oxalate de thorium dihydraté aux variations de surface spécifique du solide [Aybers1998] (cf. Figure 34).

1.5 Évolution des propriétés physico-chimiques de l'oxalate au cours du traitement thermique

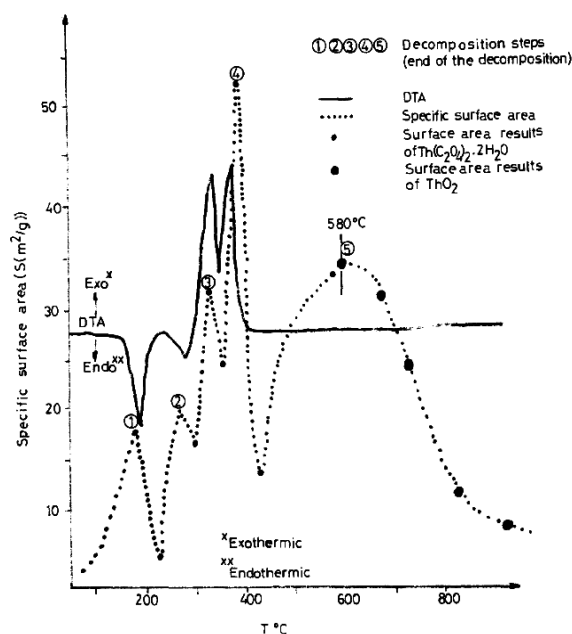


Figure 34 : Évolution de la surface spécifique de l'oxalate de thorium dihydraté lors du traitement thermique [Aybers1998]

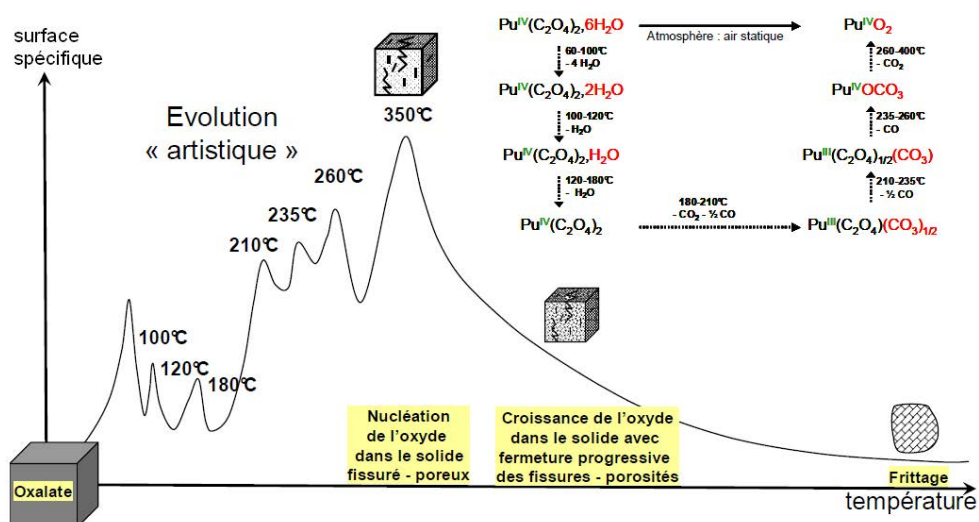


Figure 35 : Schéma de l'évolution de la porosité lors de la calcination sous air de l'oxalate de Pu^{IV}
[Grandjean2009a]

Comme illustré sur les Figures 34 et 35, lors de la conversion la surface spécifique maximale de l'oxyde est obtenue au stade de la naissance de cette phase oxyde, à savoir à la fin de la décomposition de l'oxalate ou du carbonate émettant CO et/ou CO₂ : le départ des molécules d'eau et des gaz de décomposition de l'oxalate engendre la création de porosités, à l'origine de la surface spécifique. La poursuite de l'élévation de la température tend à accélérer la croissance des cristallites d'oxyde qui s'accompagne de la diminution du nombre et de la taille des nano-pores et donc d'une baisse rapide de cette surface spécifique, jusqu'à une quasi-stabilisation au-delà de 700-800°C [Grandjean2009b].

D'après quelques données issues de la littérature [Bertrand2007], la surface spécifique initialement formée à la naissance de l'oxyde (plusieurs dizaines de m^2/g) dépendrait du rapport surface sur volume des cristallites initiales d'oxalate de Pu^{IV} . Il est en fait présumé que les cristallites de plus faibles rapports surface/volume subissent au cours de la calcination des contraintes plus importantes lors de la libération des composés gazeux durant la phase de décomposition. Ces contraintes exacerbées se traduiraient par

des défauts plus conséquents dans le solide (microfissures, porosités...), et donc des surfaces spécifiques plus élevées pour une même programmation en température.

D'autre part, les cristallites sont généralement agglomérées les unes aux autres pour former une particule. Mais il est supposé que cette agglomération n'influe que très secondairement sur la libération des gaz de calcination, et que le rapport surface/volume à considérer correspond globalement à celui des cristallites individuelles d'oxalate.

1.5.4. Évolution de la teneur en carbone résiduel des oxydes

1.5.4.1. Origine du carbone

Dès 1955, D'Eye et Sellman ont mis en évidence un ratio CO/CO₂ libérés inférieur à la valeur attendue lors de la calcination sous air d'un oxalate de thorium dihydraté, et ont proposé comme explication une possible formation de carbone élémentaire par dismutation du monoxyde de carbone, suivant la réaction $2CO \leftrightarrow C + CO_2$, le carbone étant ensuite oxydé par l'oxygène de l'air au-delà de 420°C. La présence de carbone élémentaire a été confirmée par la calcination de l'oxalate sous atmosphère inerte : après calcination jusqu'à 900°C sous azote, la quantité de carbone libérée était inférieure à la valeur attendue, mais en imposant par la suite un traitement thermique sous air à 900°C un dégagement supplémentaire de CO et CO₂ a été observé et correspondant aux 7 % de carbone manquants [D'eye1955].

En calcinant sous vide dynamique un oxalate de thorium hexahydraté, Gabelica, en 1976, démontre en combinant les techniques de spectrométrie de masse et de résonance paramagnétique électronique (RPE) la rétention de monoxyde de carbone à la surface du résidu solide, sous forme de radicaux neutres ou faiblement chargés positivement, et l'apparition de deux réactions secondaires entre les gaz de calcination, potentiellement catalysées par la surface du résidu solide : réaction entre CO et la vapeur d'eau et, à plus haute température, dismutation de CO à l'origine de la persistance de carbone résiduel même au-delà de 900°C [Gabelica1976].

1.5.4.2. Influence de l'atmosphère de calcination

Dans sa thèse, parue en 2007, N. Vigier a confirmé que la formation de carbone résiduel dépendait directement de l'atmosphère imposée lors du traitement thermique, qui oriente le mécanisme réactionnel de décomposition de l'oxalate d'actinide [Vigier2007a].

En effet, lors de la décomposition thermique de l'oxalate de plutonium (IV) hexahydraté sous air (atmosphère oxydante), le CO libéré par la décomposition des groupements oxalate, et impliqué dans des phénomènes redox, est consommé par l'oxygène de l'air suivant la réaction d'oxydation $CO + 0,5O_2 \rightarrow CO_2$ (réaction fortement exothermique : 283 kJ/mol de CO à 700 K – Coughlin J.P., 1954) : peu de carbone élémentaire résiduel est alors détecté (≤ 500 ppm).

À l'inverse, le mécanisme de décomposition thermique du même oxalate sous argon (atmosphère inerte) implique également la formation de CO et CO₂ lors de la décomposition des groupements oxalate, mais le rapport CO₂/CO mesuré dans la phase gazeuse est supérieur à celui attendu (*i.e.* deux CO pour un CO₂), ce qui est dû à une dismutation partielle de CO en CO₂ et carbone élémentaire, probablement catalysée en surface de l'oxyde formé : il y a apparition de carbone résiduel. La quantité de carbone élémentaire présente dans l'oxyde a été évaluée par deux méthodes : différence de perte de masse entre les oxydes obtenus par calcination sous air et sous argon ou perte de masse par calcination sous air, au-delà de 700°C, de l'oxyde obtenu sous argon. La teneur en carbone ainsi calculée est de l'ordre de 1% massique (soit 0,25 mole de C par mole de PuO₂).

En général, l'atmosphère de calcination est celle imposée par le flux de gaz externe, mais il peut arriver que certaines conditions empêchent une bonne circulation de ce gaz vecteur, par exemple que les gaz de décomposition libérés soient difficilement évacués, ce qui modifierait localement la composition de l'atmosphère et engendrerait l'apparition d'anomalies par rapport au mécanisme réactionnel attendu :

dans le cas d'une atmosphère oxydante, l'accès à l'oxygène au sein du solide peut ainsi être inégal [Nissen1980], ou bien dans le cas d'une atmosphère inerte, l'accumulation de gaz oxydants peut localement inverser les conditions chimiques.

1.5.4.3. Influence de la composition des précurseurs oxalates

1.5.4.3.1. Nature de l'actinide

Il a été évoqué plus haut que la calcination d'oxalates de thorium (IV) ou de plutonium (IV) sous vide ou sous atmosphère inerte donnait lieu à l'apparition conséquente de carbone élémentaire résiduel par dismutation de CO, alors que la consommation du monoxyde de carbone par oxydation lors de la calcination sous atmosphère oxydante limitait la quantité de carbone élémentaire dans les oxydes finaux.

Lindsay, en 1970, a étudié la décomposition thermique de l'oxalate de Np^{IV} hexahydraté sous atmosphère inerte (argon sec), oxydante (air) et sous Ar-O_2 (90-10), et évalué la quantité de carbone élémentaire présent dans les oxydes formés à 540°C à 15000 ppm sous argon contre 500 ppm sous air et 6000 ppm sous Ar-O_2 . Deux explications ont été proposées : d'une part via la dismutation du CO – mais d'après Jenkins la vitesse de cette réaction est trop faible en dessous de 500°C pour être responsable des hautes teneurs en carbone présentes dans les oxydes ; il proviendrait plutôt de $\text{An}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 = \text{An}(\text{CO}_3)_2 + \text{CO}_2 + \text{C}_{(s)}$ – et d'autre part *via* la décomposition de l'oxalate selon l'équation : $\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2(s)} \rightarrow \text{NpO}_{2(s)} + \text{CO}_2 + \text{C}_{(s)}$ [Lindsay1970].

Nissen, en 1980, a quantifié la teneur en carbone élémentaire d'un oxyde PuO_2 obtenu par calcination jusqu'à 600°C sous différentes atmosphères d'un oxalate de Pu^{IV} hexahydraté : environ 10000 ppm pour un échantillon décomposé sous argon contre 5000-6000 ppm sous air et 1500 ppm sous oxygène. Les spectres d'absorption IR des intermédiaires réactionnels favorisent le mécanisme de dismutation du CO comme origine du carbone élémentaire présent dans l'oxyde. Il explique la formation de carbone élémentaire même sous air par le fait que l'oxygène a très peu accès au cœur des particules, donc la réaction s'y déroule comme étant en milieu inerte [Nissen1980]. Plus récemment, l'étude de Vigier a confirmé qu'environ 10000 ppm de carbone élémentaire restaient présents au sein de l'oxyde PuO_2 après calcination sous argon à 700°C [Vigier2007a].

Ananthasivan, en 2002, a quantifié quant à lui les teneurs en carbone élémentaire présent dans les oxydes ThO_2 obtenus par calcination sous air à 700°C d'oxalates de thorium hexahydraté synthétisés par diverses méthodes : en moyenne, la teneur en carbone résiduel est de 1500 ppm [Ananthasivan2002].

Les diverses calcinations d'oxalate d'uranium (IV) sous atmosphère inerte (azote) menées au laboratoire L15 ont montré qu'en moyenne, les teneurs en carbone élémentaire résiduel dans les oxydes UO_2 obtenus étaient inférieures à 1000 ppm à 800°C. La formation de l'oxyde UO_2 par calcination de l'oxalate sous atmosphère inerte présente la particularité d'être accompagnée d'un dégagement de CO en dernière étape (contrairement aux autres oxalates d'actinide (IV)). Le mécanisme de décomposition thermique de l'actinide considéré influencerait donc aussi, à travers ses propriétés redox, sur la teneur en carbone résiduel de l'oxyde calciné sous atmosphère inerte.

1.5.4.3.2. Présence de cations hydrazinium

Des essais de calcination d'oxalates doubles et mixtes, contenant des cations hydrazinium, ont été menés par L. Venault [Venault2006], [Venault2011] et N. Vigier [Vigier2007a]. La décomposition concertée des groupements oxalate et des cations hydrazinium engendre le dégagement non seulement de CO et CO_2 (issus de la décomposition des groupements oxalate), mais également de gaz azotés et/ou hydrogénés (issus de la décomposition des cations hydrazinium et de la recombinaison des gaz de calcination). Ces gaz sont principalement N_2 et NH_3 , ainsi que des sous-produits résiduels tels que HCN, H_2 et HOCN (par recombinaison avec CO, CO_2 et H_2O).

Des groupements $-\text{OCN}$ sont d'ailleurs observés en IR pour les intermédiaires réactionnels isolés à 355°C lors des décompositions de $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})\text{U}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, de $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{1,275}\text{Th}^{\text{IV}}_{0,725}\text{Ce}^{\text{III}}_{0,275}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et de $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{1,275}\text{U}^{\text{IV}}_{0,725}\text{Ce}^{\text{III}}_{0,275}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Le cérium est partiellement maintenu au degré d'oxydation +III dans l'oxyde formé à 800°C, et des

groupements –CN sont détectés par IR dans le solide (signe d'une calcination inachevée) : cela pourrait être dû à la formation résiduelle de $\text{Ce}^{\text{III}}(\text{CN})_3$ inclus dans le solide ou bien à la présence de HCN sorbé ou occlus dans le solide. Ces résidus cyanurés peuvent cependant être éliminés au-delà de 800°C. Ce comportement serait propre aux lanthanides qui demeurent trivalents, ou au moins partiellement pour le Ce, jusqu'à des températures de calcination relativement élevées.

La formation d'espèces cyanurées réfractaires ou celle de carbone élémentaire via des réactions de recombinaison potentielle de l'ammoniac, $2\text{NH}_3 + 2\text{CO} \rightarrow 2\text{C} + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ et $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{C} + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$, pourraient donc contribuer au carbone résiduel dans les oxydes obtenus par calcination d'oxalates doubles ou mixtes.

La matière première utilisée industriellement pour faire des céramiques oxyde par pastillage/frittage doit répondre à des spécifications strictes, notamment au niveau de deux propriétés physico-chimiques évoquées ci-dessus : la surface spécifique et la teneur en impuretés.

Il est apparu que la microstructure du précurseur oxalate conditionnait celle de l'oxyde formé après calcination : en effet, le passage de la forme oxalate à la forme oxyde s'effectue très généralement en conservant la morphologie des particules initiales d'oxalate, mise à part une diminution de taille liée à la densification du matériau lors du changement de phase.

De plus, le dégagement des gaz de calcination (lié à la déshydratation et à la décomposition des groupements oxalates) crée des porosités au sein du solide et va donc modifier la surface spécifique du produit. Celle-ci est maximale au stade de la naissance de l'oxyde et va progressivement diminuer avec l'élévation de température (densification par fermeture des pores puis frittage). La surface spécifique initialement formée à la naissance de l'oxyde peut logiquement dépendre du rapport surface sur volume des cristallites du précurseur oxalate. Ainsi, des observations sur les systèmes actinides simples produits industriellement révèlent que la surface spécifique de l'oxyde serait d'autant plus élevée que la taille des cristaux initiaux d'oxalate est grande.

Il est donc possible de maîtriser les caractéristiques physiques de l'oxyde en maîtrisant d'une part la morphologie de l'oxalate à calciner (via les conditions de synthèse) et d'autre part le traitement thermique imposé (notamment la vitesse de chauffe et la température maximale).

Une autre caractéristique primordiale des oxydes obtenus par calcination d'oxalates d'actinides est leur teneur en carbone résiduel. En effet, quel que soit l'actinide considéré, la présence de carbone résiduel présent dans les oxydes après calcination sous diverses atmosphères a été mise en évidence depuis de nombreuses années, et même quantifiée. Le carbone résiduel peut provenir soit de traces de groupements carbonate non éliminées, soit de carbone élémentaire formé certainement par dismutation du monoxyde de carbone dégagé lors de la décomposition des groupements oxalates, soit d'espèces cyanurées réfractaires (adsorbées ou occluses). Cependant, il s'avère difficile de conclure de manière satisfaisante sur les conditions qui conduiront ou non à l'apparition quantitative de carbone résiduel dans les oxydes. Néanmoins, la tendance générale est d'obtenir des teneurs en carbone élémentaire résiduel plus élevées sous atmosphère inerte ou sous vide que sous atmosphère oxydante, puisque dans ce cas le monoxyde de carbone voire le carbone élémentaire potentiellement formé seront consommés par oxydation.

Concernant les différences de comportement observées entre les oxalates d'actinides, une hypothèse avancée est le rôle du redox des actinides : le plutonium est réduit transitoirement au degré +III, ce qui s'accompagne d'un dégagement important de CO dans la dernière étape réactionnelle de conversion en oxyde PuO_2 et donc d'une forte teneur en C résiduel sous atmosphère inerte, contrairement à l'uranium et au thorium qui restent au degré +IV avec un dégagement majoritaire de CO_2 en dernière étape et contiennent peu de C résiduel. L'oxalate de neptunium change potentiellement de degré d'oxydation (+V) et se comporte comme l'oxalate de plutonium (i.e. forte teneur en C résiduel sous atmosphère inerte).

1.6. Orientations d'études et démarche expérimentale

1.6.1. Démarche expérimentale envisagée

La synthèse des données bibliographiques relatives aux différents points d'intérêt pour la présente étude montre que malgré l'étendue des travaux publiés en rapport avec le sujet, de nombreuses données restent à acquérir afin de parvenir à l'élaboration d'un premier modèle phénoménologique prédictif du comportement de l'oxalate mixte uranium-plutonium lors de sa calcination en oxyde. Plusieurs points sont ainsi à consolider et à développer, aux niveaux mécanistique et cinétique notamment, avant de pouvoir modéliser la réactivité des poudres, en tenant compte notamment des interactions solide-gaz, et prévoir les propriétés physico-chimiques des oxydes formés.

La démarche d'étude est la suivante : il s'agit dans un premier temps d'identifier les mécanismes réactionnels d'évolution de la phase solide à l'œuvre lors de la décomposition thermique du précurseur oxalate mixte de structure cristallographique connue, et notamment les différents intermédiaires réactionnels qui apparaissent suivant l'atmosphère de calcination imposée (oxydante : air, ou inerte : argon ou azote). Pour ce faire, les techniques d'analyses thermogravimétrique et calorimétrique (ATG-ATD-DSC) sont employées, couplées à l'analyse en ligne des gaz émis par la réaction (chromatographie gazeuse, spectrométrie de masse, infra-rouge) (cf. Annexe B).

Les intermédiaires réactionnels et les oxydes finaux sont caractérisés : composition, morphologie, porosité, surface spécifique, comportement rédox et surtout teneur en carbone élémentaire résiduel sont déterminés par différentes techniques (IRFT, UV-visible, MEB, DRX, BET, granulomètre, analyseur C-S). Il s'agit ainsi de mettre en évidence l'influence de la variation des paramètres de calcination sur ces propriétés physico-chimiques, notamment l'influence de l'atmosphère de calcination, la vitesse de chauffe, la variation de la masse initiale d'échantillon et la morphologie du précurseur.

Une fois les mécanismes réactionnels précisément déterminés, il s'agit d'acquérir les données cinétiques et thermodynamiques, nécessaires à l'élaboration du modèle physico-chimique macroscopique qui permettra de simuler les diagrammes de spéciation de la phase solide et les profils d'émission des gaz au cours de la décomposition thermique. Ces acquisitions se font pour chaque étape élémentaire grâce au traitement corrélé des résultats d'analyse thermique.

L'étude cinétique de la décomposition thermique des oxalates est réalisée à l'aide du logiciel *Netsch Thermokinetics 3.1*®. Ce logiciel permet, à partir des données expérimentales d'ATG ou d'ATD obtenues en conditions non-isothermes à au moins trois vitesses de calcination différentes, de calculer les paramètres cinétiques de mécanismes multi-élémentaires et de simuler le comportement en température d'un système. Tout d'abord, une analyse cinétique « sans-modèle », de type Friedman ou Ozawa-Flynn-Wall, permet de déterminer l'énergie d'activation (et le facteur pré-exponentiel) de processus simples mono-élémentaires, et, dans le cas de réactions multi-étapes, de connaître l'évolution des valeurs de E et $\log(A)$ en fonction de l'avancement de la réaction. Ces valeurs servent de paramètres d'entrée pour la seconde phase de l'analyse : la régression non-linéaire qui permet de déterminer le modèle cinétique correspondant à chaque étape élémentaire et d'affiner les valeurs des paramètres cinétiques. Une simulation des données expérimentales est ensuite réalisée à l'aide des paramètres calculés pour constater la corrélation entre courbes expérimentales et théoriques. Les paramètres cinétiques ainsi déterminés sont des grandeurs apparentes, englobant l'influence des différents phénomènes pouvant intervenir au cours d'une même étape élémentaire correspondant à un palier de courbe ATG (les phénomènes parallèles simultanés n'ont pas été pris en compte dans cette étude, qui vise à aboutir à une modélisation macroscopique de l'ensemble du processus de conversion et ne nécessite donc pas à ce stade de description plus fine des phénomènes). Les principales caractéristiques du logiciel sont explicitées en Annexe C.

Le modèle physico-chimique ainsi développé est ensuite intégré à un modèle de génie chimique, intégrant la cinétique des phénomènes de transport, afin de poser les bases nécessaires à la création d'un modèle simulant la transformation en température d'un lit de poudre dans les conditions de la R&D. Le

code BOULET développé au laboratoire de Fabrice Patisson à l'Ecole des Mines de Nancy est utilisé [Patisson1998].

1.6.2. Utilisation de composés modèles inactifs

Afin de découpler les différents phénomènes intervenant lors de la décomposition thermique de l'oxalate mixte uranium-plutonium, plusieurs analogues inactifs à base de lanthanides sont successivement étudiés.

Tout d'abord, la comparaison entre oxalates simples de néodyme et de cérium permet de mettre en évidence l'effet du redox du cation métallique, extrapolable au système U-Pu, puisque le néodyme reste à un degré d'oxydation donné (degré +III) tandis que le cérium (comme le plutonium) change de degré d'oxydation dans la dernière étape de décomposition (il passe du degré +III au degré +IV). Le comportement thermique des oxalates simples de lanthanides est ensuite comparé à celui de l'oxalate de plutonium(III).

Dans un second temps, l'étude de la décomposition thermique d'oxalates doubles de lanthanides intégrant un cation hydrazinium dans la structure permet de prendre en compte l'effet du dégagement de gaz azotés au cours de la calcination, à travers les interactions gaz-gaz et solide-gaz qui s'ajoutent aux mécanismes réactionnels. Le comportement du composé oxalate mixte néodyme-cérium-hydrazinium est ensuite comparé à ceux des pôles purs.

L'utilisation de ces analogues inactifs présente de multiples intérêts : les contraintes d'obtention et de manipulation sont moindres, ce qui permet de multiplier les acquisitions expérimentales et d'obtenir plus rapidement des données de base afin de bâtir les modèles d'analyse.

Les études de calcination sont donc progressivement entreprises à partir des oxalates simples de type Ollendorf, *i.e.* $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, puis des oxalates doubles intégrant le cation hydrazinium, *i.e.* $(\text{N}_2\text{H}_5)\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{N}_2\text{H}_5)\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, avant de passer à la superposition de tous les phénomènes dans l'oxalate mixte $(\text{N}_2\text{H}_5)(\text{Nd,Ce})(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les données concernant les oxalates doubles à base d'hydrazine sont à rapprocher de celles disponibles sur le pôle pur à base d'uranium (IV) de l'oxalate mixte uranium-plutonium : $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

1.6.3. Extension à l'oxalate mixte U-Pu

En parallèle à l'acquisition et au traitement des données avec les composés modèles, des études en actifs sont menées avec différents oxalates d'actinides. Afin de faire le lien entre le comportement des lanthanides et des actinides, l'oxalate mixte d'uranium-cérium, $(\text{N}_2\text{H}_5)(\text{H}_3\text{O})_{1,9}\text{U}_{1,1}\text{Ce}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, est tout d'abord étudié. Ensuite, l'étude du système réel oxalate mixte uranium-plutonium, $(\text{N}_2\text{H}_5)(\text{H}_3\text{O})_{1,9}\text{U}_{1,1}\text{Pu}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, est menée en comparaison avec les différents systèmes oxalates.

CHAPITRE 2

ÉTUDE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DES COMPOSES MODELES A BASE DE LANTHANIDE

Chapitre 2

Étude de la décomposition thermique des composés modèles à base de lanthanides

La manipulation des actinides et la multiplication des études sur les composés oxalates radioactifs n'étant pas aisées, des composés modèles inactifs ont tout d'abord été étudiés afin de développer la méthodologie complète de l'étude du processus de calcination jusqu'à sa modélisation. Afin de découpler l'influence des différents phénomènes pouvant influencer sur la décomposition thermique des oxalates mixtes, une étude progressive a été mise en place.

Tout d'abord l'influence des propriétés redox du cation métallique est mise en évidence en comparant le comportement thermique des oxalates simples de néodyme et de cérium isostructuraux, sous air et sous argon. En effet, les lanthanides Nd et Ce peuvent être utilisés en première approche comme analogues inactifs de U et Pu, car le néodyme ne change pas de degré d'oxydation au cours du traitement thermique tandis que le cérium passe du degré +III au degré +IV lors de la dernière étape (passage à l'oxyde $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}_2$). Ainsi, cette différence de comportement permet d'approcher, bien que de manière partielle, l'influence du redox des actinides, car l'uranium ne change pas de degré d'oxydation au cours du traitement thermique de l'oxalate d'uranium(IV) (sous atmosphère inerte), tandis que la calcination de l'oxalate de plutonium(IV) entraîne la réduction en Pu(III) avant sa ré-oxydation en Pu(IV). Il est important de prendre également en compte l'influence du redox des espèces moléculaires (en particulier carbonées), car les différents phénomènes redox semblent être à l'origine de l'orientation des mécanismes réactionnels et de certaines propriétés des oxydes finaux, comme leur teneur en carbone élémentaire résiduel. Le caractère oxydant ou non de l'atmosphère joue bien entendu un rôle majeur dans ces considérations.

Dans un second temps, l'influence de l'émission de gaz azotés, issus de la décomposition thermiques des cations hydrazinium présents dans la structure, est plus particulièrement observée. Des simulants inactifs à base de lanthanides ont ainsi été synthétisés de manière à obtenir des composés ayant une stœchiométrie la plus proche possible de celle de l'oxalate mixte $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{1+x}\text{U}_{1-x}\text{Pu}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}.n\text{H}_2\text{O}$. Les composés $(\text{N}_2\text{H}_5)\text{Ln}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2.2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Nd}^{\text{III}}$ et/ou Ce^{III}) ont dans une première étape été étudiés spécifiquement. Le comportement thermique de l'oxalate mixte $(\text{N}_2\text{H}_5)(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)(\text{C}_2\text{O}_4)_2.2\text{H}_2\text{O}$ a ensuite été comparé à ceux des « oxalates doubles », ou pôles purs, afin d'observer la superposition, ou non, des différents phénomènes.

Ainsi, la mise en évidence de l'influence de la nature du cation métallique, du redox et de la structure cristallographique (différents suivant les composés) sur les mécanismes de décomposition thermique et les gaz émis est escomptée à l'issue de cette démarche progressive sur « simulants » ou « composés modèles » inactifs. La plupart de ces expériences ont été réalisées au sein de l'Institut Jean Lamour, à l'École des Mines de Nancy, avec l'aide d'Olivier Devisme, les synthèses des composés initiaux ayant été réalisées au CEA-Marcoule.

2.1. Décomposition thermique des oxalates simples de lanthanide

Les oxalates de lanthanide, $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, ont été synthétisés en réacteur à effet vortex au laboratoire, en mélangeant via une pompe péristaltique une solution de nitrate de lanthanide (Nd^{III} ou Ce^{III}) et une solution concentrée d'acide oxalique, en léger excès. Les précipités (poudres microcristallines) obtenus sont ensuite rincés avec un mélange éthanol-eau (90-10) et séchés à température ambiante. La stœchiométrie des composés a été vérifiée par dosage acido-basique et ICP-AES, et leurs structures cristallographiques ont été confirmées par DRX (phases Ollendorf isomorphes, JCPDS 00-025-0567). Cependant, le nombre de molécules d'eau peut légèrement varier (notamment en fonction des conditions de synthèse et du conditionnement) sans pour autant altérer la structure de l'oxalate : en effet, le diffractogramme RX des oxalates de néodyme et de cérium avec 8, 9 ou 10 molécules d'eau reste le même.

2.1.1. Oxalate de cérium

2.1.1.1. Calcination sous atmosphère oxydante

2.1.1.1.1. Analyses ATG-ATD et suivi des gaz en ligne (IRTF)

Les courbes ATG-ATD correspondant à la calcination de l'oxalate de cérium sous air montrent que la décomposition thermique se déroule en deux étapes distinctes, la première étant endothermique et la deuxième exothermique.

Sur la figure ci-dessous, les profils de dégagements gazeux observés par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ont été superposés aux courbes d'analyse thermique ; seuls de l'eau et du dioxyde de carbone sont observés. Le premier dégagement de CO_2 est un artéfact : il s'agit de la décomposition d'acide oxalique résiduel libre qui reste présent, même après lavage, dans la poudre d'oxalate de cérium (synthétisée en présence d'un excès de ce réactif). La première perte de masse correspond ainsi à une déshydratation complète de l'oxalate, accompagnée d'un dégagement d' H_2O . La deuxième perte de masse s'accompagne d'une libération de CO_2 et correspond à la décomposition des groupements oxalate. Une analyse DRX du résidu en fin de calcination confirme qu'il s'agit de CeO_2 cubique (JCPDS 04-013-4361).

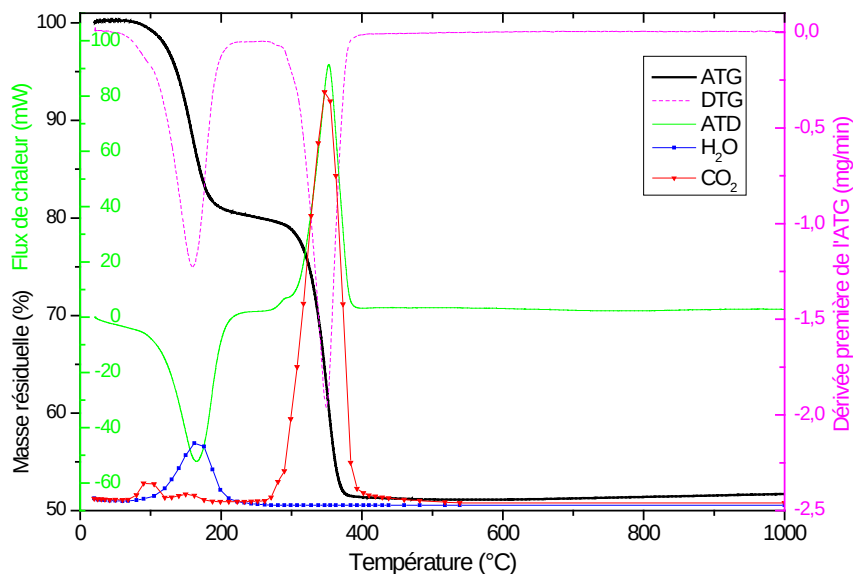


Figure 36 : Décomposition sous air de l'oxalate de cérium à 10°C/min – courbes ATG-ATD et dégagements gazeux correspondants suivis par IRTF (unités arbitraires)

Le tableau ci-dessous compare les pertes de masse théoriques et expérimentales pour les courbes obtenues lors de la calcination de l'oxalate de cérium sous air à 10°C/min, en supposant que le composé intermédiaire est l'oxalate de cérium anhydre. En effet, en remontant à partir de la masse du résidu oxyde, il apparaît que la première perte de masse correspond à la perte de huit molécules d'eau seulement, alors que le composé de départ attendu est l'oxalate décahydraté. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'un vide préliminaire est réalisé avant la mise en place du balayage de gaz pour la montée en température, qui entraîne un début de déshydratation.

Étape élémentaire	Intervalle de température (°C)	Perte de masse théorique (%)	Perte de masse expérimentale (%)
$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	90 – 220	20,86	20,74
$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \rightarrow 2 \text{CeO}_2$	270 – 450	28,98	28,97

Tableau VI – Comparaison des pertes de masse théoriques et expérimentales pour la calcination de l'oxalate de cérium sous air à 10°C/min

2.1.1.1.2. Identification des intermédiaires par DRX et DRX-HT

La diffraction des rayons X en température de l'oxalate de cérium sous air montre que l'oxalate initial devient amorphe dès le début de la déshydratation, vers 65°C, jusqu'à l'apparition de la phase oxyde CeO_2 , vers 245°C.

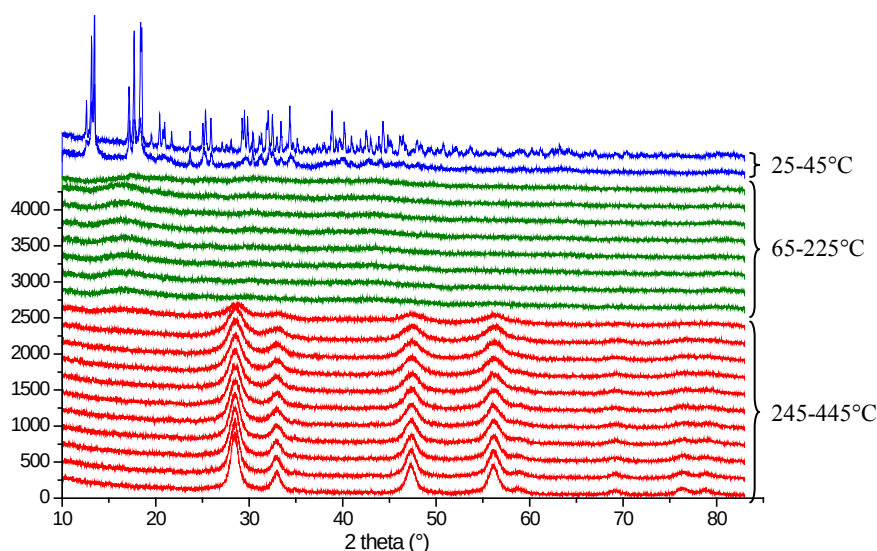
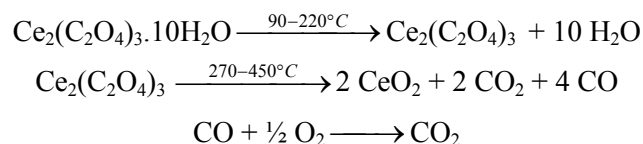


Figure 37 : Diagrammes DRX en température – calcination de l'oxalate de cérium sous air

2.1.1.1.3. Proposition de mécanisme réactionnel

Le couplage des différentes techniques d'analyse utilisées permet de proposer le mécanisme réactionnel suivant pour la calcination de l'oxalate de cérium sous air :



Le CO libéré lors de la décomposition des groupements oxalate est immédiatement oxydé par l'oxygène de l'air et n'est donc pas détecté par IRTF.

2.1.1.2. Calcination sous atmosphère inerte

2.1.1.2.1. Analyses ATG-ATD et suivi des gaz en ligne (SM et IRTF)

Les courbes d'analyse thermique correspondant à la calcination de l'oxalate de cérium sous argon montrent que trois étapes réactionnelles se distinguent, toutes endothermiques. Contrairement à la décomposition sous air, un intermédiaire apparaît au cours de la décomposition des groupements oxalate.

Les profils de dégagements gazeux suivis par spectrométrie de masse (SM) ont été superposés aux courbes d'analyse thermique dans la figure ci-dessous. Contrairement aux profils gazeux observés sous air, le dégagement de CO est observé en plus des dégagements d'eau et de CO₂. La première perte de masse correspond toujours à une déshydratation complète de l'oxalate, accompagnée d'un dégagement d'H₂O. Dans un deuxième temps, la décomposition des groupements oxalate s'accompagne d'une libération de CO et de CO₂, en deux pics pour CO. Une analyse DRX du résidu en fin de calcination confirme qu'il s'agit de CeO₂ cubique (JCPDS 04-013-4361).

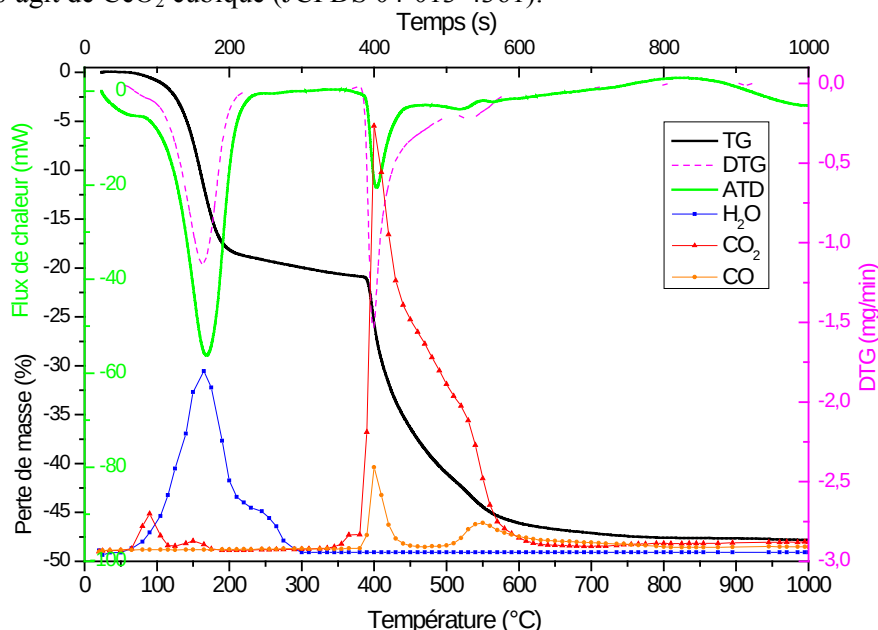


Figure 38 : Décomposition sous argon de l'oxalate de cérium à 10°C/min – courbes ATG-ATD-DTG et dégagements gazeux correspondants suivis par IRTF (unités arbitraires)

La Figure 39 montre la bonne correspondance entre les profils de dégagements gazeux suivis en ligne par spectrométrie de masse et par infrarouge. Ces spectres restent cependant qualitatifs puisqu'il n'y a pas eu d'étalonnage préalable aux mesures (les intensités des pics dépendent du niveau de réponse propre à chaque technique d'analyse).

Les pertes de masse théoriques et expérimentales, correspondant aux courbes obtenues lors de la calcination de l'oxalate de cérium sous argon à 10°C/min, sont comparées dans le Tableau VII. Le couplage des différentes analyses (voir plus loin) montre que l'intermédiaire réactionnel formé vers 500°C correspond à Ce₂O₂CO₃. Comme précédemment, le composé de départ a perdu deux molécules d'eau à cause du vide préliminaire à la chauffe. L'écart entre pertes de masse théoriques et expérimentales s'explique par l'équilibre qui s'établit entre les espèces CO_{2(g)}, CO_(g) et C_(s). En effet, du carbone élémentaire se forme dès le début de la décomposition des groupements oxalate : la dismutation du CO libéré vers 400°C entraîne la formation de CO₂ et de carbone élémentaire qui diminue la perte de masse enregistrée. Par contre, l'équilibre CO/CO₂ est inversé au-delà de 500°C : le CO₂ consomme une partie du carbone élémentaire précédemment formé pour donner du CO (médiatisation, cf. § 2.1.4).

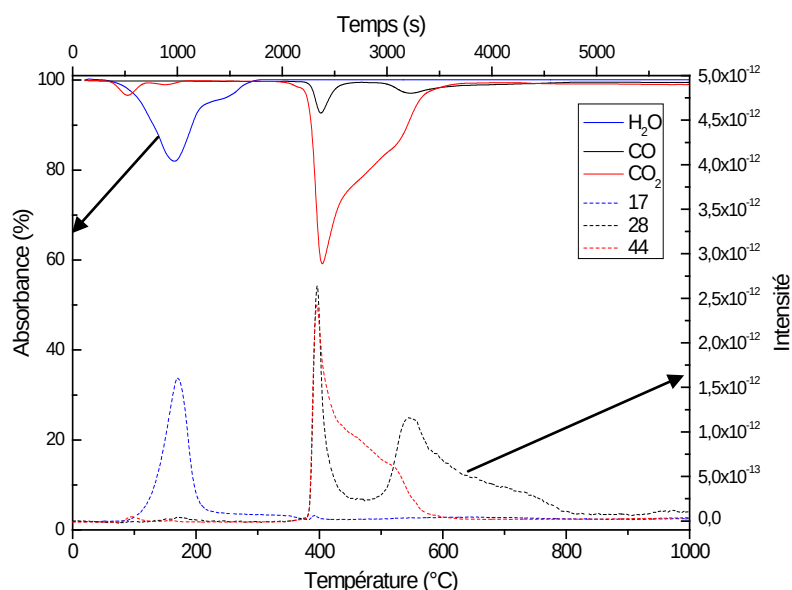


Figure 39 : Correspondance entre les dégagements gazeux suivis par SM (pointillés) et par IRTF (traits pleins) lors de la calcination de l'oxalate de cérium sous argon à 10°C/min

Étape élémentaire	Intervalle de température (°C)	Perte de masse théorique (%)	Perte de masse expérimentale (%)
$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	90 – 300	20,86	20,90
$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	350 – 500	24,92	23,47
$\text{Ce}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2 \text{CeO}_2$	500 – 800	4,06	4,14

Tableau VII – Comparaison des pertes de masse théoriques et expérimentales pour la calcination de l'oxalate de cérium sous argon à 2°C/min

2.1.1.2.2. Identification des intermédiaires par IRTF et DRX-HT

Des calcinations interrompues d'oxalate de cérium ont été réalisées sous argon à 10°C/min afin de caractériser différents intermédiaires réactionnels.

L'évolution des groupements fonctionnels dans ces intermédiaires est mise en évidence par spectroscopie d'absorption infrarouge : la Figure 40 présente les résultats obtenus de l'oxalate décahydraté jusqu'au résidu oxyde final.

Dans un premier temps, on observe la disparition du signal de l'eau (large bande vers 2700-3600 cm^{-1}) alors qu'en parallèle les bandes caractéristiques des groupements oxalate s'élargissent (1585, 1460, 1350, 1300, 910, 860 et 790 cm^{-1}). A 350°C, le signal de l'eau a totalement disparu et les bandes caractéristiques des groupements carbonates commencent à apparaître (1500, 1360, 1080 et 840 cm^{-1}). De plus, la bande à 2340 cm^{-1} souligne la présence de CO_2 sorbé au sein de l'intermédiaire oxalate calciné à 350°C, ce qui est compatible avec le tout début de la décomposition des groupements oxalate. Les bandes de l'oxalate ont disparu à 470°C et seuls les signaux des groupements carbonate sont observables ; quelques traces de carbonates sont encore visibles à 650°C.

D'autre part, la diffraction des rayons X en température sous atmosphère inerte (azote) montre que le solide devient amorphe dès le début de la déshydratation et le reste jusqu'à l'apparition de la phase oxyde CeO_2 cubique, soit approximativement de 70 à 420°C (cf. Figure 41).

2.1 Décomposition thermique des oxalates simples de lanthanide

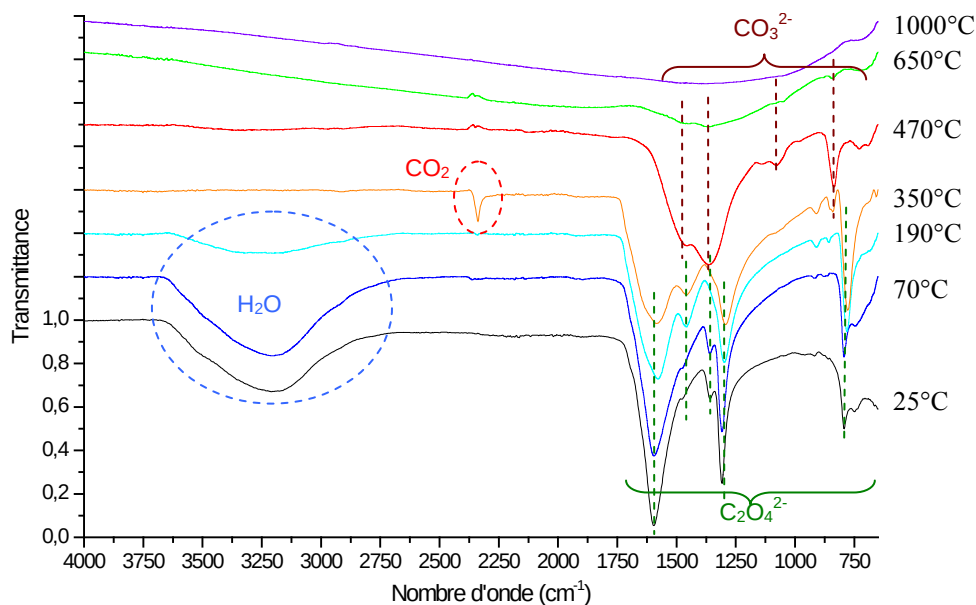


Figure 40 : Spectres infrarouge des intermédiaires de décomposition de l'oxalate de cérium sous argon (les ordonnées ont été décalées pour plus de lisibilité, l'échelle vaut pour 25°C)

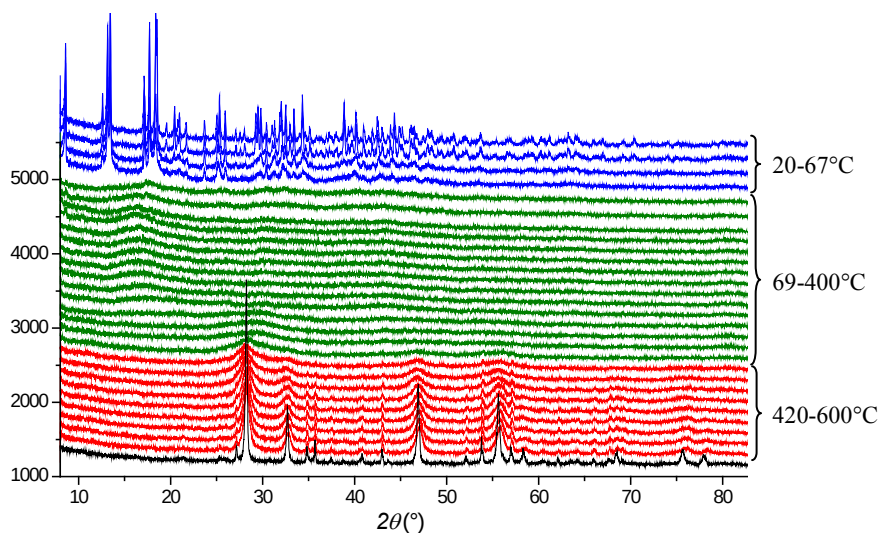
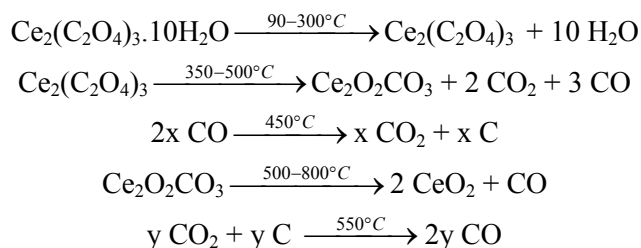


Figure 41 : Diagrammes DRX en température – calcination de l'oxalate de cérium sous azote

2.1.1.2.3. Proposition de mécanisme réactionnel

La compilation des résultats obtenus avec les différentes techniques d'analyse employées permet de proposer le mécanisme réactionnel suivant pour la calcination de l'oxalate de cérium sous argon :



Le carbone élémentaire est formé lors de la deuxième étape de décomposition thermique, *i.e.* dès le début de la décomposition des groupements oxalate, par dismutation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone et carbone élémentaire. Même si l'équilibre de Boudouard est inversé au-delà de 500°C,

entraînant une consommation du carbone élémentaire précédemment formé, des traces de carbone résiduel restent néanmoins présentes jusque dans le résidu oxyde obtenu après calcination à 1000°C. La teneur en carbone moyenne mesurée dans ces résidus oxyde est de l'ordre de 0,21 mole de $C_{\text{résiduel}}$ par mole de CeO_2 , et cette valeur tend à diminuer lorsque la vitesse de chauffe augmente (voir § 2.1.4).

2.1.1.3. Détermination des chaleurs de réaction associées à la décomposition thermique de l'oxalate de cérium

L'intégration des pics d'ATD aux trois vitesses de chauffe utilisées permet d'accéder aux chaleurs de réaction associées à chaque étape élémentaire. Les valeurs expérimentales sont regroupées dans le Tableau VIII.

On constate que les valeurs calculées pour la calcination à 2°C/min sont généralement inférieures à celles obtenues à 5 et 10°C/min, alors que les grandeurs thermodynamiques d'un même système sont par définition constantes quelle que soit la vitesse de chauffe employée. La précision des mesures ATD étant moindre que celles de DSC, la marge d'erreur de mesure est plus conséquente et peut expliquer la variation des valeurs ci-dessus.

Atmosphère	Étape élémentaire	ΔH (kJ.mol ⁻¹)		
		2°C/min	5°C/min	10°C/min
Air	$Ce_2(C_2O_4)_3.8H_2O \rightarrow Ce_2(C_2O_4)_3$	379 ± 8	390 ± 4	389 ± 4
	$Ce_2(C_2O_4)_3 \rightarrow 2 CeO_2$	- 539 ± 10	- 555 ± 5	- 552 ± 5
Argon	$Ce_2(C_2O_4)_3.8H_2O \rightarrow Ce_2(C_2O_4)_3$	398 ± 4	410 ± 4	410 ± 4
	$Ce_2(C_2O_4)_3 \rightarrow CeO_2CO_3$	77 ± 2	73,0 ± 2	74,5 ± 2
	$CeO_2CO_3 \rightarrow 2 CeO_2$	4 ± 1	7 ± 1	8 ± 1

Tableau VIII – Chaleurs de réaction associées à la calcination de l'oxalate de cérium sous air et sous argon

2.1.1.4. Evolution de la teneur en carbone jusqu'à l'oxyde

Les teneurs en carbone des résidus oxyde obtenus en fin de calcination ont été mesurées à l'aide d'un analyseur carbone-soufre.

Sous air, elles sont inférieures à la limite de détection (*i.e.* 0,01% massique) quelle que soit la vitesse de chauffe utilisée pour la calcination. De plus, les résidus oxyde sont de couleur jaune très pâle, caractéristique de l'oxyde CeO_2 .

Par contre, les oxydes obtenus sous argon sont toujours noirs, signe de la présence de carbone élémentaire résiduel. Les teneurs en carbone des intermédiaires réactionnels ont également été mesurées. Les résultats sont regroupés dans le Tableau IX.

Les calculs ont été effectués comme suit :

- teneur massique attendue dans le composé : $C_w \%_{\text{théorique}} = \frac{n_{C,\text{théorique}} \times M_C}{M_{\text{théorique}}}$;

- teneur molaire de carbone résiduel : $C_n \%_{\text{résiduel}} = \frac{n_{C,\text{résiduel}}}{n_{\text{théorique}}} = \left(C_w \%_{\text{expérimental}} - C_w \%_{\text{théorique}} \right) \times \frac{M_{\text{théorique}}}{M_C}$.

2.1 Décomposition thermique des oxalates simples de lanthanide

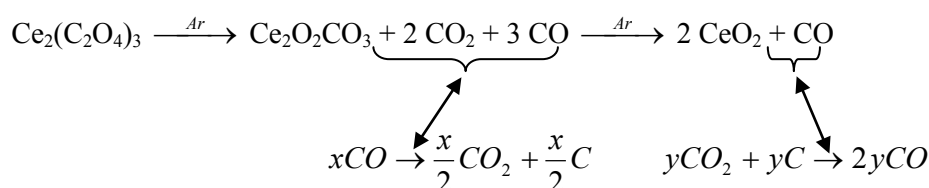
Composé analysé	Teneur en carbone massique	Teneur massique attendue	Teneur molaire de carbone résiduel
$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ à 20°C	10,2 %	9,94 %	/
$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ à 70°C	10,0 %	9,94 %	/
$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ à 190°C	12,9 %	12,8 %	/
$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ à 350°C	13,4 %	13,2 %	/
$\text{Ce}_2\text{O}_2\text{CO}_3 + \text{C}$ à 470°C	6,7 %	3,2 %	1,08
$\text{CeO}_2 + \varepsilon \text{ Ce}_2\text{O}_2\text{CO}_3 + \text{C}$ à 650°C	2,5 %	ε	0,36
CeO_2 à 1000°C, 2°C/min	1,57 %	0 %	0,23
CeO_2 à 1000°C, 5°C/min	1,46 %	0 %	0,21
CeO_2 à 1000°C, 10°C/min	1,37 %	0 %	0,20
CeO_2 à 1000°C, 10°C/min, gros volume	1,03 %	0 %	0,15

Tableau IX – Teneurs en carbone des intermédiaires de calcination de l'oxalate de cérium sous argon

Afin de corroborer l'hypothèse de l'inversion de l'équilibre de Boudouard proposée pour expliquer l'évolution des teneurs en carbone résiduel et les profils gazeux obtenus sous atmosphère inerte, une analyse semi-quantitative des signaux gazeux a été réalisée. Bien que les signaux obtenus en IRTF ne soient pas quantitatifs, il est possible de normaliser leur intensité en intégrant les courbes obtenues sous air et sous argon.

- 1) *Calcination de l'oxalate de cérium sous air à 10°C/min* : l'aire du pic d' H_2O équivaut à 8 moles d'eau et l'aire du pic de CO_2 équivaut à 6 moles de CO_2 par mole d'oxalate ;
- 2) *Calcination de l'oxalate de cérium sous argon à 10°C/min* : les signaux de gaz sont normalisés par rapport à ceux obtenus sous air via la masse finale de CeO_2 et l'aire du pic d' H_2O , qui doivent être identiques quelle que soit l'atmosphère.

Il en découle que l'aire du pic de CO_2 correspond à 2,4 moles de CO_2 émises par mole d'oxalate calciné sous argon. Or d'après le mécanisme de décomposition thermique :

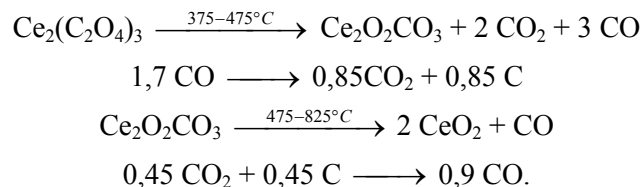


D'après la mesure de la teneur en carbone résiduel dans l'oxyde de cérium calciné à 10°C/min sous argon, il reste 0,2 mole de $\text{C}_{(\text{s})}$ par mole de CeO_2 . On obtient donc le système d'équation suivant :

$$\begin{cases}
 2 + \frac{x}{2} - y = 2,4 \text{ (moles de } \text{CO}_2 \text{)} \\
 \frac{x}{2} - y = 0,4 \text{ (mole de C)} \\
 \frac{3-x}{1+2y} = 0,7 \text{ (rapport entre les aires des deux signaux de CO successifs)}
 \end{cases}$$

Les deux premières équations sont équivalentes, ce qui démontre la cohérence entre mesure de la teneur en carbone résiduel dans l'oxyde et intégration normalisée (semi-quantitative) des signaux gazeux. La résolution du système d'équations donne : $x = 1,7$ et $y = 0,45$.

Ainsi, on obtient pour la calcination de l'oxalate de cérium sous argon à 10°C/min le mécanisme réactionnel suivant :



Les teneurs en carbone mesurées sont donc en accord avec les conclusions tirées des courbes ATG. Tout d'abord, la décomposition des groupements oxalate fait suite à une première phase de déshydratation et commence au-delà de 350°C. Cette décomposition conduit à la formation d'un intermédiaire carbonaté ainsi que d'une quantité importante de carbone résiduel, qui va être consommée en partie lorsque l'équilibre de Boudouard s'inverse (au-delà de 500°C) par réaction avec le CO₂ encore présent dans le système.

Il ressort des résultats obtenus que la teneur en carbone élémentaire présent dans les résidus oxyde après calcination à 1000°C dépend fortement des paramètres opératoires, notamment de la vitesse de chauffe, du volume d'oxalate initial et de la vitesse de balayage par le gaz inerte (qui détermine le temps de résidence des gaz de calcination au sein du système réactionnel). Un essai de calcination sur une quantité plus importante de précurseur oxalate (environ 2,0 g) a en effet montré que la teneur en carbone dans le résidu oxyde était moins importante que pour une calcination réalisée à la même vitesse sur 20-30 mg d'oxalate. La couleur noire due au carbone élémentaire était localisée vers l'extérieur de la poudre tandis que le cœur était de couleur jaune pâle (comme sous air). Cela est une preuve supplémentaire qu'au cours de la diffusion des gaz de calcination vers l'extérieur de la poudre, le monoxyde de carbone se dismute pour former du carbone élémentaire.

2.1.1.5. Calcul des paramètres cinétiques

Le calcul des paramètres cinétiques est réalisé à l'aide du logiciel *Netzsch Thermokinetics 3.1*. Les données de base sont les courbes ATG obtenus aux trois vitesses de chauffe différentes (2, 5 et 10°C/min). Compte-tenu des remarques faites au **Chapitre 1**, l'objectif n'est pas de déterminer le (ou les) mécanisme(s) cinétique(s) réel(s) limitant(s) par cette méthode, puisqu'un ajustement mathématique ne suffit pas pour cela, mais d'obtenir des expressions cinétiques pouvant servir à la prédiction des vitesses de transformation de la phase solide dans des modèles de procédé.

2.1.1.5.1. Oxalate de cérium sous air

Dans un premier temps, une analyse « sans modèle » de type Friedman est réalisée afin d'évaluer la dépendance de l'énergie d'activation E et du facteur pré-exponentiel A avec l'avancement de la réaction α lors de la calcination.

Les deux étapes réactionnelles sont visibles sur la Figure 42 : les valeurs moyennes pour la première étape de décomposition ($0,05 \leq \alpha \leq 0,45$) sont $E_1 \approx 70$ kJ/mol et $\log(A_1) \approx 6 \text{ s}^{-1}$, et pour la deuxième étape de décomposition ($0,50 \leq \alpha \leq 0,95$) $E_2 \approx 180$ kJ/mol et $\log(A_2) \approx 13 \text{ s}^{-1}$. Ces valeurs approximatives servent de paramètres de départ pour la régression non-linéaire qui permet de déterminer les modèles cinétiques correspondant à chaque étape élémentaire par ajustement des courbes ATG. Les résultats de la régression non-linéaire sont présentés Figure 43.

2.1 Décomposition thermique des oxalates simples de lanthanide

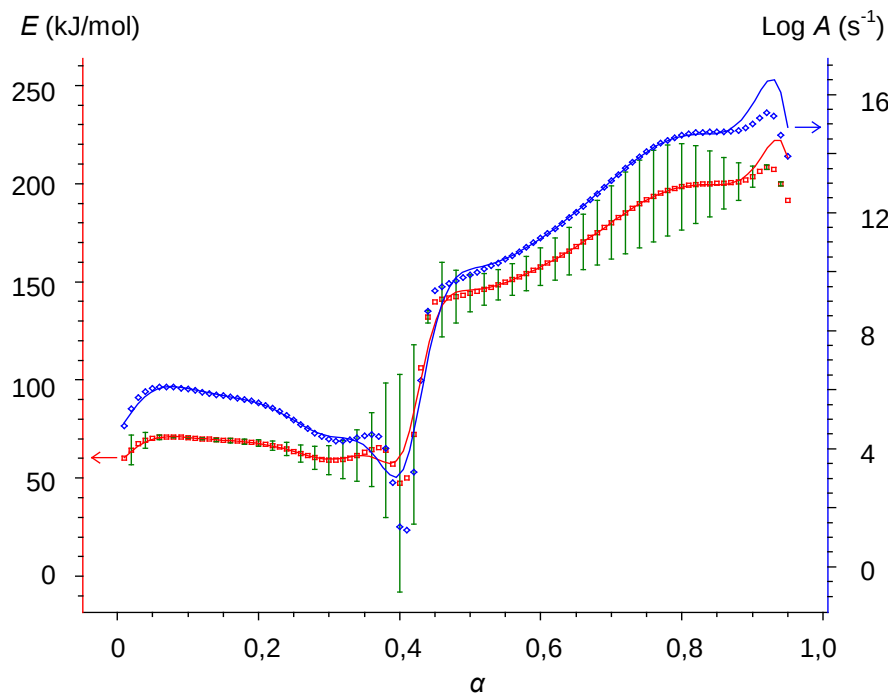


Figure 42 : Analyse de Friedman – décomposition thermique de l’oxalate de cérium sous air

La meilleure description des courbes ATG à partir des paramètres d’entrée (énergies d’activation et facteurs pré-exponentiels calculés par la méthode de Friedman) est obtenue avec des modèles cinétiques de type CnP (réaction d’ordre n autocatalysée par le produit de la réaction). L’équation du modèle cinétique CnP est : $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n (1 + K_{cat} \cdot \alpha)$, avec K_{cat} la constante d’autocatalyse par le produit de la réaction.

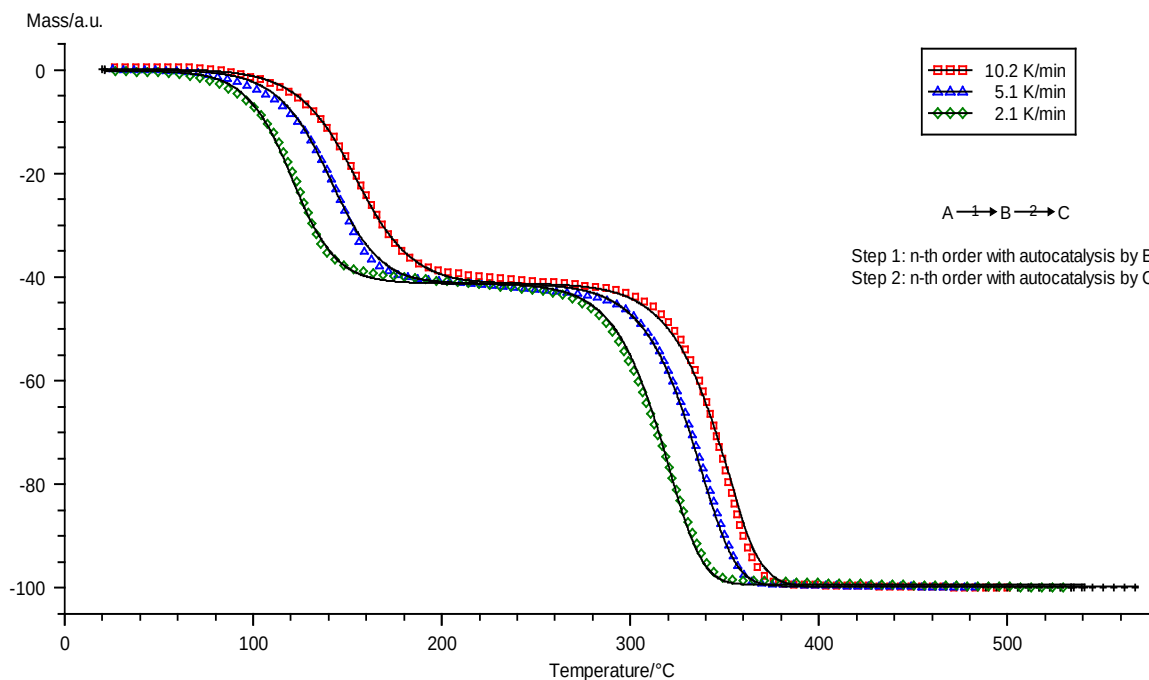


Figure 43 : Détermination des paramètres cinétiques associés à la calcination de l’oxalate de cérium sous air par régression non-linéaire

Les paramètres cinétiques correspondant à chaque étape élémentaire, ajustés par régression non-linéaire, sont regroupés dans le tableau ci-dessous. Les valeurs des énergies d'activation sont dans les plages de celles publiées dans la littérature, recensées au **Chapitre 1** (Tableau IV), à l'exception des résultats publiés par Nair [Nair1980] (Tableau V) qui sont très différents, sans doute de part la méthode de calcul utilisée.

Étape élémentaire	Modèle cinétique $f(\alpha)$	Ordre n	$\log A$ (s^{-1})	E ($kJ.mol^{-1}$)	$\log K_{cat}$	Littérature E
$Ce_2(C_2O_4)_3.8H_2O \rightarrow Ce_2(C_2O_4)_3$	Cn B	1,6	5,9	66,0	0,2	37 – 84 (Tableau IV)
$Ce_2(C_2O_4)_3 \rightarrow 2 CeO_2$	Cn C	1,1	10,9	155,1	-0,4	112 – 216 (ibid.)

Tableau X – Paramètres cinétiques associées à la calcination de l'oxalate de cérium sous air

2.1.1.5.2. Oxalate de cérium sous argon

La dépendance de l'énergie d'activation E et du facteur pré-exponentiel A avec l'avancement de la réaction lors de la calcination α est mise en évidence par la méthode d'Ozawa-Flynn-Wall (alternative équivalente à celle de Friedman). Les deux premières étapes réactionnelles sont aisément identifiables sur la Figure 44, puisqu'elles correspondent aux deux plateaux : les valeurs moyennes pour la première étape de décomposition ($0,05 \leq \alpha \leq 0,45$) sont $E_1 \approx 70$ kJ/mol et $\log(A_1) \approx 6$ s⁻¹, et pour la deuxième étape de décomposition ($0,45 \leq \alpha \leq 0,80$) $E_2 \approx 200$ kJ/mol et $\log(A_2) \approx 14$ s⁻¹. Par contre, les valeurs calculées à partir de la méthode sans-modèle pour la dernière étape de décomposition ($0,80 \leq \alpha \leq 0,95$) oscillent fortement et les incertitudes de calcul correspondantes sont importantes. Dans ce cas, il convient de choisir comme valeurs celles correspondant au maximum : $E_3 = 600$ kJ/mol et $\log(A_3) = 40$ s⁻¹.

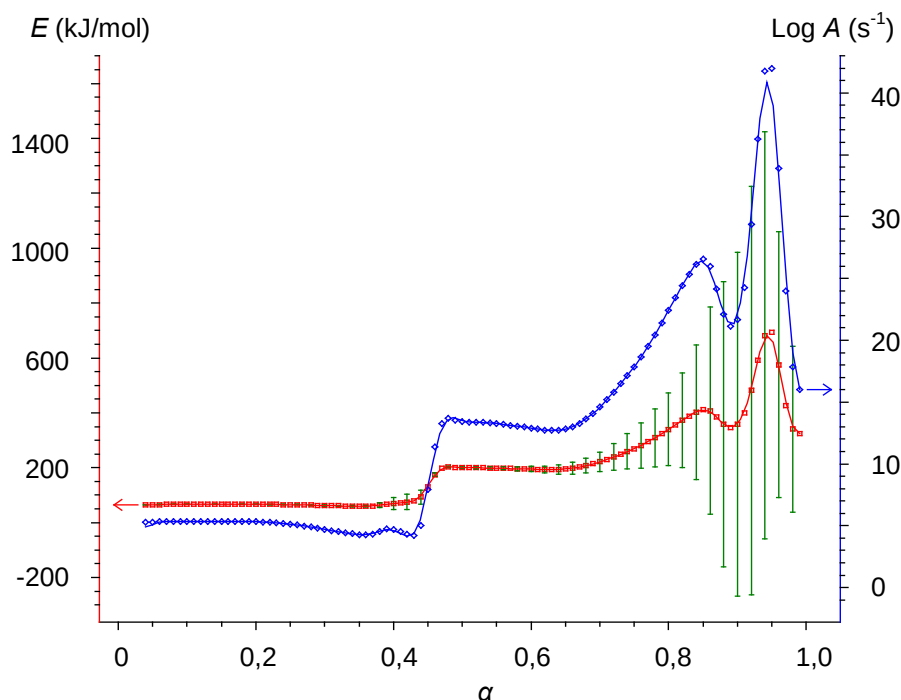


Figure 44 : Analyse d'Ozawa-Flynn-Wall – décomposition thermique de l'oxalate de cérium sous argon

Les énergies d'activation et facteurs pré-exponentiels ainsi calculés sont utilisés comme valeurs d'entrée pour la régression non-linéaire permettant de déterminer les modèles cinétiques correspondant à chaque étape élémentaire par fit des courbes ATG. Les résultats de la régression non-linéaire sont présentés sur la Figure 45.

2.1 Décomposition thermique des oxalates simples de lanthanide

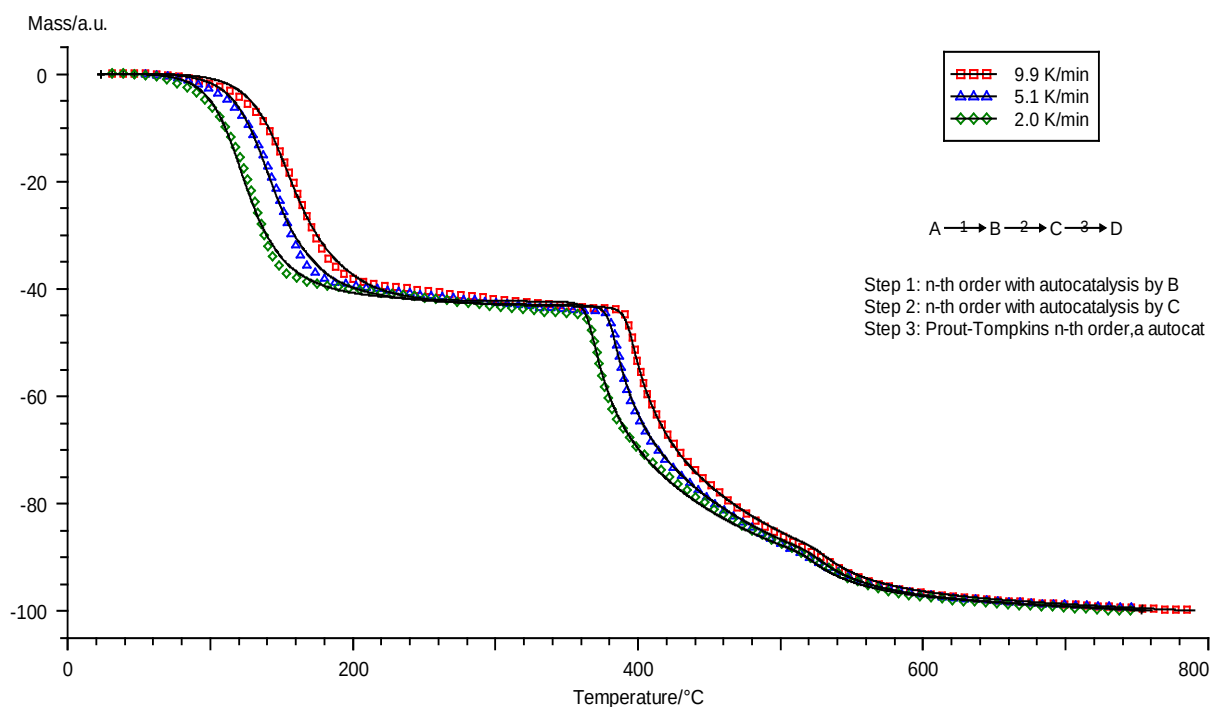


Figure 45 : Détermination des paramètres cinétiques associés à la calcination de l'oxalate de cérium sous argon par régression non-linéaire

La meilleure description des courbes ATG à partir des paramètres d'entrée (énergies d'activation et facteurs pré-exponentiels calculés par la méthode d'Ozawa-Flynn-Wall) est obtenue avec des modèles cinétiques de type Cn P (réaction d'ordre n autocatalysée par le produit de la réaction) pour les deux premières étapes élémentaires et de type Bna (Prouts-Tompkins d'ordre n autocatalysée) pour la dernière étape élémentaire. L'équation du modèle cinétique Bna est : $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \alpha^a$, avec a la constante d'autocatalyse.

Les paramètres cinétiques correspondant à chaque étape élémentaire, ajustés par régression non-linéaire, sont regroupés dans le Tableau XI. Aucune donnée correspondant à la calcination sous atmosphère inerte n'était disponible dans la littérature pour servir de point de comparaison.

Étape élémentaire	Modèle cinétique $f(\alpha)$	$\log A$ (s^{-1})	E ($kJ.mol^{-1}$)	Ordre n	Log Kcat ou exposant a
$Ce_2(C_2O_4)_3.8H_2O \rightarrow Ce_2(C_2O_4)_3$	Cn B	5,7	66,8	1,7	0,5
$Ce_2(C_2O_4)_3 \rightarrow CeO_2CO_3$	Cn C	9,9	197,9	9,9	4,5
$CeO_2CO_3 \rightarrow 2 CeO_2$	Bna	40,1	646,6	3,4	$1,9 \times 10^{-4}$

Tableau XI – Paramètres cinétiques associées à la calcination de l'oxalate de cérium sous argon

On constate que les ordres n déterminés pour les deux dernières étapes réactionnelles sont supérieurs à 3, ce qui n'a pas de sens physique en cinétique conventionnelle. Or, ces deux étapes correspondent à la décomposition des groupements oxalate et carbonate en oxyde, en parallèle à l'équilibre de Boudouard (dismutation puis gazéification). Ces interactions solide-gaz modifient pour partie la courbe de perte de masse, qui résulte des différents phénomènes superposés, à travers la formation puis la volatilisation de carbone élémentaire. Cela entraîne dans un premier temps une sous-estimation de la perte de masse, à cause de la formation de carbone élémentaire par dismutation de CO,

puis dans un second temps une surestimation de la perte de masse, à cause de la gazéification partielle du carbone.

Pour en vérifier l'effet sur les résultats, nous avons reconstruit artificiellement les courbes ATG aux trois vitesses de chauffe, en ajoutant une perte de masse associée à la formation de carbone puis en tenant compte d'une volatilisation partielle du carbone formé quand l'équilibre de Boudouard s'inverse. En appliquant la même méthode d'analyse cinétique, on obtient cette fois ci des ordres n inférieurs ou égaux à 3 (cf. Figure 46 et Tableau XII) : ceci suggère donc que les ordres aberrants calculés à partir des courbes de perte de masse réelles semblent bien provenir de l'artefact du carbone élémentaire. Il ne faut cependant pas écarter la possibilité que les modèles cinétiques retenus ne soient pas les mieux adaptés.

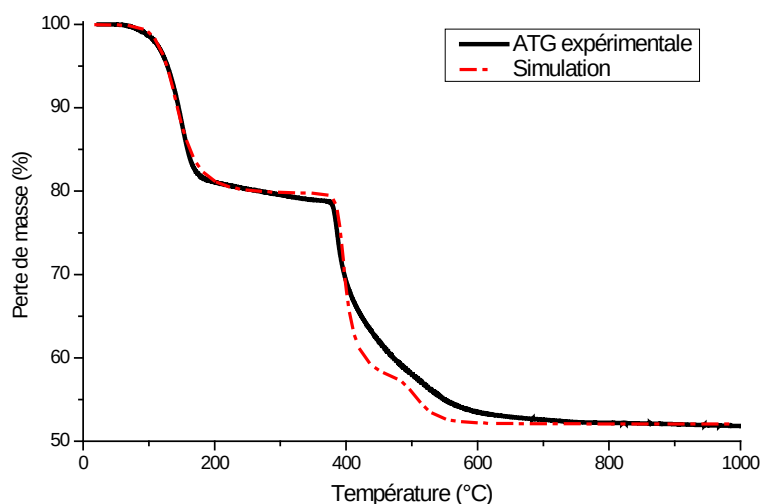


Figure 46 : Courbes ATG expérimentale et simulée correspondant à la calcination de l'oxalate de cérium sous argon à 5°C/min

Étape élémentaire	Modèle cinétique $f(\alpha)$	$\log A \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$E \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	Ordre n	$\log K_{cat}$ ou exposant a
$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3.8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	Cn B	5,8	67,1	2,5	0,67
$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \rightarrow \text{CeO}_2\text{CO}_3$	Cn C	12,0	203,7	3,0	2,6
$\text{CeO}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2 \text{ CeO}_2$	Bna	30,0	473,6	3,0	$9,4 \times 10^{-4}$

Tableau XII – Paramètres cinétiques calculés pour la simulation de la calcination de l'oxalate de cérium sous argon sans « artefact carbone »

2.1.2. Oxalate de néodyme

2.1.2.1. Calcination sous atmosphère oxydante

2.1.2.1.1. Analyses ATG-ATD et suivi des gaz en ligne (IRTF)

L'étude de la calcination de l'oxalate de néodyme sous air montre que le mécanisme de décomposition thermique comporte six étapes, correspondant aux pics d'ATD (trois endothermiques et trois exothermiques).

Sur la figure ci-dessous, les profils de dégagements gazeux observés par IRTF ont été superposés aux courbes d'analyse thermique. La première phase correspond à une déshydratation en deux étapes, uniquement accompagnée du dégagement de H_2O . La deuxième phase, durant laquelle les groupements oxalate se décomposent, est scindée en quatre étapes élémentaires, les trois premières sont exothermiques tandis que la dernière est endothermique. Les gaz détectés au cours de la phase de décomposition sont

2.1 Décomposition thermique des oxalates simples de lanthanide

majoritairement du CO_2 mais aussi du CO . Une analyse DRX du résidu obtenu après calcination à 1000°C confirme qu'il s'agit bien de l'oxyde Nd_2O_3 hexagonal (JCPDS 00-041-1089).

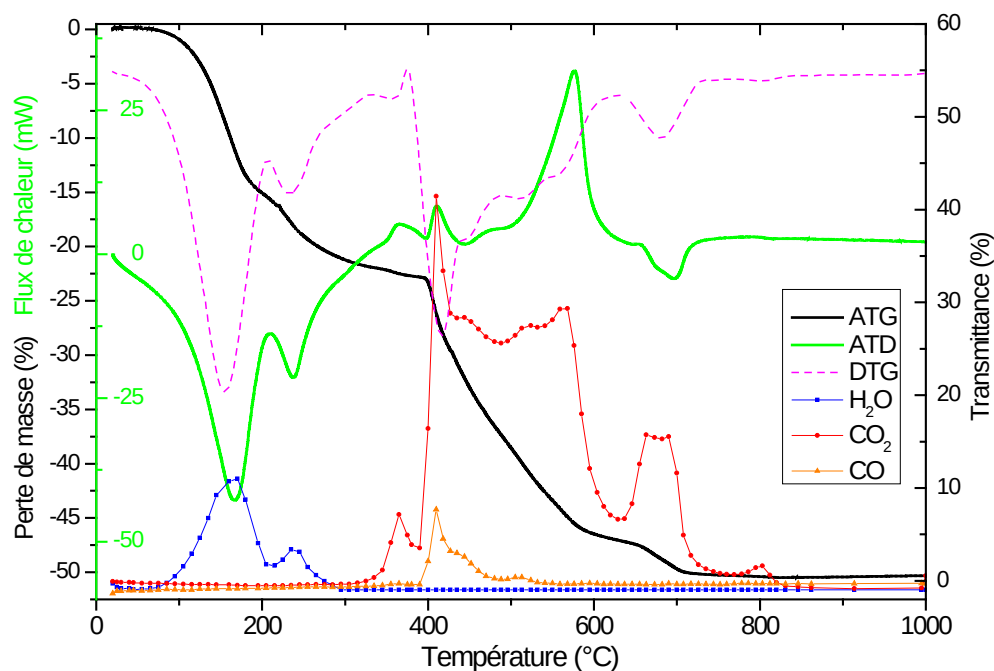


Figure 47 : Décomposition sous air de l'oxalate de néodyme à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ – courbes ATG-ATD et dégagements gazeux correspondants suivis par IRTF

Le tableau ci-dessous compare les pertes de masse théoriques et expérimentales pour les courbes obtenues lors de la calcination de l'oxalate de néodyme sous air à $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les intermédiaires réactionnels proposés sont basés sur les pertes de masse et les dégagements gazeux correspondant observés. Comme précédemment, le composé de départ a perdu deux molécules d'eau à cause du vide préliminaire à la chauffe.

Étape élémentaire	Intervalle de température ($^\circ\text{C}$)	Perte de masse théorique (%)	Perte de masse expérimentale (%)
$\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	90 – 190	15,51	15,52
$\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	200 – 325	5,17	5,18
$\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \longrightarrow \text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_{5/2}(\text{CO}_3)_{1/2}$	325 – 400	2,01	2,05
$\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_{5/2}(\text{CO}_3)_{1/2} \longrightarrow \text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$	400 – 425	10,05	10,08
$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \longrightarrow \text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	425 – 600	12,63	12,61
$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{Nd}_2\text{O}_3$	600 – 800	6,32	6,26

Tableau XIII – Comparaison des pertes de masse théoriques et expérimentales pour la calcination de l'oxalate de néodyme sous air à $10^\circ\text{C}/\text{min}$

2.1.2.1.2. Identification des intermédiaires par DRX-HT et IR

La diffraction des rayons X en température de l'oxalate de néodyme sous air (Figure 48) met en évidence l'apparition de plusieurs phases au cours de la calcination.

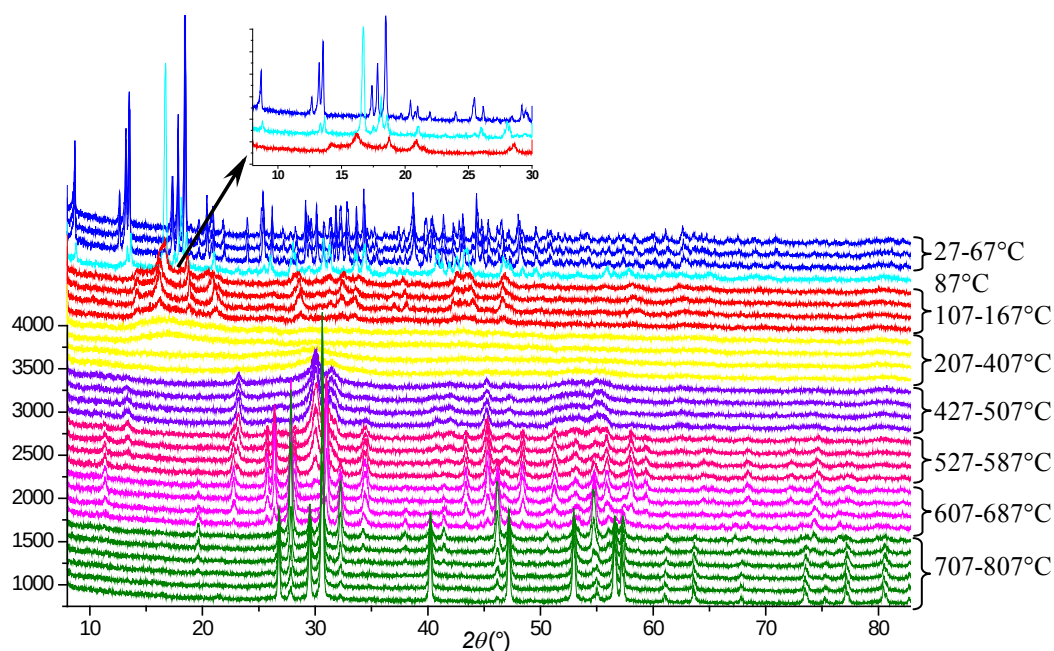


Figure 48 : DRX en température obtenue lors de la calcination de l'oxalate de néodyme sous air

La structure de l'oxalate initial se maintient jusqu'à 90°C, puis une nouvelle phase apparaît (intermédiaire dihydraté non référencé) après la première étape de déshydratation, de 90 à 190°C. Après cela, l'oxalate devient amorphe de 200 à 400°C, puis un intermédiaire $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ tétragonal (JCPDS 00-025-0567) apparaît vers 425°C et perdure jusqu'à 600°C. Ce dernier se transforme progressivement en $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ hexagonal (JCPDS 00-037-0806) à partir de 525°C, qui disparaît à son tour vers 690°C. La phase Nd_2O_3 cubique apparaît vers 600°C, l'intensité des pics étant maximale vers 700°C, et se transforme progressivement en Nd_2O_3 hexagonal à partir de 690°C. Le résidu solide obtenu à 1000°C est entièrement formé de Nd_2O_3 hexagonal. Ces résultats confirment l'identification des intermédiaires réactionnels réalisée à partir des courbes ATG-DTG et des profils de dégagements gazeux.

Afin de compléter les informations sur les intermédiaires réactionnels obtenues par DRX-HT, notamment pour les composés amorphes, certains intermédiaires ciblés sont analysés par spectroscopie d'absorption infrarouge afin de mettre en évidence l'évolution des groupements fonctionnels. La photo des échantillons synthétisés à des températures croissantes (Figure 49) montre l'évolution de la couleur de la poudre au cours de la calcination sous air : le composé passe du violet (oxalate de néodyme) au marron lorsque se forment des groupements carbonate (la couleur plus foncée vers 500°C peut potentiellement être le signe de la formation parallèle de carbone élémentaire), puis au bleu (oxyde de néodyme). La Figure 50 présente les spectres IR correspondants, de l'oxalate hydraté jusqu'à l'oxyde.



Figure 49 : Évolution de la poudre d'oxalate de néodyme au cours du traitement thermique (10°C/min sous air) : de gauche à droite, intermédiaires obtenus à 150°C, 300°C, 350°C, 395°C, 440°C, 500°C, 600°C et 750°C.

2.1 Décomposition thermique des oxalates simples de lanthanide

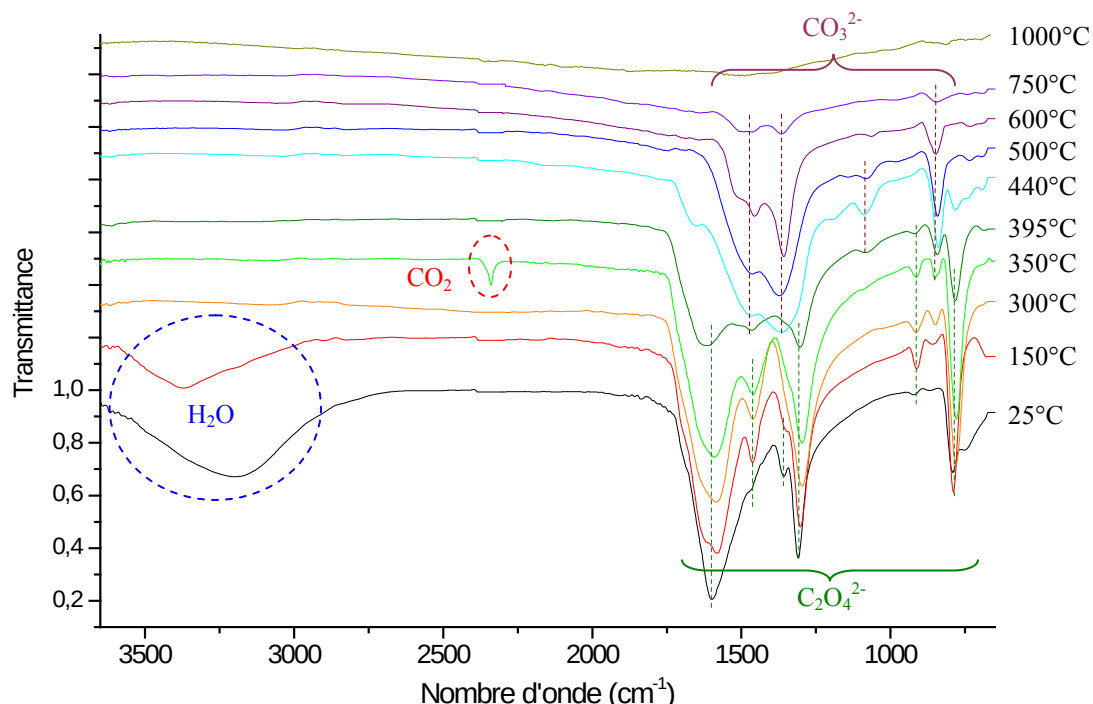
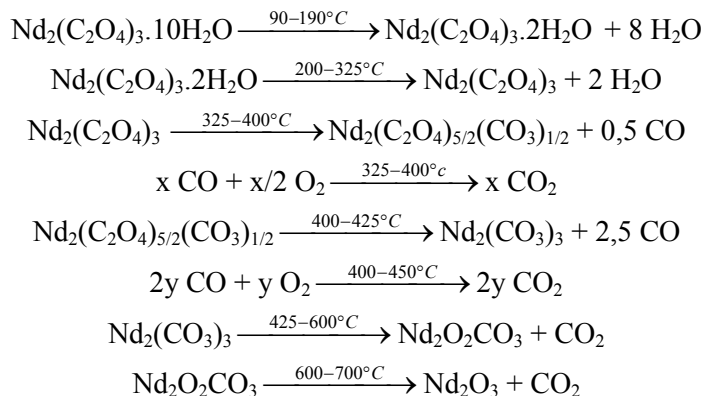


Figure 50 : Spectres infrarouge des intermédiaires de décomposition de l'oxalate de néodyme sous air (ordonnées décalées)

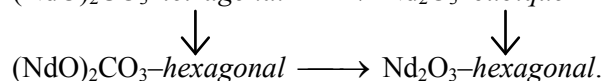
2.1.2.1.3. Proposition de mécanisme réactionnel

Le couplage des différentes techniques d'analyse utilisées permet de proposer le mécanisme réactionnel suivant pour la calcination de l'oxalate de néodyme sous air :



Le CO libéré lors de la décomposition des groupements oxalate est partiellement oxydé par l'oxygène de l'air, mais une partie peut se dismuter pour former du carbone élémentaire, ce qui expliquerait la couleur très foncée de l'intermédiaire calciné à 500°C.

D'après Hinode *et al.* [Hinode1990], le processus de décomposition du carbonate de néodyme est le suivant : $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \longrightarrow (\text{NdO})_2\text{CO}_3\text{-tétragonal} \longrightarrow \text{Nd}_2\text{O}_3\text{-cubique}$



2.1.2.2. Calcination sous atmosphère inerte

2.1.2.5.1. Analyses ATG-ATD et suivi des gaz en ligne (SM et IRTF)

Les analyses thermiques correspondant à la calcination de l'oxalate de néodyme sous argon montrent que cinq étapes principales se distinguent, correspondant aux cinq pics endothermiques (cf. Figure 51).

Les profils de dégagements gazeux suivis par SM ont été superposés aux courbes d'analyse thermique dans la figure ci-dessous. Comme sous air, des dégagements de H₂O, de CO₂ et de CO sont observés. La déshydratation a lieu en deux étapes, accompagnée du dégagement de H₂O, puis les groupements oxalate se décomposent en dégageant du CO₂ et du CO en trois étapes. Mais alors que sous air le CO est oxydé en CO₂ au-delà de 500°C, la dernière étape sous argon s'accompagne d'un dégagement de CO en plus du CO₂.

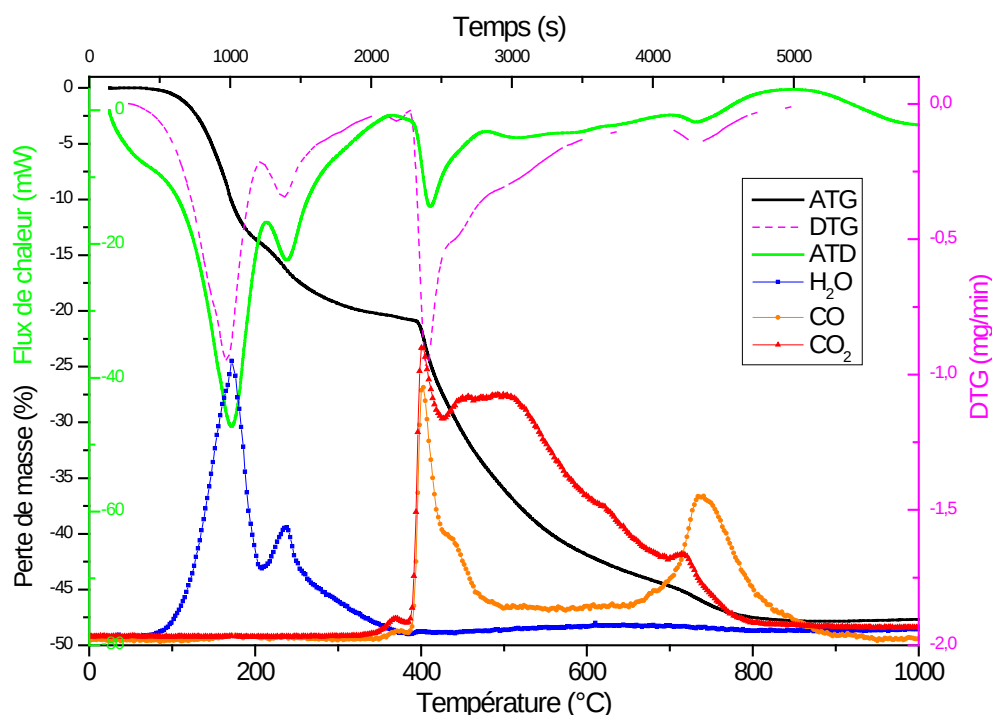


Figure 51 : Décomposition sous argon de l'oxalate de néodyme à 10°C/min – courbes ATG-ATD-DTG et dégagements gazeux correspondant suivis par SM (unités arbitraires)

Les pertes de masse théoriques et expérimentales, correspondant aux courbes obtenues lors de la calcination de l'oxalate de néodyme sous argon à 10°C/min, sont comparées dans le tableau ci-dessous.

Étape élémentaire	Intervalle de température (°C)	Perte de masse théorique (%)	Perte de masse expérimentale (%)
$\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	90 – 200	15,51	15,55
$\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	200 – 350	5,17	5,19
$\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \longrightarrow \text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$	350 – 480	12,06	11,93
$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \longrightarrow \text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	480 – 650	12,63	11,85
$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{Nd}_2\text{O}_3$	650 – 850	6,32	3,79

Tableau XIV – Comparaison des pertes de masse théoriques et expérimentales pour la calcination de l'oxalate de néodyme sous argon à 10°C/min

2.1 Décomposition thermique des oxalates simples de lanthanide

Contrairement à la décomposition sous air, les profils de dégagement gazeux montrent que l'oxalate anhydre est instable et que la fin de la phase de déshydratation coïncide avec le début de la phase de décomposition des groupements oxalate. La nature des intermédiaires réactionnels est postulée grâce aux pertes de masse et aux dégagements gazeux correspondants. Comme précédemment, le composé de départ a perdu deux molécules d'eau à cause du vide préliminaire à la chauffe.

L'écart entre pertes de masse théoriques et expérimentales est dû à la formation de carbone élémentaire dès le début de la décomposition des groupements oxalate : la dismutation partielle du CO libéré dès 350°C entraîne la formation de CO₂ et de carbone élémentaire qui diminue la perte de masse enregistrée. Par contre, l'équilibre CO/CO₂ est inversé au-delà de 650°C, d'où la réapparition du signal de CO et la diminution du signal de CO₂.

2.1.2.5.2. Identification des intermédiaires par DRX, IR et DRX-HT

Une analyse DRX du résidu en fin de calcination révèle la présence majoritaire d'oxyde Nd₂O₃ hexagonal (JCPDS 00-041-1089) (~90%), mais également des traces d'oxyde Nd₂O₃ cubique (JCPDS 00-021-0579) (~10%), comme illustré sur la figure ci-dessous.

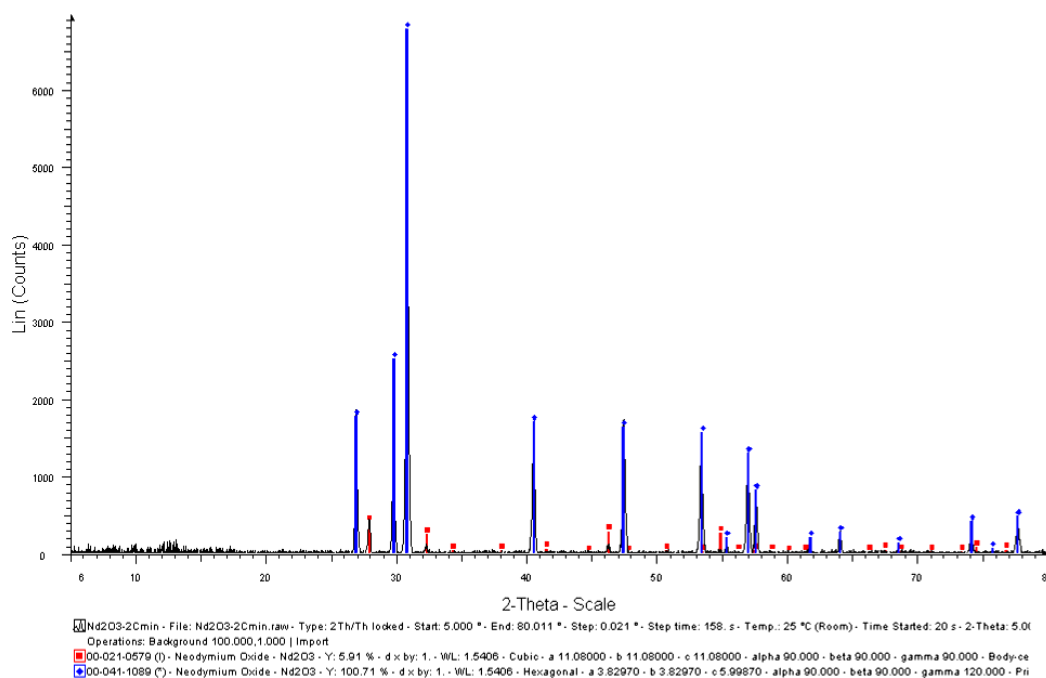


Figure 52 : DRX résidu oxalate Nd sous argon

Des calcinations interrompues d'oxalate de néodyme ont été réalisées sous argon à 10°C/min afin de caractériser différents intermédiaires réactionnels. La photo ci-dessous présente l'évolution de la poudre au cours de la calcination : la couleur de plus en plus foncée des intermédiaires réactionnels est due à la formation de carbone élémentaire, qui persiste jusque dans l'oxyde final.

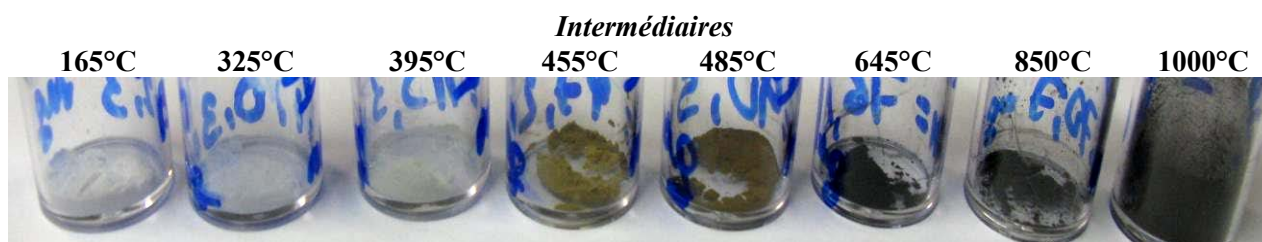


Figure 53 : Évolution de la poudre d'oxalate de néodyme au cours du traitement thermique (10°C/min sous argon)

L'évolution des groupements fonctionnels dans ces intermédiaires est mise en évidence par spectroscopie d'absorption infrarouge : la Figure 54 présente les résultats obtenus de l'oxalate décahydraté jusqu'au résidu oxyde final.

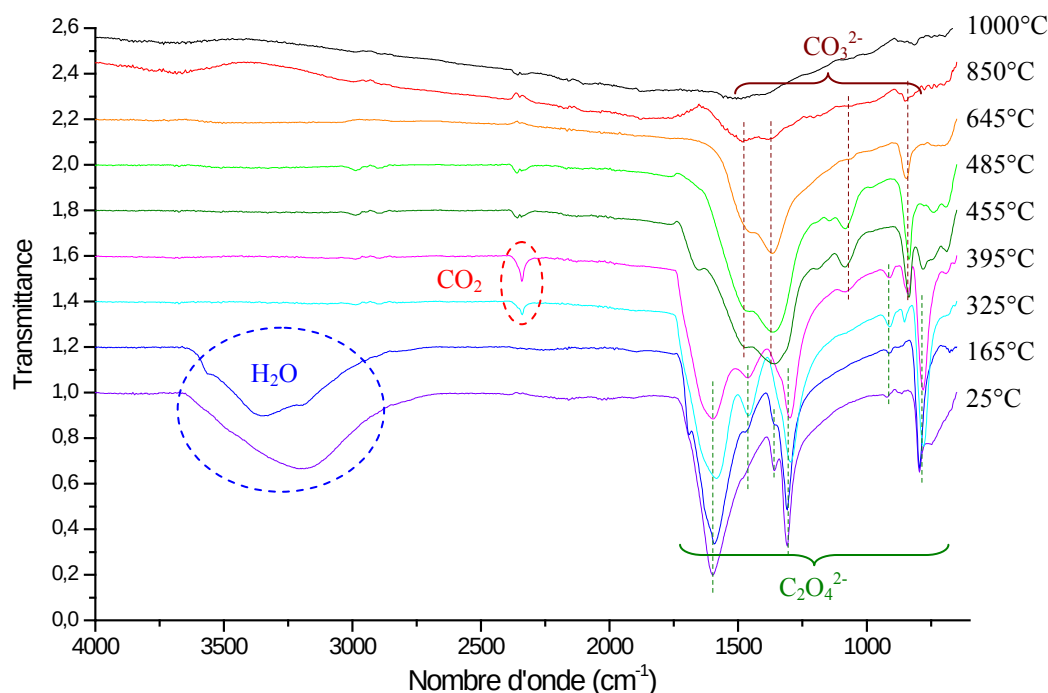


Figure 54 : Spectres infrarouge des intermédiaires de décomposition de l'oxalate de néodyme sous argon (ordonnées décalées)

Le signal de l'eau (bande large vers 2700-3600 cm^{-1}) encore présent à 165°C a totalement disparu à 325°C, tandis que les bandes caractéristiques des groupements oxalate s'élargissent (1590, 1460, 1300, 910, 850 et 785 cm^{-1}). Le signal caractéristique du CO_2 adsorbé (2340 cm^{-1}) apparaît dans les spectres des intermédiaires obtenus par calcination à 325 et 395°C. L'apparition de petits pics caractéristiques des groupements carbonate (1080 et 840 cm^{-1}) témoigne du début de la décomposition des groupements oxalate à partir de 395°C. Les signaux des groupements oxalate ont quasiment disparu à 455°C (il reste seulement de petits pics à 1650 et 780 cm^{-1}) et ne sont plus observés à 485°C. Les signaux des groupements carbonates diminuent entre 645 et 850°C et disparaissent complètement dans le spectre du résidu oxyde obtenu à 1000°C.

D'autre part, la diffraction des rayons X en température sous atmosphère inerte (azote) met en évidence un changement de structure entre l'oxalate de néodyme décahydraté (JCPDS 00-020-0764) et l'oxalate dihydraté (non référencé dans la littérature) vers 80°C. Le composé devient ensuite amorphe dès le début de la deuxième étape de déshydratation vers 200°C et le reste jusqu'à 360°C environ, température à partir de laquelle un signal mal défini apparaît. A partir de 600°C, l'oxyde Nd_2O_3 cubique (JCPDS 00-021-0579) se forme et l'élévation de température entraîne une transition de phase au profit de l'oxyde Nd_2O_3 hexagonal (JCPDS 00-041-1089), qui reste incomplète même après calcination jusqu'à 1000°C (cf. Figures 52 et 55).

2.1 Décomposition thermique des oxalates simples de lanthanide

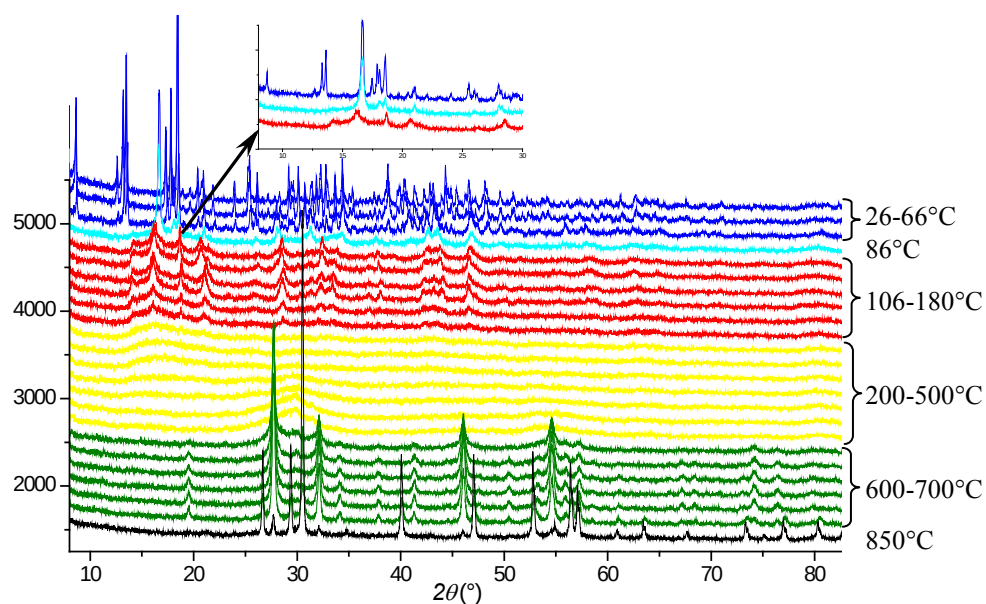
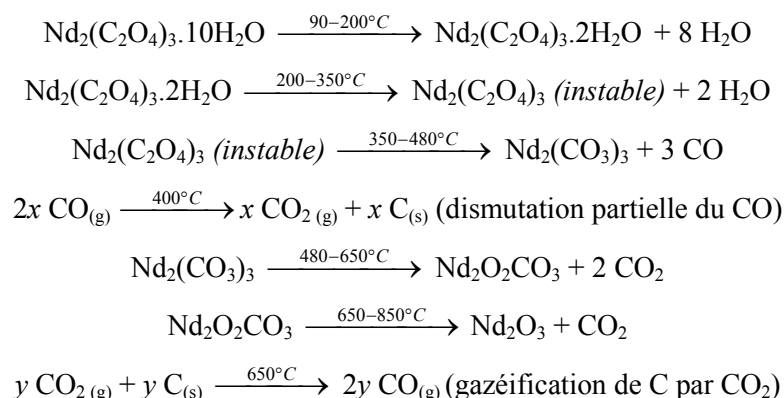


Figure 55 : DRX en température obtenue lors de la calcination de l'oxalate de néodyme sous atmosphère inerte d'azote

2.1.2.5.3. Proposition de mécanisme réactionnel

La compilation des résultats obtenus avec les différentes techniques d'analyse employées permet de proposer le mécanisme réactionnel suivant pour la calcination de l'oxalate de néodyme sous argon :



Le carbone élémentaire est formé dès le début de la phase de décomposition des groupements oxalate, par dismutation partielle du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone et carbone élémentaire. L'analyse des gaz émis au cours de la calcination met clairement en évidence l'inversion de l'équilibre de Boudouard au-delà de 650°C, puisque du CO est formé par médiamutation, entraînant la consommation de C élémentaire. Ce dernier reste néanmoins présent jusque dans le résidu oxyde obtenu après calcination à 1000°C. La teneur en carbone moyenne mesurée dans ces résidus oxyde est de l'ordre de 0,4 mole de C_{résiduel} par mole de Nd₂O₃ (cf. § 2.2.4).

2.1.2.3. Détermination des chaleurs de réaction associées à la décomposition thermique de l'oxalate de néodyme

L'intégration des pics d'ATD aux trois vitesses de chauffe utilisées permet d'accéder aux enthalpies de réaction associées à chaque étape élémentaire. Les valeurs expérimentales sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Atmosphère	Étape élémentaire	ΔH (kJ.mol ⁻¹)		
		2°C/min	5°C/min	10°C/min
Air	$Nd_2(C_2O_4)_3.8H_2O \longrightarrow Nd_2(C_2O_4)_3.2H_2O$	228,0 ± 3	230,3 ± 3	225,2 ± 3
	$Nd_2(C_2O_4)_3.2H_2O \longrightarrow Nd_2(C_2O_4)_3$	35,5 ± 2	34,6 ± 2	36,2 ± 2
	$Nd_2(C_2O_4)_3 \longrightarrow Nd_2(C_2O_4)_{5/2}(CO_3)_{1/2}$	-10,9 ± 1	-10,4 ± 1	-11,1 ± 1
	$Nd_2(C_2O_4)_{5/2}(CO_3)_{1/2} \longrightarrow Nd_2(CO_3)_3$	-16,2 ± 2	-18,2 ± 2	-15,8 ± 2
	$Nd_2(CO_3)_3 \longrightarrow Nd_2O_2CO_3$	-157,5 ± 3	-159,5 ± 3	-165,5 ± 3
	$Nd_2O_2CO_3 \longrightarrow Nd_2O_3$	32,6 ± 2	32,4 ± 2	32,1 ± 2
Argon	$Nd_2(C_2O_4)_3.8H_2O \longrightarrow Nd_2(C_2O_4)_3.2H_2O$	222,8 ± 4	226,9 ± 4	229,6 ± 4
	$Nd_2(C_2O_4)_3.2H_2O \longrightarrow Nd_2(C_2O_4)_3$	33,1 ± 2	34,1 ± 2	31,5 ± 2
	$Nd_2(C_2O_4)_3 \longrightarrow Nd_2(CO_3)_3$	52,3 ± 2	53,0 ± 2	54,0 ± 2
	$Nd_2(CO_3)_3 \longrightarrow Nd_2O_2CO_3$	/	5,5 ± 1	4,7 ± 1
	$Nd_2O_2CO_3 \longrightarrow Nd_2O_3$	/	14,9 ± 1	13,9 ± 1

Tableau XV – Chaleurs de réaction associées à la calcination de l'oxalate de néodyme sous air et sous argon

La dérive de la ligne de base aux fortes températures empêche de calculer les dernières valeurs d'enthalpie pour la calcination à 2°C/min. L'enthalpie correspondant à une étape élémentaire est presque constante quelle que soit la vitesse de calcination, aux incertitudes de mesure près.

2.1.2.4. Evolution de la teneur en carbone jusqu'à l'oxyde

Les teneurs en carbone résiduel des résidus oxydes obtenus en fin de calcination ont été mesurées par analyseur carbone-soufre.

Les résidus oxyde obtenus en fin de calcination sous air sont tous de couleur bleu clair, caractéristique de l'oxyde de néodyme. Leur teneur en carbone est inférieure à la limite de détection (*i.e.* 0,01% massique) quelle que soit la vitesse de chauffe utilisée.

Par contre, les résidus oxyde obtenus en fin de calcination sous argon sont toujours noirs, signe de la présence de carbone élémentaire résiduel. En plus des teneurs en carbone des résidus oxydes, celles des intermédiaires réactionnels ont également été mesurées. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-après.

Comme pour la calcination de l'oxalate de cérium sous argon, les teneurs en carbone mesurées sont en accord avec les conclusions tirées des courbes ATG. Tout d'abord, la décomposition des groupements oxalate fait suite à une première phase de déshydratation et commence au-delà de 350°C. Cette décomposition conduit à la formation d'un intermédiaire carbonaté ainsi que d'une quantité importante de carbone résiduel. Ce carbone élémentaire va ensuite être progressivement consommé par le CO₂ pour reformer du CO.

Là encore, il apparaît que la teneur en carbone élémentaire présent dans les résidus oxyde après calcination à 1000°C diminue légèrement lorsque la vitesse de calcination augmente. Par contre, un essai de calcination sur une quantité plus importante de précurseur oxalate (environ 2,0 g) a montré que la teneur en carbone dans le résidu oxyde ne semblait pas sensiblement affectée par le volume d'oxalate initial, contrairement au résultat obtenu pour l'oxalate de cérium.

2.1 Décomposition thermique des oxalates simples de lanthanide

Composé analysé	Teneur en carbone massique	Teneur massique attendue	Teneur molaire de carbone résiduel
$\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ à 20°C	10,0 %	10,1 %	/
$\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à 165°C	11,4 %	11,5 %	/
$\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ à 325°C	13,0 %	13,0%	/
$\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + \varepsilon \text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ à 395°C	12,6 %	13,0 %	/
$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{C}$ à 455°C	9,5 %	7,68 %	0,71
$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3 + \text{C}$ à 485°C	8,4 %	inexploitable	inexploitable
$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3 + \varepsilon \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{C}$ à 645°C	4,8 %	3,15 %	0,52
Nd_2O_3 à 850°C	1,5 %	0 %	0,42
Nd_2O_3 à 1000°C, 2°C/min	1,5 %	0 %	0,42
Nd_2O_3 à 1000°C, 10°C/min	1,5 %	0 %	0,42
Nd_2O_3 à 1000°C, 10°C/min, gros volume	1,5 %	0 %	0,42

Tableau XVI – Teneurs en carbone des intermédiaires de calcination de l'oxalate de néodyme sous argon

2.1.2.5. Calcul des paramètres cinétiques

2.1.2.5.1. Oxalate de néodyme sous air

Dans un premier temps, une analyse « sans modèle » est réalisée, mettant en évidence la dépendance de l'énergie d'activation E et du facteur pré-exponentiel A avec l'avancement de la réaction α lors de la calcination.

Les six étapes réactionnelles ne sont pas toutes clairement visibles sur la Figure 56. Néanmoins, les valeurs moyennes suivantes sont choisies :

- première étape ($0,05 \leq \alpha \leq 0,30$) : $E1 \approx 60$ kJ/mol et $\log(A1) \approx 4$ s-1 ;
- deuxième étape ($0,30 \leq \alpha \leq 0,40$) : $E2 \approx 80$ kJ/mol et $\log(A2) \approx 5$ s-1 ;
- troisième étape ($0,40 \leq \alpha \leq 0,45$) : $E3 \approx 400$ kJ/mol et $\log(A3) \approx 35$ s-1 ;
- quatrième étape ($0,45 \leq \alpha \leq 0,65$) : $E4 \approx 240$ kJ/mol et $\log(A4) \approx 17$ s-1 ;
- cinquième étape ($0,65 \leq \alpha \leq 0,90$) : $E5 \approx 380$ kJ/mol et $\log(A5) \approx 24$ s-1 ;
- sixième étape ($0,90 \leq \alpha \leq 0,950$) : $E6 \approx 340$ kJ/mol et $\log(A6) \approx 19$ s-1.

Comme précédemment, ces valeurs approximatives servent de paramètres de départ pour la régression non-linéaire qui permet de déterminer les modèles cinétiques correspondant à chaque étape élémentaire par fit des courbes ATG. Les résultats de la régression non-linéaire sont présentés Figure 57.

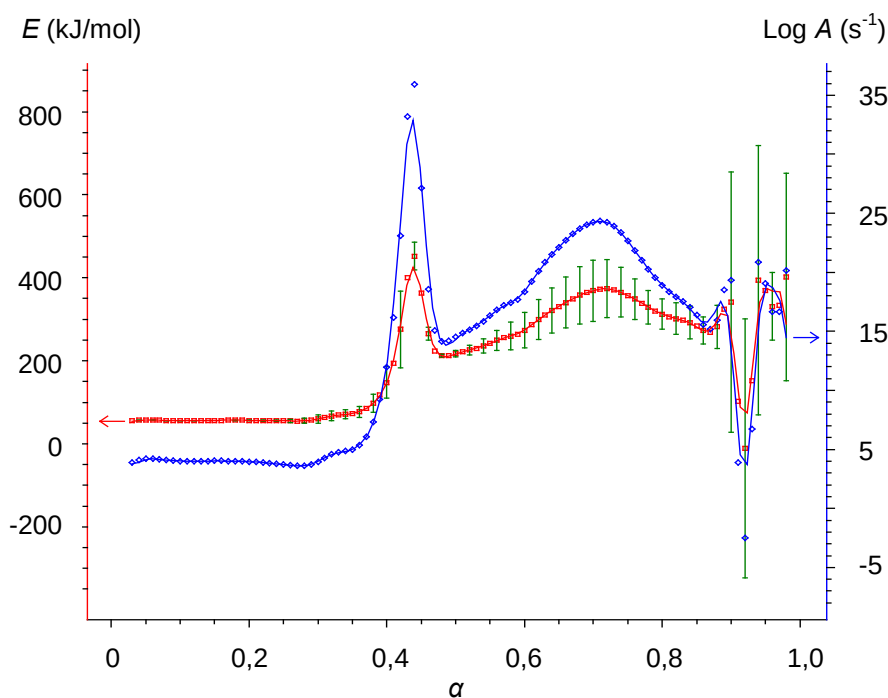


Figure 56 : Analyse d'Ozawa-Flynn-Wall – décomposition thermique de l'oxalate de néodyme sous air

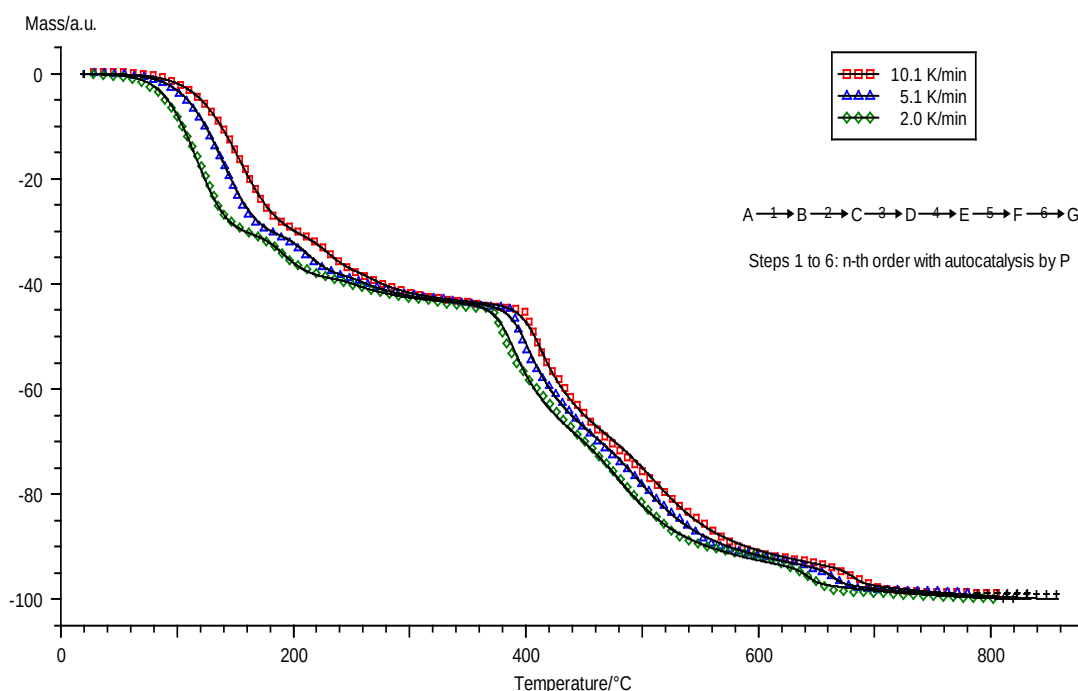


Figure 57 : Détermination des paramètres cinétiques associés à la calcination de l'oxalate de néodyme sous air par régression non-linéaire

La meilleure description des courbes ATG à partir des paramètres d'entrée (énergies d'activation et facteurs pré-exponentiels calculés par la méthode d'Ozawa-Flynn-Wall) est obtenue avec des modèles cinétiques de type $C_n P$ (réaction d'ordre n autocatalysée par le produit de la réaction). Pour rappel, l'équation du modèle cinétique $C_n P$ est : $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n (1 + K_{cat} \cdot \alpha)$, avec K_{cat} la constante d'autocatalyse par le produit de la réaction. Les paramètres cinétiques correspondant à chaque étape élémentaire, ajustés par régression non-linéaire, sont regroupés dans le tableau ci-après. Les résultats sont comparables aux quelques données disponibles dans la littérature (cf. **Chapitre 1**), là encore à l'exception de ceux de Nair [Nair1980] (cf. Tableau V) qui semblent fortement surestimés.

2.1 Décomposition thermique des oxalates simples de lanthanide

Étape élémentaire	Modèle cinétique $f(\alpha)$	Ordre n	$\log A$ (s^{-1})	E ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$\log K_{cat}$	Littérature E (Tableau IV)
$Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot 8H_2O \longrightarrow Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$	Cn B	1,2	5,2	59,3	- 4,0	50 – 57
$Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O \longrightarrow Nd_2(C_2O_4)_3$	Cn C	2,3	5,6	79,6	1,1	
$Nd_2(C_2O_4)_3 \longrightarrow Nd_2(C_2O_4)_{5/2}(CO_3)_{1/2}$	Cn D	2,0	38,2	407,1	- 4,0	247 – 279
$Nd_2(C_2O_4)_{5/2}(CO_3)_{1/2} \longrightarrow Nd_2(CO_3)_3$	Cn E	6,1	16,6	247,3	1,3	
$Nd_2(CO_3)_3 \longrightarrow Nd_2O_2CO_3$	Cn F	2,7	14,1	241,3	- 4,0	
$Nd_2O_2CO_3 \longrightarrow Nd_2O_3$	Cn G	1,1	12,2	286,1	2,0	

Tableau XVII – Paramètres cinétiques associées à la calcination de l'oxalate de néodyme sous air

2.1.2.5.2. Oxalate de néodyme sous argon

L'analyse « sans modèle » présentée Figure 58 montre là aussi la dépendance de l'énergie d'activation E et du facteur pré-exponentiel A avec l'avancement de la réaction α au cours de la calcination.

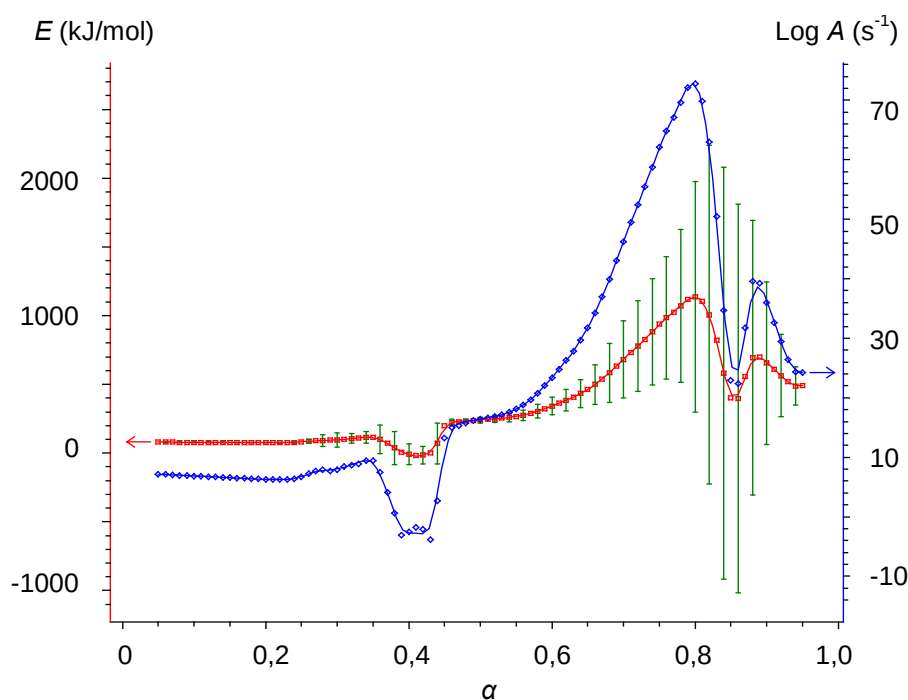


Figure 58 : Analyse d'Ozawa-Flynn-Wall – décomposition thermique de l'oxalate de néodyme sous air

Les cinq étapes réactionnelles ne sont pas facilement repérables sur le graphe précédent. Néanmoins, les valeurs moyennes suivantes sont choisies :

- première étape ($0,05 \leq \alpha \leq 0,25$) : $E_1 \approx 80$ kJ/mol et $\log(A_1) \approx 7$ s⁻¹ ;
- deuxième étape ($0,25 \leq \alpha \leq 0,45$) : $E_2 \approx 110$ kJ/mol et $\log(A_2) \approx 10$ s⁻¹ ;
- troisième étape ($0,45 \leq \alpha \leq 0,70$) : $E_3 \approx 450$ kJ/mol et $\log(A_3) \approx 30$ s⁻¹ ;
- quatrième étape ($0,70 \leq \alpha \leq 0,90$) : $E_4 \approx 700$ kJ/mol et $\log(A_4) \approx 40$ s⁻¹ ;
- cinquième étape ($0,90 \leq \alpha \leq 0,95$) : $E_5 \approx 500$ kJ/mol et $\log(A_5) \approx 24$ s⁻¹.

Les énergies d'activation et facteurs pré-exponentiels ainsi calculés sont utilisés comme valeurs d'entrée pour la régression non-linéaire permettant de déterminer les modèles cinétiques correspondant à chaque étape élémentaire par fit des courbes ATG. Les résultats de la régression non-linéaire sont présentés ci-dessous.

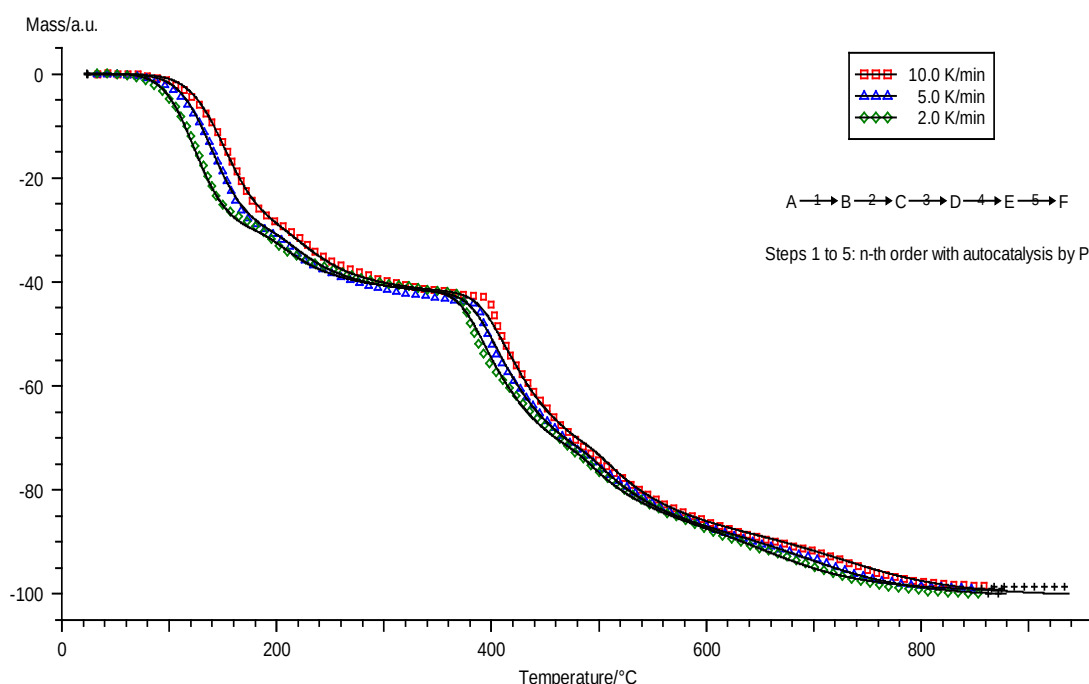


Figure 59 : Détermination des paramètres cinétiques associés à la calcination de l'oxalate de néodyme sous argon par régression non-linéaire

Comme sous air, la meilleure description des courbes ATG à partir des paramètres d'entrée (énergies d'activation et facteurs pré-exponentiels calculés par la méthode d'Ozawa-Flynn-Wall) est obtenue avec des modèles cinétiques de type de type $C_n P$.

Les paramètres cinétiques correspondant à chaque étape élémentaire, ajustés par régression non-linéaire, sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Étape élémentaire	Modèle cinétique $f(a)$	Ordre n	$\log A$ (s^{-1})	E ($kJ.mol^{-1}$)	$\log K_{cat}$	Littérature E (Tableau IV)
$Nd_2(C_2O_4)_3.8H_2O \longrightarrow Nd_2(C_2O_4)_3.2H_2O$	$C_n B$	2,0	7,3	76,3	- 4,0	89
$Nd_2(C_2O_4)_3.2H_2O \longrightarrow Nd_2(C_2O_4)_3$	$C_n C$	3,0	14,9	161,7	- 4,0	
$Nd_2(C_2O_4)_3 \longrightarrow Nd_2(CO_3)_3$	$C_n D$	6,0	22,9	323,3	- 4,0	/
$Nd_2(CO_3)_3 \longrightarrow Nd_2O_2CO_3$	$C_n E$	8,5	35,7	553,5	- 4,0	
$Nd_2O_2CO_3 \longrightarrow Nd_2O_3$	$C_n F$	1,8	5,5	153,4	- 4,0	

Tableau XVIII – Paramètres cinétiques associées à la calcination de l'oxalate de néodyme sous argon

Comme dans le cas de l'oxalate de cérium, les paramètres cinétiques calculés pour la calcination de l'oxalate de néodyme présentent des ordres n aberrants pour les étapes de décomposition des groupements oxalate, qui sont là encore accompagnées de la formation massive de carbone élémentaire par dismutation du CO, et ce tant sous argon que sous air.

2.1.2.6. Observations microscopiques

En complément des analyses cinétiques, des observations microscopiques ont été réalisées au MEB environnemental afin de mettre en évidence l'évolution de la morphologie de la poudre au cours de la décomposition thermique : les résultats obtenus pour la calcination de l'oxalate de cérium et de néodyme sous argon sont présentés Figures 60 et 61 respectivement.

Dans les deux cas, la morphologie de type bâtonnet des composés est conservée au cours de la calcination. Dès le début de la décomposition des groupements oxalate (vers 400°C), des fissures et des porosités ouvertes sont observées à la surface des cristallites, créées par les gaz s'échappant du cœur (bulk). Les oxydes présentent des faces rugueuses, dues à des porosités et fissurations accrues, voire peut-être au dépôt de carbone résiduel. Ces observations corroborent le fait que des interactions solide-gaz majeures interviennent lors du processus de calcination, mais comme celles-ci se superposent aux autres phénomènes, elles ne sont pas isolables sur les courbes de pertes de masse et empêchent donc de calculer des paramètres cinétiques ayant une signification physique réelle.

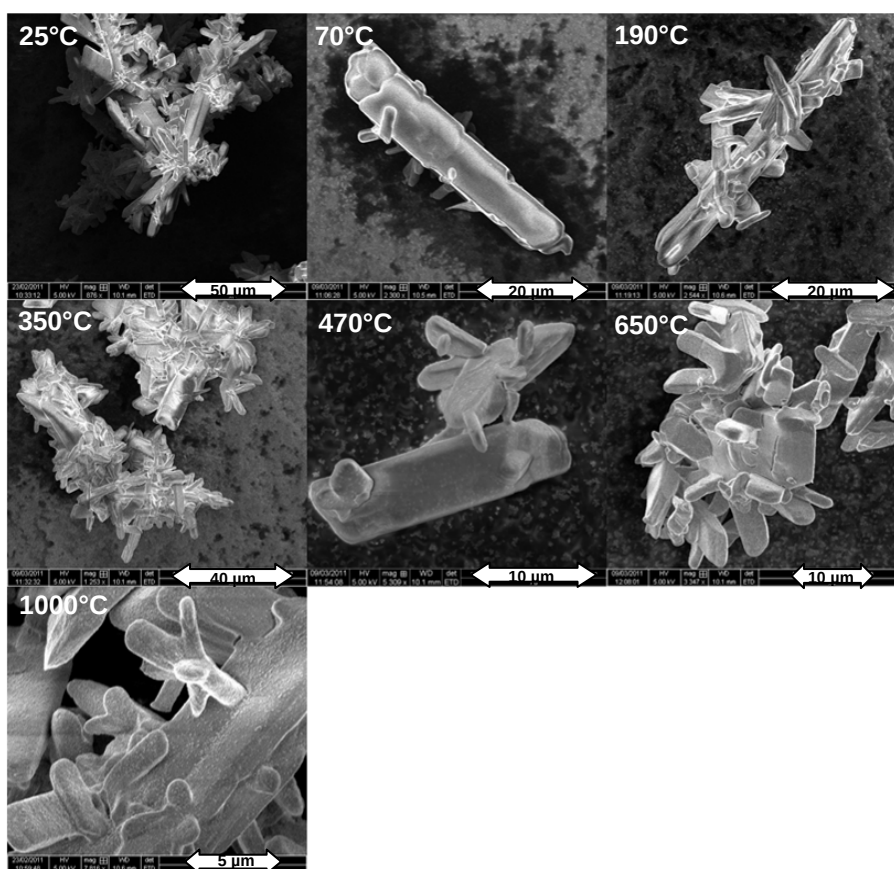


Figure 60 : Observations MEB de la décomposition thermique de l'oxalate de cérium sous argon

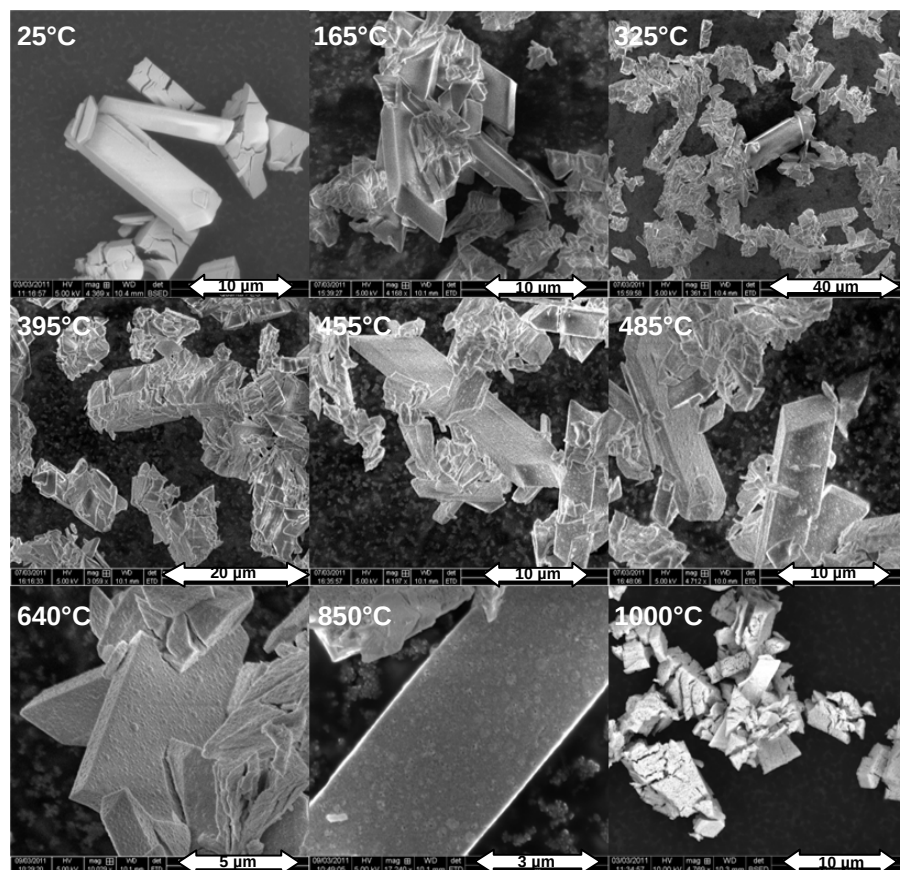


Figure 61 : Observations MEB de la décomposition thermique de l'oxalate de néodyme sous argon

2.2. Représentativité des simulants inactifs à base de lanthanide : comparaison avec la décomposition thermique de l'oxalate de plutonium (III)

2.2.1. Mécanismes de décomposition thermique de l'oxalate de plutonium (III)

Afin d'évaluer la représentativité du comportement thermique des oxalates de lanthanides étudiés par rapport à celui des actinides, les mécanismes de décomposition thermique précédemment déterminés ont été comparés avec ceux de l'oxalate de plutonium (III). Les données de la littérature étant assez disparates (cf. *Chapitre 1*, § 1.3.2.1), une étude de la décomposition thermique de l'oxalate de plutonium(III) sous atmosphère oxydante (air) et inerte (argon) a été entreprise. Les données expérimentales proviennent des travaux de thèse de N. Vigier [Vigier2007a], et n'avaient pas été interprétées alors. Elles sont donc reprises ici et analysées à la lumière des résultats obtenus sur les oxalates de Nd et Ce.

Concernant la préparation de l'oxalate de plutonium (III), le composé a été synthétisé et directement analysé afin d'éviter qu'il se dégrade par auto-radiolyse ou oxydation auto-induite. Afin de vérifier la stœchiométrie du composé synthétisé, il a été caractérisé par différentes techniques. Le spectre UV-visible du précipité (cf. Figure 62) présente les bandes d'absorption caractéristiques du plutonium trivalent, dans la région 500-700 nm, et le pic d'absorption principal du plutonium tétravalent (475 nm) est absent [Lee2007].

2.2 Représentativité des simulants inactifs à base de lanthanide : comparaison avec la décomposition thermique de l'oxalate de plutonium (III)

Les groupes fonctionnels du précipité ont été contrôlés par spectroscopie d'absorption IR. Les bandes caractéristiques d'un oxalate hydraté sont présentes (cf. Figure 63) : le signal large entre 2700 et 3600 cm^{-1} correspond aux molécules d'eau et les autres pics sont dus aux vibrations des groupements oxalate (1620, 1470, 1360, 1320, 920 et 800 cm^{-1}).

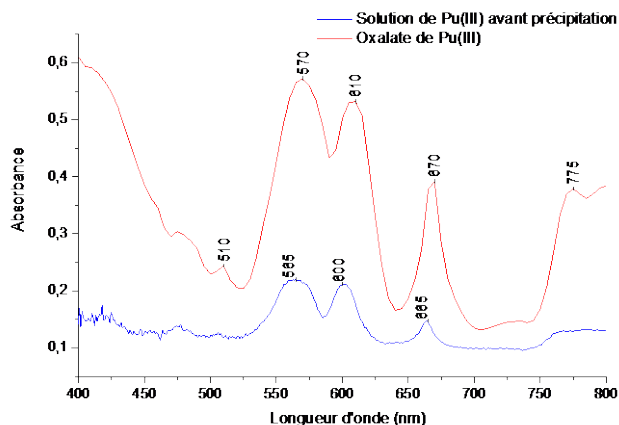


Figure 62 : Spectres UV-visible de Pu(III) en solution avant précipitation et du précipité $\text{Pu}^{\text{III}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

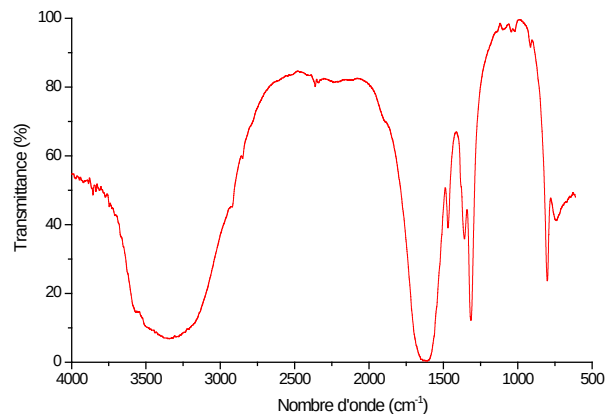


Figure 63 : Spectre IR-TF du précipité $\text{Pu}^{\text{III}}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

L'oxalate de plutonium synthétisé a ensuite été analysé par DRX, ainsi que le résidu obtenu après calcination à 700°C (Figure 64). Les diffractogrammes ainsi obtenus ont été comparés à la base de données JCPDS et identifiés comme étant respectivement l'oxalate de plutonium(III) décahydrate monoclinique (JCPDS 00-020-0842) et l'oxyde de plutonium(IV) cubique (JCPDS 00-041-1170).

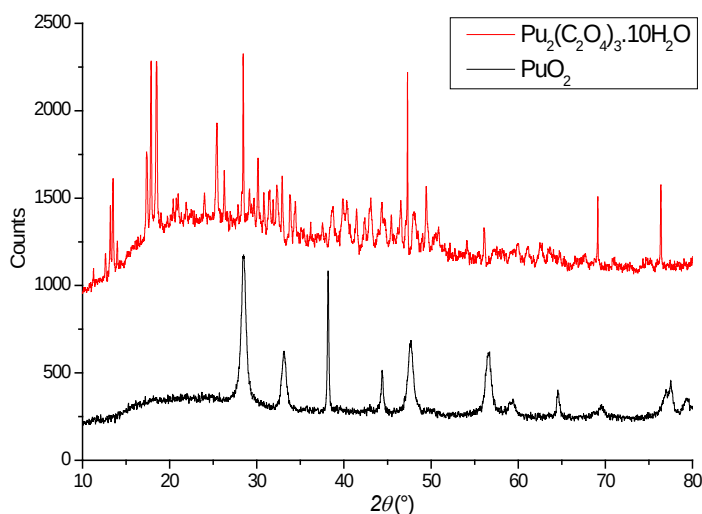


Figure 64 : Diffractogrammes DRX de $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ et le résidu oxyde obtenu après calcination à 700°C

Les Figures 65 et 66 présentent les courbes ATG-DSC obtenues lors de la calcination, sous air et sous argon respectivement, à 2°C/min du composé oxalate de Pu(III) fraîchement synthétisé. En normalisant les courbes ATG par rapport à l'oxyde, il apparaît que l'état d'hydratation de l'oxalate de départ n'est pas le même sous air et sous argon : ceci est dû au vide poussé qui a été réalisé préalablement à la calcination sous argon afin d'éliminer toutes traces d'air de la thermobalance.

Les pics de la courbe de DTG (dérivée première de l'ATG) définissent les étapes consécutives du mécanisme de décomposition thermique. Ainsi, il apparaît que la décomposition de l'oxalate de plutonium(III) comporte quatre étapes sous argon et cinq sous air. Les étapes de déshydratation sont

endothermiques quelle que soit l'atmosphère et la décomposition des groupements oxalate est fortement exothermique sous air alors qu'elle est endothermique sous argon.

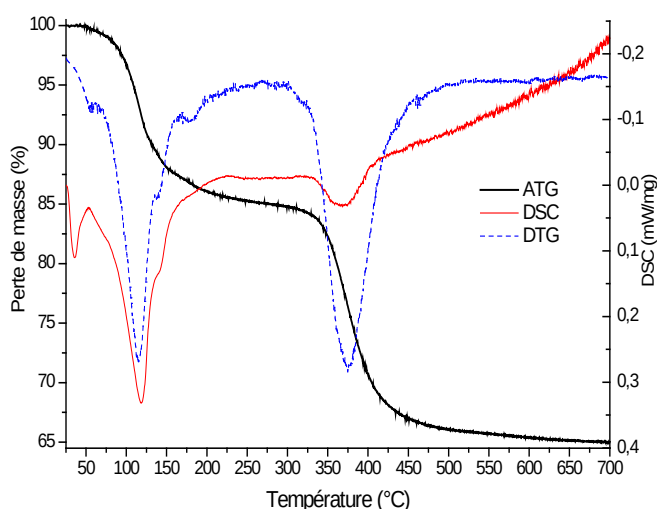


Figure 65 : Décomposition thermique de l'oxalate de plutonium(III) sous flux d'argon

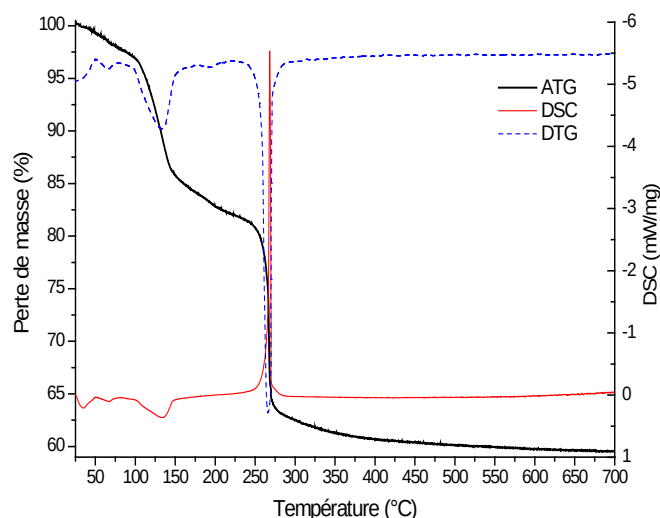


Figure 66 : Décomposition thermique de l'oxalate de plutonium(III) sous air statique

Les Tableaux XIX et XX comparent les pertes de masse expérimentales et théoriques correspondant aux calcinations de l'oxalate de plutonium(III) sous air et sous argon respectivement.

Étape élémentaire	Intervalle de température (°C)	Perte de masse théorique (%)	Perte de masse expérimentale (%)
$\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	30 – 80	2,0	2,1
$\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	80 – 140	11,8	11,9
$\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	140 – 180	1,9	2,1
$\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	180 – 225	2,0	2,1
$\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \rightarrow 2 \text{PuO}_2$	225 – 400	22,1	22,3

Tableau XIX – Comparaison des pertes de masse théoriques et expérimentales pour la calcination de l'oxalate de plutonium(III) sous air à 2°C/min

Étape élémentaire	Intervalle de température (°C)	Perte de masse théorique (%)	Perte de masse expérimentale (%)
$\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50 – 135	10,4	10,2
$\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	135 – 160	2,1	2,2
$\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	160 – 275	2,1	2,5
$\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \rightarrow 2 \text{PuO}_2$	275 – 700	23,0	20,1

Tableau XX – Comparaison des pertes de masse théoriques et expérimentales pour la calcination de l'oxalate de plutonium(III) sous argon à 2°C/min

Les pertes de masse théoriques et expérimentales sont en bon accord. Même sans vide préalable, il apparaît que l'oxalate initial s'est déshydraté et a perdu une molécule d'eau : la première perte de masse sous air correspond donc à la perte d'une seule molécule d'eau. Sous argon, l'oxalate initial a perdu 3 molécules d'eau avant le début de la calcination. De plus, la décomposition des groupements oxalate

2.2 Représentativité des simulants inactifs à base de lanthanide : comparaison avec la décomposition thermique de l'oxalate de plutonium (III)

conduit à la formation de carbone résiduel, diminuant ainsi la perte de masse correspondante mesurée [Sali2005].

En superposant les courbes ATG de décomposition de l'oxalate de plutonium sous air et sous argon (Figure 67), on constate que l'écart entre les pertes de masse à 700°C est de 2,5% : ceci est attribuable à la présence de carbone élémentaire dans le composé calciné sous argon, voire à des traces d'oxalate résiduel puisque la décomposition n'est pas complète à cette température.

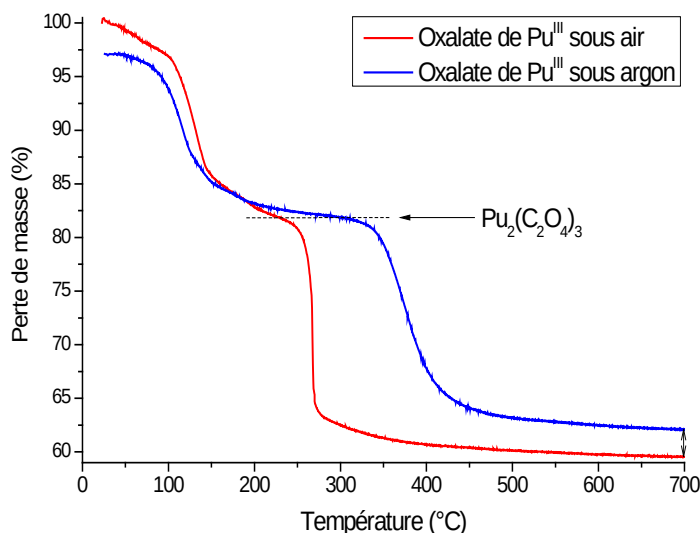
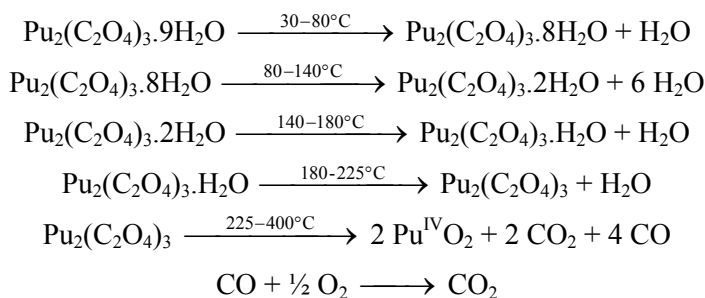


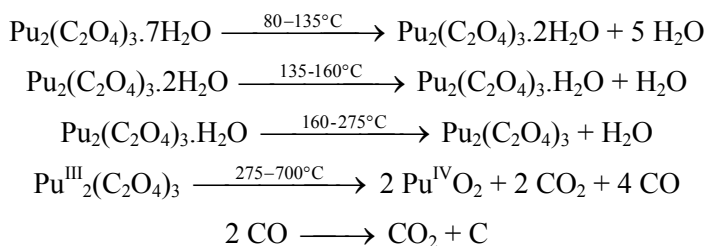
Figure 67 : Comparaison entre la décomposition thermique de l'oxalate de plutonium(III) sous air et sous argon

Sur la base des différents résultats obtenus, les mécanismes de décomposition thermique de l'oxalate de plutonium(III) sous air (i) et sous argon (ii) suivants sont proposés :

(i) sous air:



(ii) sous argon:



Le mécanisme de décomposition sous air est cohérent avec ceux proposés par Subramanian [Subramanian1969] et Sali [Sali2005], puisque tous deux considèrent que l'oxalate déshydraté est obtenu avant la phase de décomposition des groupements oxalate, contrairement à Rao [Rao G.S.1963] et

Kozlova [Kozlova1984b] qui ont proposé un intermédiaire monohydraté à la place. Le mécanisme de décomposition sous argon est quant à lui en accord avec celui proposé par Rao [Rao G.S.1963].

Les enthalpies réactionnelles correspondant à chaque étape de la décomposition thermique de l'oxalate de plutonium sous air et sous argon ont été calculées. Les résultats sont présentés dans le Tableau XXI.

Atmosphère	Étape réactionnelle	ΔH (kJ/mol)	Littérature ΔH (Tableau III)
Argon	$\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	368,5	/
	$\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \rightarrow 2 \text{PuO}_2$	79,8	
	$\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	22,6	180
Air	$\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	301,0	
	$\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \rightarrow 2 \text{PuO}_2$	-454,0	

Tableau XXI – Chaleurs de réaction associées à la calcination de l'oxalate de plutonium sous air et sous argon

2.2.2. Comparaison entre décomposition thermique des oxalates de lanthanide(III) et de plutonium(III)

Les oxalates de néodyme(III), de cérium(III) et de plutonium(III) sont isomorphes, mais cela n'implique pas nécessairement que leur décomposition thermique suive le même chemin réactionnel. Néanmoins, un parallèle peut être fait entre leurs mécanismes de décomposition, et notamment entre ceux des oxalates de plutonium et de cérium.

Le nombre d'étapes de déshydratation, toujours endothermique, semble dépendre du cation métallique : une seule étape pour l'oxalate de cérium, deux pour le néodyme et quatre pour le plutonium. Il est néanmoins possible que ces différences soient attribuables à la microstructure du précipité : les conditions de synthèse étant différentes, elles ont pu conduire à des cristallinités différentes. Les étapes de déshydratation ne sont cependant pas influencées par l'atmosphère.

La décomposition des groupements oxalate est quant à elle influencée autant par la nature du cation métallique que par l'atmosphère imposée au cours de la calcination. L'oxalate de plutonium se décompose en oxyde en une seule étape quelle que soit l'atmosphère, l'oxalate de cérium se décompose en une étape sous air mais en deux étapes sous argon, conduisant à l'apparition d'un intermédiaire dioxycarbonate, et la conversion de l'oxalate de néodyme en oxyde conduit toujours à la formation de plusieurs intermédiaires carbonatés.

De plus, la décomposition thermique des oxalates de cérium et de plutonium sous air est fortement exothermique. Dans ces deux composés, le cation métallique s'oxyde lors de la dernière étape réactionnelle (à l'état trivalent dans l'oxalate et tétravalent dans l'oxyde). La formation de l'oxyde est ainsi accélérée sous atmosphère oxydante et est complète en-dessous de 450°C. Par contre, l'absence de propriétés redox pour l'oxalate de néodyme empêche la décomposition d'être accélérée sous air par rapport à celle sous argon.

Les superpositions des courbes ATG correspondant à la calcination des oxalates de cérium, néodyme et plutonium sous air et sous argon sont présentées Figures 68 et 69 respectivement, illustrant l'importance des propriétés redox du cation métallique sur les mécanismes de décomposition thermique. Sous air, la décomposition thermique des oxalates de cérium et plutonium est similaire : après la déshydratation, les oxalates se décomposent en une étape, accélérée par l'oxydation du cation métallique. L'oxyde de plutonium est formé à plus basse température que l'oxyde de cérium, démontrant que Pu^{3+} est plus facilement oxydé que Ce^{3+} . Sous argon, le cérium trivalent est stabilisé à plus haute température que

2.2 Représentativité des simulants inactifs à base de lanthanide : comparaison avec la décomposition thermique de l'oxalate de plutonium (III)

le plutonium trivalent, permettant l'apparition d'un intermédiaire carbonaté trivalent pour le cérium mais pas pour le plutonium.

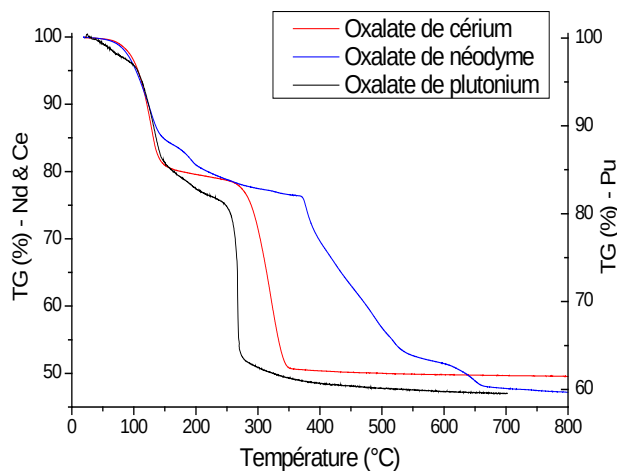


Figure 68 : Comparaison entre la décomposition thermique des oxalates de néodyme, cérium et plutonium sous air à 2°C/min

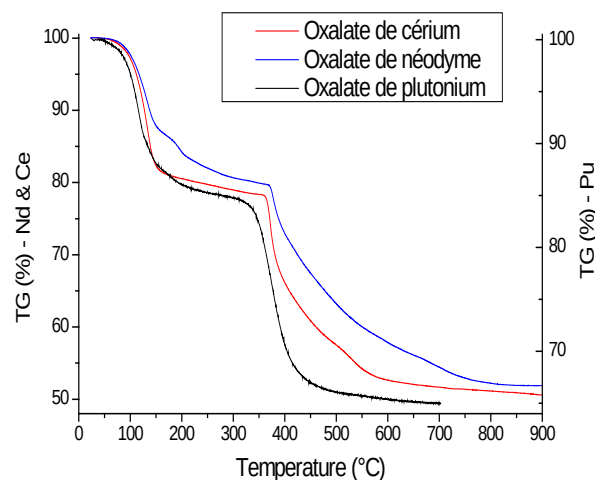


Figure 69 : Comparaison entre la décomposition thermique des oxalates de néodyme, cérium et plutonium sous argon à 2°C/min

Le couplage de différentes techniques analytiques – analyses thermiques par ATG-ATD/DSC, analyse des gaz en ligne par IRTF ou SM, caractérisations des intermédiaires par IR, UV-vis, DRX et analyse carbone – a permis de déterminer et de comparer les mécanismes de décomposition thermique des oxalates de néodyme, de cérium et de plutonium trivalents, sous atmosphère inerte (argon) et oxydante (air). Ces résultats ont de plus fait l'objet d'une publication [De Almeida Lucie2012b]. Bien que ces trois composés soient isomorphes, leur comportement en température diffère.

La phase de déshydratation, toujours endothermique, se déroule en une étape pour l'oxalate de cérium, deux pour l'oxalate de néodyme et quatre pour l'oxalate de plutonium. Par contre, elle n'est pas influencée par l'atmosphère de calcination.

La phase de décomposition des groupements oxalate, endothermique sous argon peut apparaître exothermique sous air par superposition avec des phénomènes d'oxydation des gaz émis au cours de la réaction. Quelle que soit l'atmosphère, l'oxalate de plutonium est converti en oxyde en une seule étape. Par contre, l'oxalate de cérium se décompose en une étape sous air mais en deux sous argon, entraînant l'apparition d'une intermédiaire carbonaté. Enfin, l'oxalate de néodyme se décompose en oxyde en plusieurs étapes élémentaires quelle que soit l'atmosphère, et plusieurs intermédiaires carbonatés se forment.

L'influence des propriétés redox du cation métallique se distingue lors de la phase de décomposition des groupements oxalate : celle-ci est plus lente pour l'oxalate de néodyme, qui reste trivalent, que pour l'oxalate de cérium, qui est accélérée par l'oxydation du cation métallique, passant du degré d'oxydation +III au degré d'oxydation +IV au cours de la dernière étape réactionnelle. La décomposition de l'oxalate de plutonium en oxyde, impliquant également une oxydation III→IV, est elle-même plus rapide que celle de l'oxalate de cérium, à tel point que les groupements carbonate ne sont pas formés, même sous argon. Cette transition apparaît fortement exothermique sous air et se fait à une température plus basse que sous argon.

Lors de la décomposition des groupements oxalate, du CO et du CO₂ sont dégagés. Sous air, CO est généralement oxydé en CO₂ par l'oxygène de l'air, mais sous argon des interactions entre espèces carbonées interviennent, à travers l'équilibre de Boudouard. Ainsi, dans un premier temps, CO thermodynamiquement instable va se dismuter partiellement et former du carbone élémentaire.

Puis au-delà d'une certaine température, la réaction s'inverse et le carbone élémentaire est gazéifié par CO₂, quand celui-ci est émis ou présent dans la poudre (sorption), reformant du CO. La vitesse de chauffe, le flux de gaz de balayage et le volume de poudre ont ainsi un impact sur la quantité de carbone résiduel au sein de l'oxyde.

Les enthalpies correspondant à chaque étape élémentaire des différents mécanismes de calcination sous air et sous argon ont été calculées. Les paramètres cinétiques apparents (*i.e.* énergie d'activation, facteur pré-exponentiel et équation du modèle cinétique) ont été déterminés sous air et sous argon. Dans les deux cas, ils permettent d'obtenir une simulation correcte des analyses thermogravimétriques aux trois vitesses de calcination employées (coefficient de corrélation supérieur à 0,9998). Cependant, les paramètres calculés sont des grandeurs apparentes, reflétant la contribution des différents phénomènes qui se superposent lors d'une étape réactionnelle : certaines étapes sont ainsi décrites par des cinétiques d'ordre supérieur à 3, ce qui n'a pas de signification physique. Ceci est imputable aux interactions gaz-gaz et gaz-solide qui sont mises en jeu lors de la phase de décomposition des groupements oxalate (équilibre de Boudouard), qui s'accompagne de la formation ou de la gazéification de quantités conséquentes de carbone élémentaire, phase solide concomitante au système étudié. Néanmoins, plus macroscopiquement, les paramètres obtenus sont généralement en bon accord avec ceux précédemment publiés dans la littérature.

Malgré des spécificités propres à chaque composé, les comportements thermiques des oxalates de cérium et de plutonium restent comparables et l'oxalate de cérium apparaît comme un simulant acceptable du plutonium en première approche pour une modélisation ultérieure du procédé de calcination.

2.3. Décomposition thermique des oxalates de lanthanide et d'hydrazine

Afin d'étudier l'influence de la présence de cations hydrazinium au sein de la structure cristallographique sur les mécanismes de décomposition thermique et sur la nature des gaz émis au cours de la calcination, des analogues inactifs de l'oxalate mixte uranium-plutonium ont été synthétisés.

Les composés ainsi obtenus, *i.e.* (N₂H₅)Ln(C₂O₄)₂.2H₂O avec Ln = Nd (**Nd-HyOx**), Ce (**Ce-HyOx**) et le composé mixte Ce_{0,5}Nd_{0,5} (**CeNd-HyOx**), sont isostructuraux. La structure originale obtenue pour ces composés est différente de celle de l'oxalate mixte uranium-plutonium, propre aux actinides de degré d'oxydation (IV). Une distinction majeure est qu'elle contient un cation hydrazinium lié en sphère interne à un lanthanide, ce qui induit une réactivité exacerbée entre l'azote et le métal. Ces composés présentent néanmoins l'intérêt de cerner une grande variété possible de réactions gaz/solide ou gaz/gaz impliquant ces groupements azotés.

Le protocole de synthèse en bombe hydrothermale, la caractérisation des précipités obtenus, la résolution structurale par DRX monocristal ainsi que l'étude thermique complète de ces composés a ainsi fait l'objet d'une publication commune avec l'équipe de F. Abraham de l'UCCS de Lille [De Almeida L.2012a].

Le comportement thermique présenté par ces analogues étant assez singulier du fait de la présence d'hydrazine coordonnée et différant fortement de celui observé pour les oxalates mixtes d'actinides, celui-ci n'est donc pas développé extensivement ici. Néanmoins, les principaux enseignements sont présentés dans la suite, aussi bien sur la nature des gaz émis au cours de la calcination, sous atmosphère inerte et oxydante, que sur l'importance des interactions gaz-gaz et solide-gaz qui orientent les mécanismes de décomposition thermique.

2.3.1. Caractérisation des oxalates lanthanide-hydrazine

La synthèse d'une nouvelle famille de composés oxalate de lanthanide et d'hydrazine, de formule $N_2H_5[Ln_2(C_2O_4)_4(N_2H_5)].4H_2O$ avec $Ln = Ce$ et/ou Nd , a été réalisée par voie hydrothermale douce. Les diagrammes de diffraction X des poudres traduisent que les pôles purs ainsi que le composé mixte $Ce_{0,5}Nd_{0,5}$ sont isostructuraux, et que les paramètres de maille affinés diminuent des composés Ce au Nd , en accord avec les rayons ioniques des cations pour un nombre de coordination de 9.

La structure originale de ces composés est présentée Figure 70. Elle contient deux sites cristallographiquement indépendants pour le lanthanide, trois groupements oxalate indépendants ainsi que deux ions hydrazinium indépendants. Deux polyèdres distincts sont formés, LnO_9 et LnO_8N , pour lesquels l'atome d'oxygène d'un oxalate monodentate dans le premier est remplacé par un atome d'azote d'un ion hydrazinium coordiné dans le second. Ces polyèdres sont connectés par des groupements oxalate en μ_2 et μ_3 pour former un réseau anionique lanthanide-oxalate en trois dimensions. Un cation hydrazinium compensateur de charge, non-coordonné, occupe avec des molécules d'eau les tunnels de la structure.

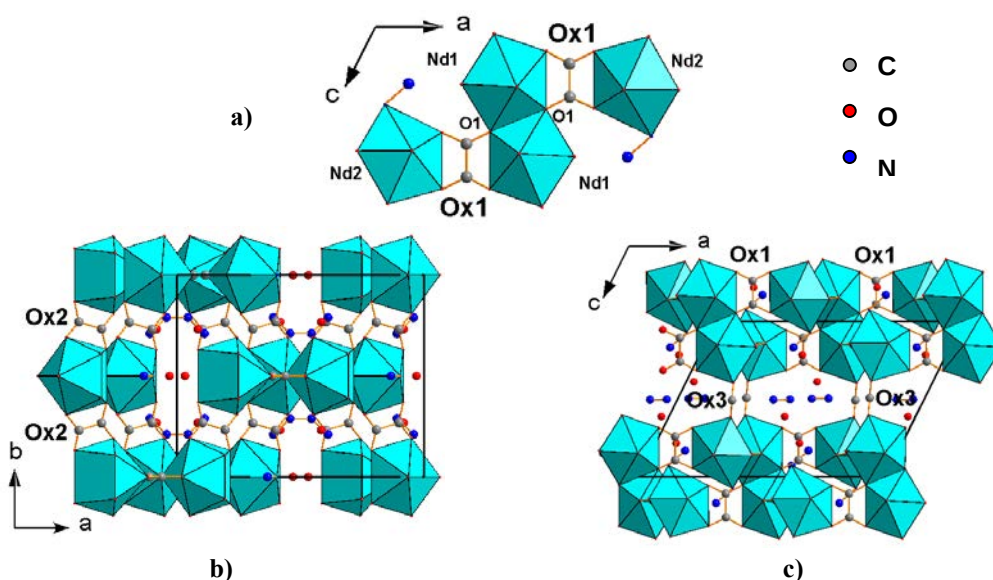


Figure 70 : L'unité tétramérique centrosymétrique $Nd_{12}Nd_{22}(N_2H_5)_2(Ox1)_2$ dans $N_2H_5[Nd_2(C_2O_4)_4(N_2H_5)].3H_2O$ (a) connectée via Ox2 pour former des couches parallèles au plan (0 0 1) (b) et finalement via Ox3 (c) pour former un réseau anionique néodyme-oxalate $[Nd_2(C_2O_4)_4(N_2H_5)]^-$

Les spectres d'absorption IR des poudres obtenues sont en accord avec la présence de deux types de groupements hydrazinium dans les trois composés (Figure 71). Les bandes situées à 2650, 1100 et 1085 cm^{-1} , correspondant aux vibrations du groupement NH_3^+ , confirment la présence de cations $N_2H_5^+$ dans la structure, tandis que les bandes situées à 1005 et 965 cm^{-1} , correspondant au mode de vibration ν_{N-N} des ions $N_2H_5^+$ coordonnés et non-coordonnés, respectivement, corroborent l'existence d'hydrazine liée et non liée au sein d'une même structure.

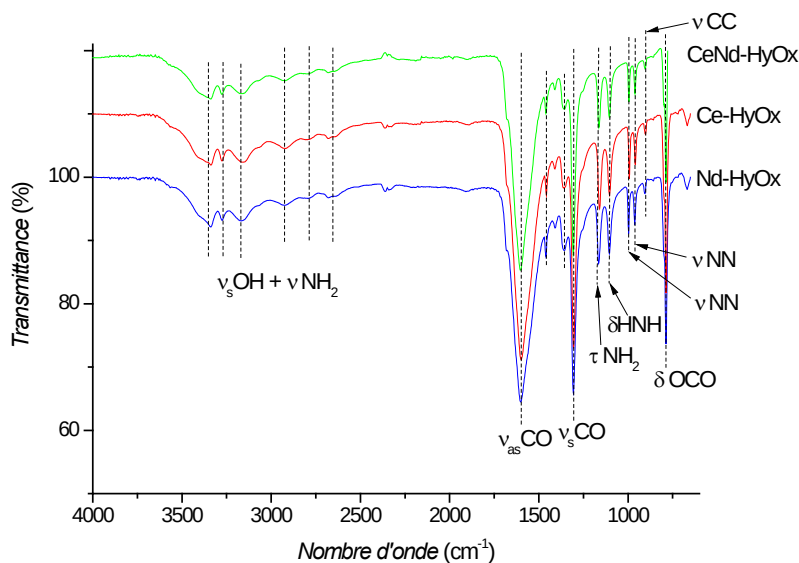


Figure 71 : Spectres IR des trois composés $N_2H_5[Ln_2(C_2O_4)_4(N_2H_5)].4H_2O$ (ordonnées décalées)

2.3.2. Calcination sous air des oxalates lanthanide-hydrazine

Les analyses thermiques (ATG-ATD) couplées à l'analyse des gaz en ligne par MS ou IR-TF montrent que les comportements thermiques sous air des trois composés sont assez différents (Figure 73). Néanmoins, le premier endotherme observé sur les courbes d'ATD entre 100 et 200°C correspond toujours à la déshydratation des composés, accompagnée de la perte de quatre molécules d'eau.

En parallèle à la déshydratation, l'évolution des bandes IR démontre une modification du rôle de l'hydrazine (Figure 74). Entre 25 et 200°C, les bandes dues à OH et NH_2 (à 3340, 3275, 3155, 2915, 2680 and 1160 cm^{-1}) diminuent tandis que celles à 1100 et 960 cm^{-1} s'élargissent. De plus, la bande $\nu N-N$ à 1005 cm^{-1} disparaît, indiquant l'absence à 200°C d'ion hydrazinium coordonné (voir évolution Figure 72). Cela implique qu'après déshydratation, les groupements hydrazinium deviennent équivalents. Ensuite apparaît une bande à 1420 cm^{-1} , caractéristique des groupements NH_4 , indiquant la conversion des ions hydrazinium en ammonium.

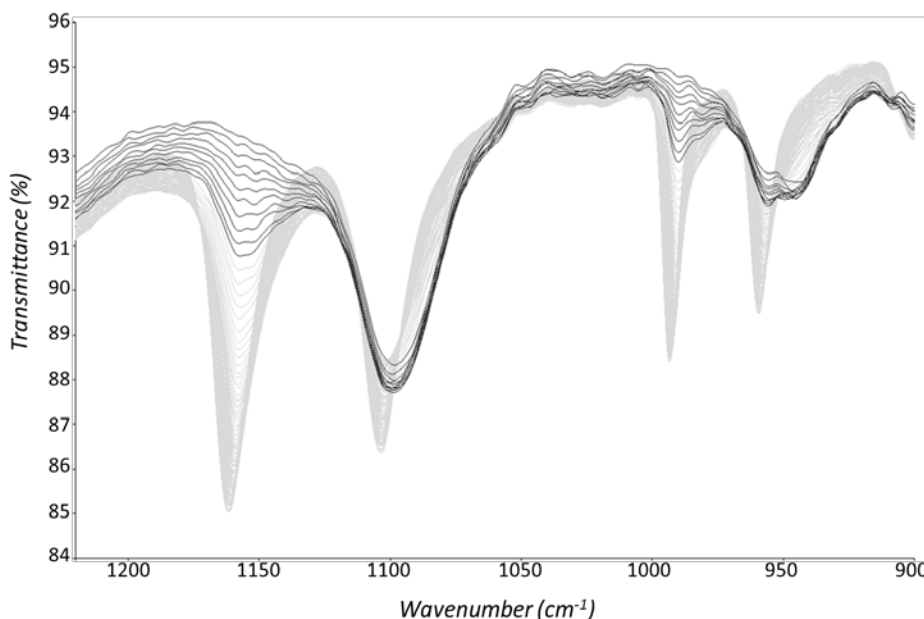


Figure 72 : Spectres IR en température de $N_2H_5[Ce_2(C_2O_4)_4(N_2H_5)].4H_2O$ obtenus en chauffant à 10°C/min de 20°C (courbe grise basse) à 210°C (courbe noire haute)

2.3 Décomposition thermique des oxalates de lanthanide et d'hydrazine

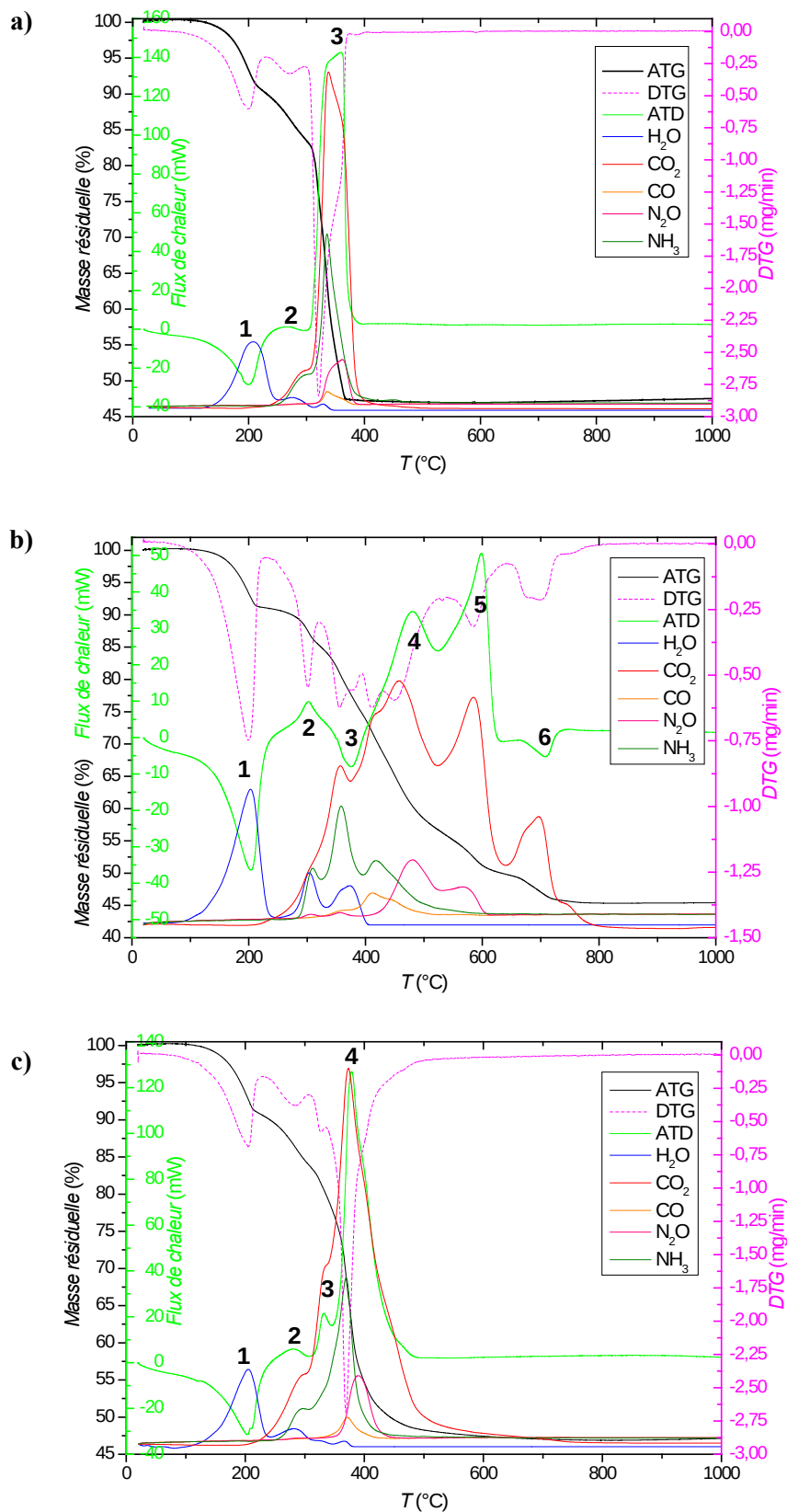


Figure 73 : Décomposition thermique de $N_2H_5[Ln_2(C_2O_4)_4(N_2H_5)].4H_2O$, Ln = a) Ce, b) Nd et c) CeNd, à $10^\circ C/min$ sous flux d'air (250 mL/min) – ATG, ATD et analyse des gaz par FT-IR

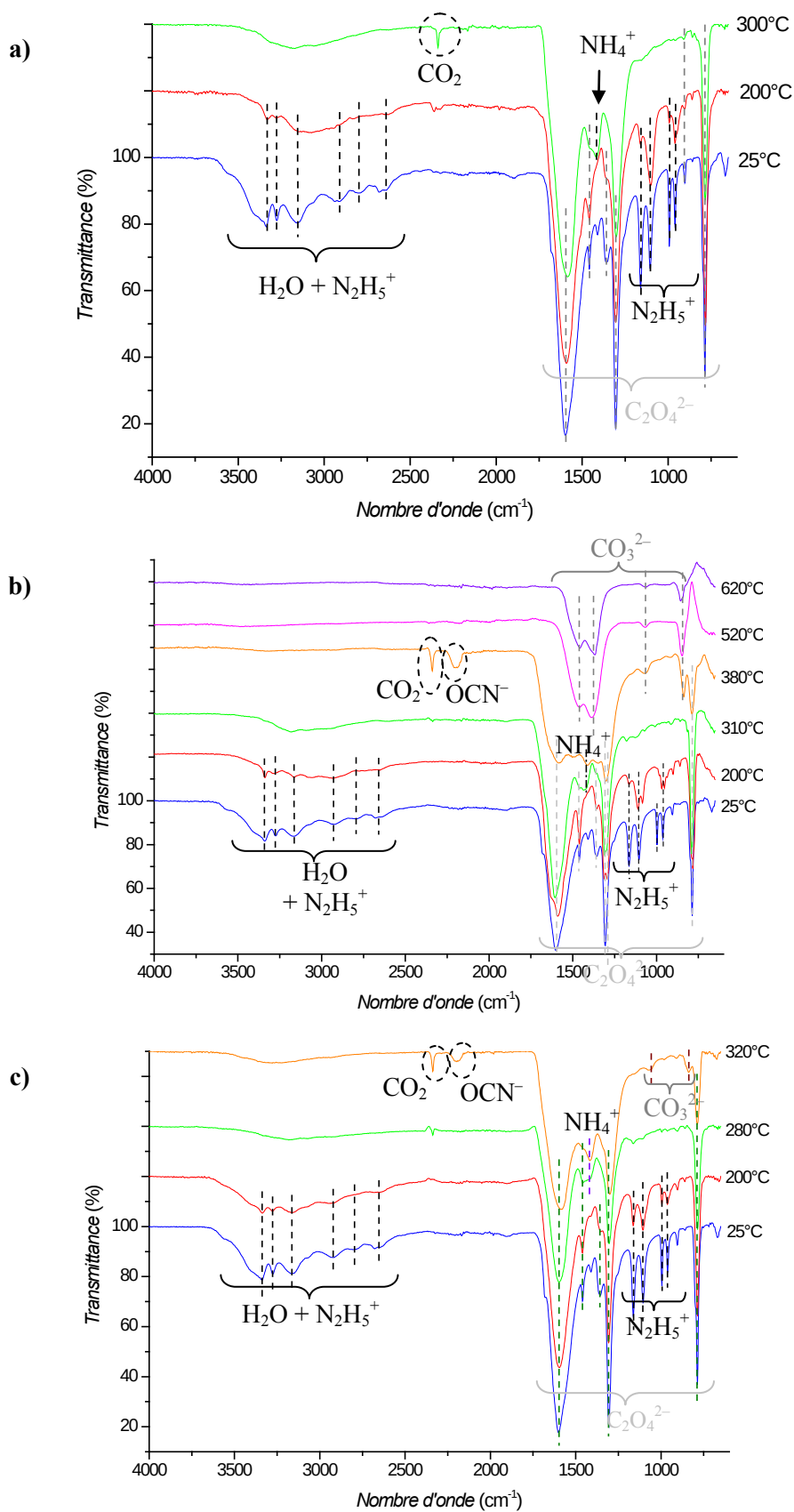


Figure 74 : Spectres IR des intermédiaires de décomposition thermique sous air des trois composés $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{N}_2\text{H}_5)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln} = \text{a) Ce}$, b) Nd et c) CeNd

2.3 Décomposition thermique des oxalates de lanthanide et d'hydrazine

Du fait des propriétés redox du cérium, qui passe au degré +IV dans l'oxyde, le comportement des composés anhydres de Ce et Nd au-delà de 200°C sont très différents. Pour Ce-HyOx, un fort exotherme centré vers 340°C conduit à la formation accélérée de l'oxyde final CeO₂ dès 380°C. Pour Nd-HyOx, après plusieurs étapes de décomposition conduisant à l'apparition d'intermédiaires carbonatés, l'oxyde final Nd₂O₃ est obtenu après 750°C. Quant au composé mixte CeNd-HyOx, son comportement thermique est assez similaire à celui du pôle pur Ce-HyOx, indiquant que la force motrice de la décomposition est l'oxydation du cérium ; l'oxyde final obtenu vers 600°C correspond à une solution solide Ce_{0,5}Nd_{0,5}O_{1,75} (Figure 75).

Les principaux gaz émis au cours de la décomposition thermique des trois composés sous air sont : H₂O, CO₂, CO, NH₃, N₂O et N₂ qui n'est pas détecté en IR-TF. Les petites quantités d'eau émises au-delà de 200°C, *i.e.* durant la phase de décomposition des groupements oxalate, ainsi que la formation de N₂O peuvent provenir d'une réaction partielle entre l'ammoniac et l'oxygène : $NH_3 + \frac{3}{4}O_2 \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2O$

ou $NH_3 + O_2 \rightarrow \frac{1}{2}N_2O + \frac{3}{2}H_2O$.

Dès le début de la décomposition thermique des groupements oxalate, vers 300°C, un signal à 2340 cm⁻¹ apparaît pour les trois composés, correspondant à la présence de CO₂ sorbé au sein de la poudre. De plus, la formation transitoire d'intermédiaires carbonatés, vers 310-380°C, pour les composés contenant du Nd entraîne l'apparition d'une bande à 2200 cm⁻¹, caractéristique de groupements OCN⁻. L'apparition de ce signal a en effet été précédemment rapportée dans la littérature lors de la pyrolyse de nombreux réactifs solides communs [Bernitt1965; Freeberg1967; Hartman1967] et est dû à la réaction entre les ions ammonium (ou l'ammoniac piégé) et les ions carbonate (ou le dioxyde de carbone piégé) présents en petites quantités dans la phase solide.

La figure suivante présente les diagrammes DRX des résidus oxyde obtenus en fin de calcination sous air.

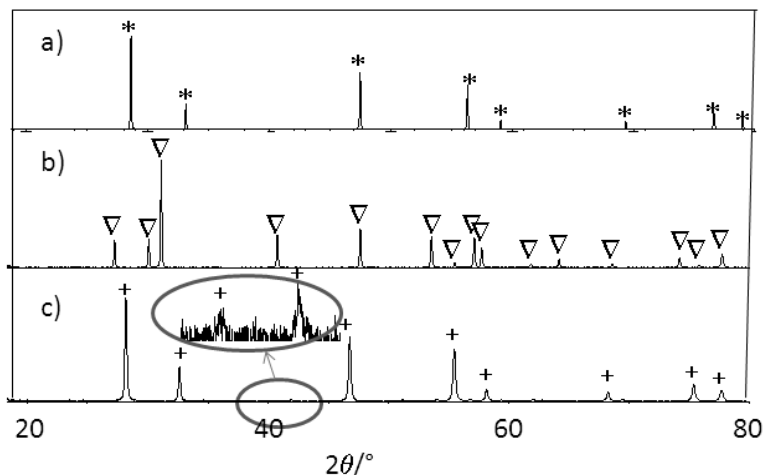


Figure 75 : Diagrammes DRX des résidus de calcination sous air à 1000°C de Ce-HyOx, Nd-HyOx et CeNd-HyOx montrant la formation de : a) CeO₂ cubique (*, JCPDS 04-013-4861), b) Nd₂O₃ hexagonal (▽, JCPDS 04-015-4998) et c) la solution solide Ce_{0,5}Nd_{0,5}O_{1,75} cubique (+, JCPDS 04-013-6624)

2.3.3. Calcination sous argon des oxalates lanthanide-hydrazine

Afin de déterminer l'influence de l'atmosphère sur le comportement thermique des trois composés et la nature des gaz émis au cours de la calcination, la décomposition thermique des oxalates de lanthanides et d'hydrazine a également été étudiée sous atmosphère inerte d'argon. Il apparaît que les trois composés présentent un comportement similaire, l'étape finale étant atteinte vers 800°C quel que soit le lanthanide (Figure 76).

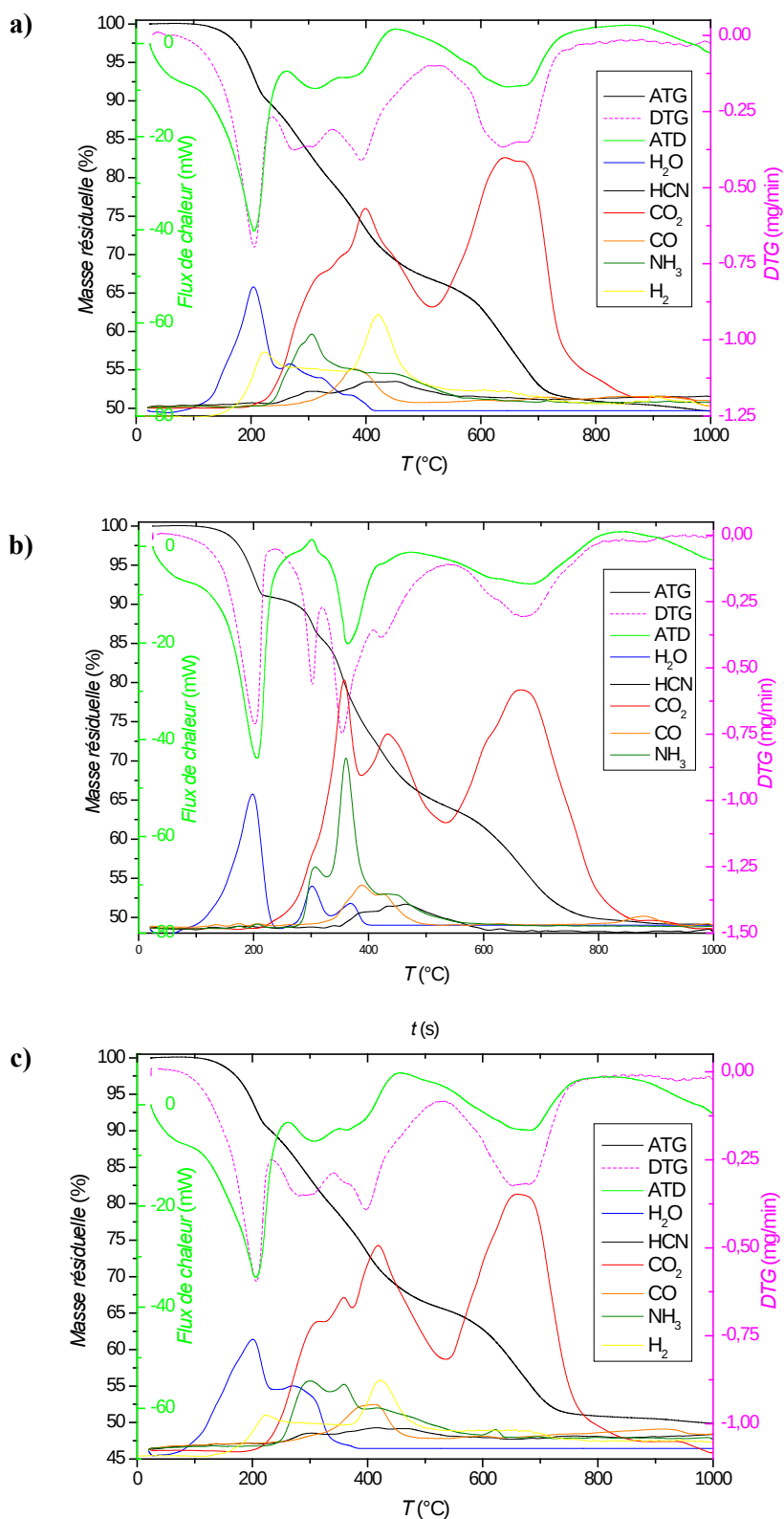


Figure 76 : Décomposition thermique de $N_2H_5[Ln_2(C_2O_4)_4(N_2H_5)].4H_2O$, $Ln = a) Ce, b) Nd$ et $c) CeNd$, à $10^\circ C/min$ sous flux d'argon (250 mL/min) – ATG, ATD et analyse des gaz par FT-IR (et par MS pour H_2)

2.3 Décomposition thermique des oxalates de lanthanide et d'hydrazine

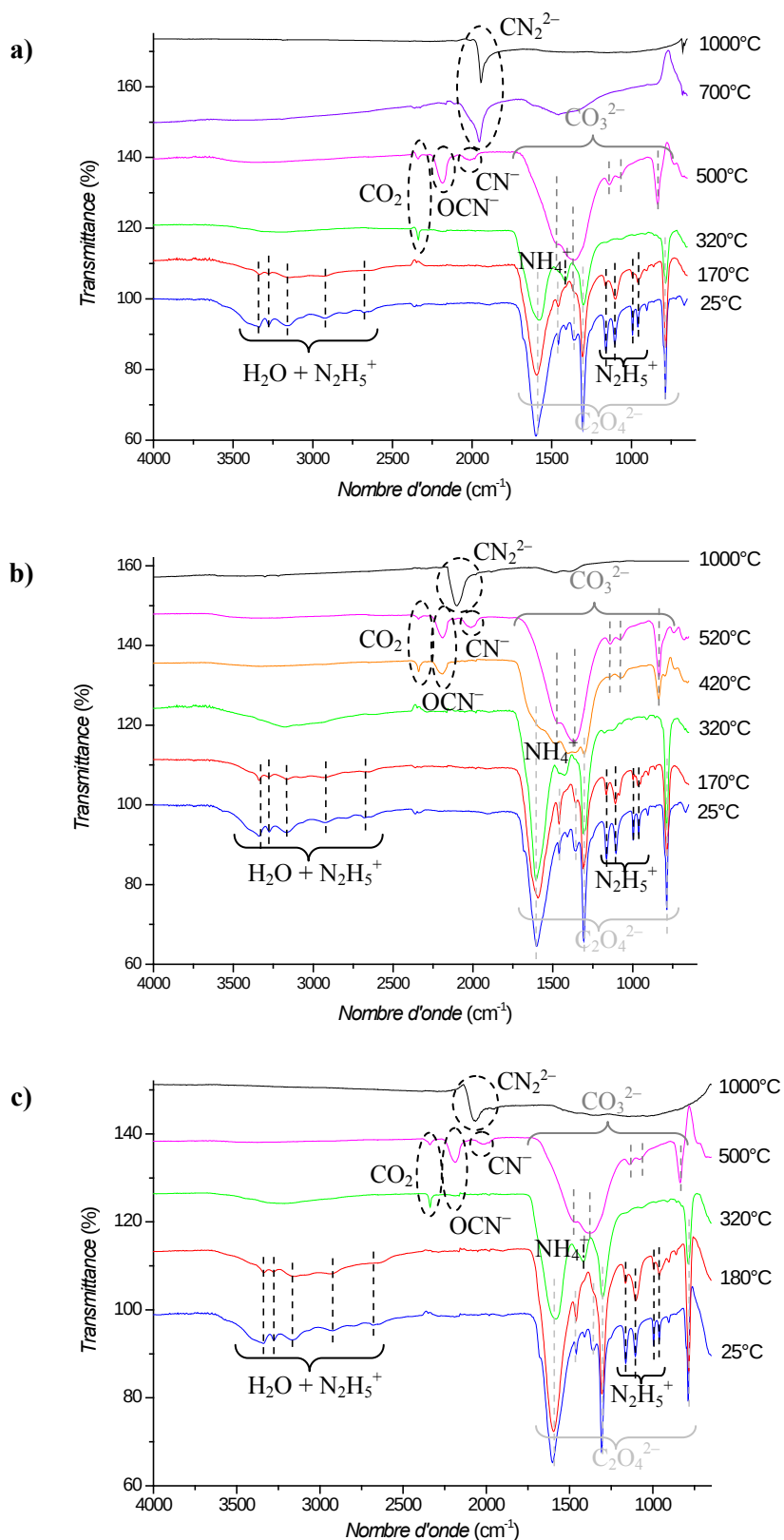


Figure 77 : Spectres IR des intermédiaires de décomposition thermique sous argon des trois composés $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{N}_2\text{H}_5)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Ln = a) Ce, b) Nd et c) CeNd

La première étape est identique à celle observée sous air, *i.e.* déshydratation des composés et transformation des ions hydrazinium coordonnés (Figure 77) pour donner des groupements hydrazinium équivalents. Ensuite la deuxième étape conduit à la conversion des groupements hydrazinium en ammonium, accompagnée de l'apparition de la bande caractéristique du CO₂ sorbé. Les bandes oxalate disparaissent ensuite au profit des bandes carbonate, marquant l'apparition d'intermédiaires réactionnels carbonatés. De plus, les bandes à 2185 and 2010 cm⁻¹ révèlent la présence de groupements OCN⁻ et CN⁻, respectivement, entre 300 et 500°C environ.

Les principaux gaz dégagés au cours de la décomposition thermique sont les suivants : comme sous air, on retrouve H₂O, CO₂, CO, NH₃ et N₂ qui n'est pas détecté en IR-TF, tandis que HCN et H₂ viennent remplacer N₂O, issu précédemment de recombinaisons avec l'oxygène de l'air, qui n'est pas présent ici.

De manière inattendue, une bande apparaît au-delà de 700°C à 1950, 2065 et 2070 cm⁻¹ pour Ce-HyOx, CeNd-HyOx et Nd-HyOx respectivement, et reste présente jusqu'à 1000°C. Cette bande est attribuable à la présence de groupements CN₂²⁻, suggérant la formation de dioxymonocyanamide Ln₂O₂CN₂ [Hashimoto1996].

Ceci est confirmé par les diagrammes DRX des résidus de calcination sous argon à 1000°C. La Figure 78 présente les diagrammes DRX des résidus de calcination de Ce-HyOx sous argon à vitesse de chauffe croissante : on observe la présence de Ce₂O₂CN₂ tétragonal (JCPDS 00-049-1163) accompagné d'une petite quantité de CeO₂ (qui croît avec la rampe de température) due à l'oxydation partielle de Ce(III).

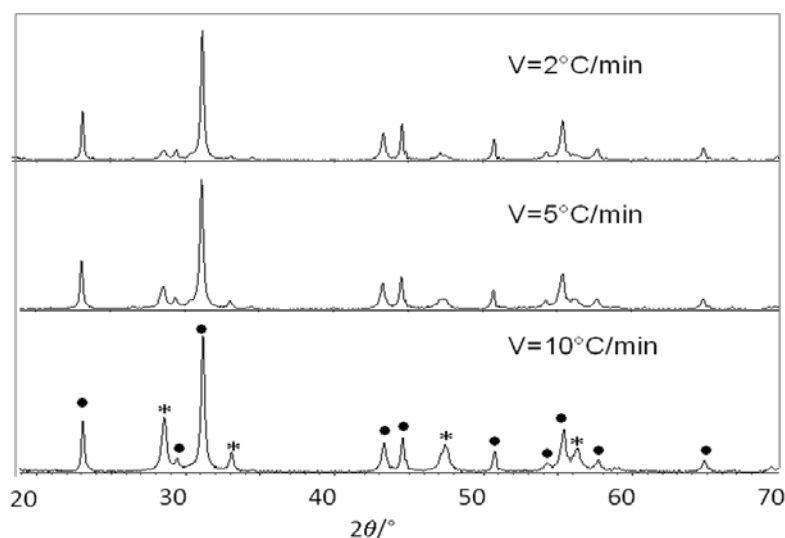


Figure 78 : Diagrammes DRX des résidus de calcination sous argon à 1000°C de N₂H₅[Ce₂(C₂O₄)₄(N₂H₅)]·4H₂O à vitesse de chauffe croissante, montrant la présence de CeO₂ cubique (*, JCPDS 04-013-4361) et de Ce₂O₂CN₂ tétragonal (●, JCPDS 00-049-1163), avec un ratio oxide/oxycyanamide croissant avec la rampe de température

De même, les diagrammes DRX des résidus de calcination de Nd-HyOx traduisent la présence de Nd₂O₂CN₂ trigonal (JCPDS 00-012-3643) et d'une quantité moindre de Nd₂O₃ hexagonal, croissante avec la vitesse. Le comportement thermique du composé mixte CeNd-HyOx est similaire à celui de Ce-HyOx, mais les produits finaux sont différents : la présence de néodyme inhibe l'oxydation du cérium vers la forme de CeO₂ et des solution solides de (Ce,Nd)₂O₃ et (Ce,Nd)₂O₂CN₂ hexagonaux sont obtenues dans ces conditions.

Malgré des spécificités propres à la nouvelle famille de composés oxalate de lanthanide et d'hydrazine synthétisés, dues à la présence de cations hydrazinium coordonnés en sphère interne, l'étude de leur décomposition thermique comparée sous atmosphère inerte et oxydante permet de tirer plusieurs conclusions.

Tout d'abord, les principaux gaz émis au cours de la calcination sont H_2O , due à la déshydratation et aux interactions gazeuses potentielles ultérieures, CO et CO_2 , dus à la décomposition des groupements oxalate, et différents gaz azotés comme N_2 et NH_3 , qui sont émis quelle que soit l'atmosphère, accompagnés soit de N_2O sous air, issu de recombinaisons avec l'oxygène, soit de HCN et H_2 sous argon.

En plus des interactions en phase gazeuse, ces systèmes illustrent bien la prévalence des interactions entre phase solide et phase gazeuse (concurrentes même les propriétés redox) pour orienter les mécanismes de décomposition thermique. D'une part, le dégagement conjoint de gaz azotés et carbonés entraîne la rétention de gaz sorbés ou occlus dans le solide, se traduisant par l'apparition de bandes caractéristiques des groupements CO_2 , OCN^- et CN^- en IR. D'autre part, la présence simultanée de carbone, d'ammoniac et d'oxyde (ou de carbonate) de lanthanide permet la formation inattendue d'une phase oxycyanamide $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ majoritaire (accompagnée d'oxyde) au sein du résidu de calcination sous argon des trois composés.

CHAPITRE 3

ÉTUDE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DES OXALATES MIXTES A BASE D'ACTINIDES

Chapitre 3

Étude de la décomposition thermique des oxalates mixtes à base d'actinides

3.1. Objectifs et démarche de l'étude

L'objectif de ce chapitre est de répondre à la problématique principale de la thèse, à savoir d'apporter les données de base utiles à l'établissement d'un modèle physico-chimique descriptif de la réaction de décomposition thermique sous atmosphère inerte d'un oxalate mixte uranium-plutonium à l'échelle « laboratoire » (*i.e.* telle qu'observée en thermobalance sur de petites quantités de matière).

Le but de la démarche expérimentale est d'améliorer notre compréhension de l'enchaînement des transitions réactionnelles, du précurseur moléculaire oxalate à la phase oxyde, avant d'acquérir les données thermodynamiques et cinétiques qui permettront de bâtir un modèle phénoménologique permettant de prévoir globalement la réactivité du système et les phénomènes prépondérants, à l'échelle de la R&D menée en laboratoire.

Ces données, qui ne sont pas absolues puisque fortement dépendantes des conditions du milieu (atmosphère, géométrie...), constituent néanmoins une base de départ en support à la modélisation et au développement industriel du procédé de co-conversion oxalique U-Pu, sous réserve de prendre en plus en compte les phénomènes d'échelle (phénomènes d'inertie, de transport...).

Les expérimentations et analyses sur la calcination de divers oxalates mixtes à base d'actinides préalablement menées au laboratoire L15-ATALANTE et interprétées qualitativement par N. Vigier dans sa thèse [Vigier2007a] illustrent que le comportement thermique de ces composés est d'une relative complexité. Par conséquent, une approche comparative globale et progressive des différents systèmes oxalates mixtes a été adoptée afin de coupler les informations et déterminer en particulier l'influence de la nature des actinides sur le processus de décomposition thermique.

3.2. Décomposition thermique du pôle pur $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})\text{U}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}.n\text{H}_2\text{O}$

Dans un premier temps, l'étude préliminaire réalisée par N. Vigier [Vigier2007a] sur le pôle pur des oxalates mixtes d'actinide à base d'uranium, de formule $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_2\text{U}_2^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_5.n\text{H}_2\text{O}$, est reprise ici et réinterprétée à la lumière des données complémentaires obtenues sur les analogues inactifs. Dans cette étude, il a pu mettre en évidence les différences qui existaient entre la décomposition thermique sous atmosphère inerte d'argon de l'oxalate d'uranium(IV) et de l'oxalate contenant des cations monochargés hydrazinium et oxonium (Figure 79).

3.2 Décomposition thermique du pôle pur $(N_2H_5, H_3O)U^{IV}(C_2O_4)_{2,5}.nH_2O$

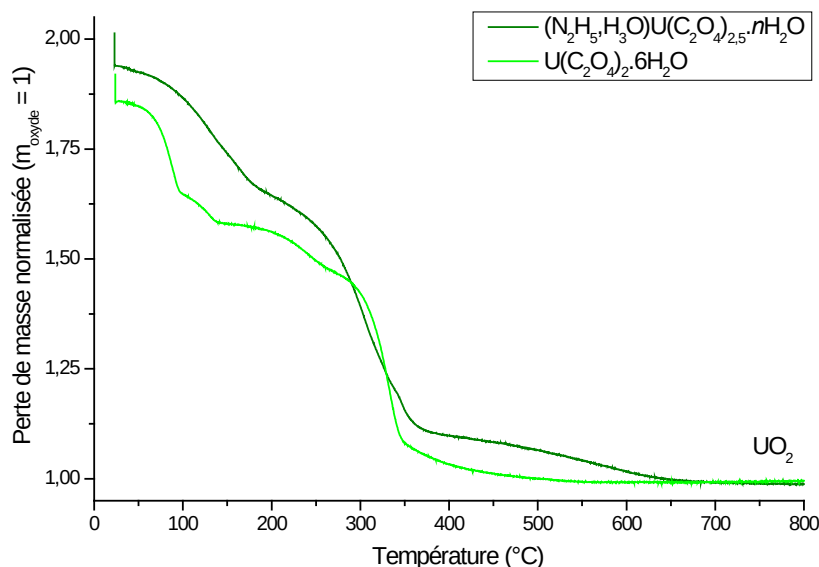


Figure 79 : Comparaison entre les courbes ATG de $(N_2H_5, H_3O)U^{IV}(C_2O_4)_{2,5}.nH_2O$ et $U(C_2O_4)_2.6H_2O$ obtenues par calcination à $2^\circ C/min$ sous argon

L'analyse par μ -CPG des gaz émis au cours de la calcination du pôle pur sous argon (Figure 80) montre que le mécanisme de décomposition thermique comporte cinq étapes élémentaires. La première étape, de 20 à $150^\circ C$, correspond à une déshydratation du composé, accompagnée d'une émission d'eau. La deuxième étape, caractéristique des systèmes oxalate du type $(N_2H_5, H_3O)_{2+x}An^{IV}_{2-x}M^{III}_x(C_2O_4)_5.nH_2O$ comme il le sera illustré par la suite, est marquée par la libération de CO et CO_2 entre 150 et $200^\circ C$, attribuée à la décomposition rapide de certains groupements oxalate due à l'instabilité de la structure hexagonale. La décomposition massive des groupements oxalate et hydrazinium se fait ensuite en deux temps entre 225 et $360^\circ C$ et s'accompagne notamment de la libération de CO, CO_2 , HCN et autres gaz azotés et/ou hydrogénés. Des études complémentaires réalisées par L. Venault montrent en effet que la décomposition des cations hydrazinium produit principalement NH_3 et N_2 , avec des sous-produits HCN, H_2 , N_2O et HOCN (par recombinaison des gaz azotés avec CO et CO_2) [Venault2006]. Enfin la dernière étape correspond à la décomposition des intermédiaires carbonatés en oxyde UO_2 , accompagnée du dégagement de CO_2 , jusqu'à plus de $650^\circ C$.

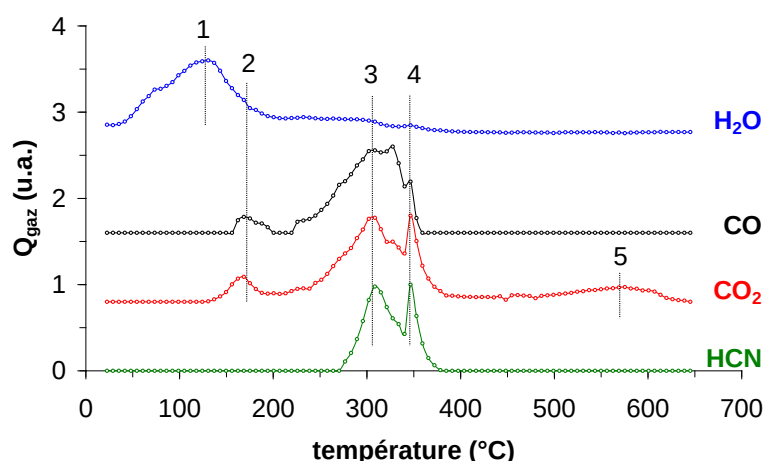


Figure 80 : Détermination des étapes réactionnelles via l'analyse des gaz émis lors du traitement thermique sous argon de $(N_2H_5, H_3O)U^{IV}(C_2O_4)_{2,5}.nH_2O$ [Vigier2007a]

Les spectres IR des intermédiaires de décomposition (Figure 81) révèlent la persistance de cations hydrazinium dans le solide jusqu'à 280°C, tandis que le spectre du composé isolé à 355°C présente des bandes caractéristiques de groupements carbonate, et également de bandes attribuées à la présence de gaz adsorbés ou occlus dans le solide : CO₂ et HOCN (issu de la recombinaison des gaz azotés et oxycarbonés).

De plus, les spectres UV-visible des intermédiaires de décomposition thermique du pôle pur sous argon (non présentés ici) confirment que l'uranium reste au degré d'oxydation +IV tout au long de la calcination.

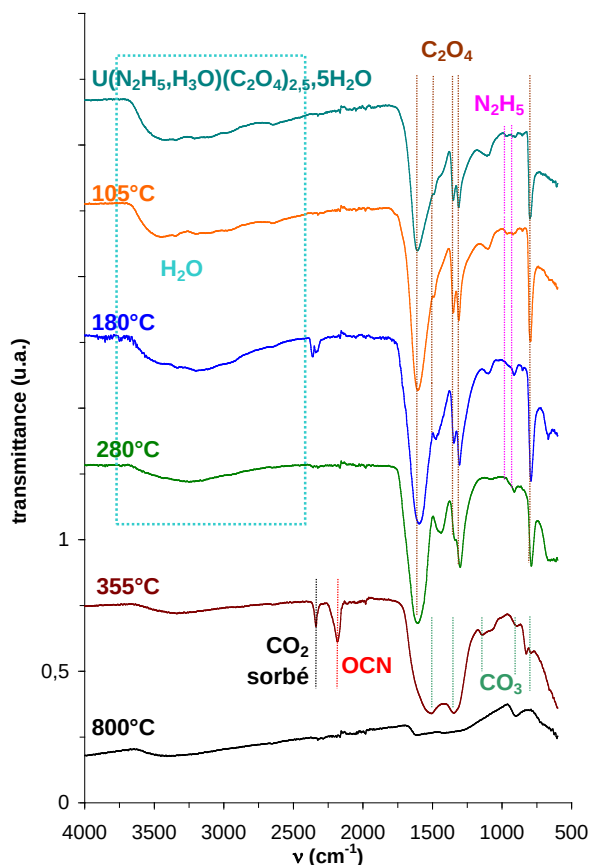


Figure 81 : Spectres IR des intermédiaires de décomposition thermique sous argon de (N₂H₅,H₃O)U^{IV}(C₂O₄)_{2,5}nH₂O [Vigier2007a]

Le couplage des différents résultats analytiques permet d'identifier les intermédiaires réactionnels et de postuler le mécanisme suivant pour la décomposition thermique sous argon du pôle pur à base d'uranium :

- 1) $(N_2H_5, H_3O)U^{IV}(C_2O_4)_{2,5} \cdot nH_2O \xrightarrow{20-150^\circ C} (N_2H_5, H_3O)U^{IV}(C_2O_4)_{2,5} + nH_2O$
- 2) $(N_2H_5, H_3O)U^{IV}(C_2O_4)_{2,5} \xrightarrow{150-220^\circ C} (N_2H_5, H_3O)_{0,5}U^{IV}(C_2O_4)_{2,25} + CO + CO_2 + N_2 + NH_3 \dots$
- 3-4) $(N_2H_5, H_3O)_{0,5}U^{IV}(C_2O_4)_{2,25} \xrightarrow{220-360^\circ C} U^{IV}O_{1,25}(CO_3)_{0,75} + CO + CO_2 + N_2 + NH_3 + HCN \dots$
- 5) $U^{IV}O_{1,25}(CO_3)_{0,75} \xrightarrow{360-750^\circ C} U^{IV}O_2 + 0,75 CO_2$

Seule la nature des principaux gaz émis au cours des étapes 2, 3 et 4 est indiquée, sur la base des observations réalisées par μ -CPG et par piégeage des gaz dans des bulleurs en sortie de montage, sans coefficients stœchiométriques car ils n'ont pas été quantifiés.

3.3 Étude comparée de la décomposition thermique des oxalates mixtes uranium-cérium, thorium-plutonium et uranium-plutonium

Les étapes 3 et 4 sont regroupées dans le mécanisme proposé ici car le passage de l'oxalate à l'oxycarbonate se fait en au moins deux étapes, d'après les profils d'émission de gaz, entraînant la formation de phase(s) oxalato-carbonate(s) dont l'une est stabilisée très transitoirement.

Les pertes de masses expérimentales et théoriques sont comparées dans le tableau suivant, sur la base du mécanisme proposé.

	Étape élémentaire	T (°C)	P.d.m. thq. (%)	P.d.m. exp. (%)
1	$(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})\text{U}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})\text{U}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5}$	20 – 150	10,6	9,5
2	$(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})\text{U}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \rightarrow (\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{0,5}\text{U}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,25}$	150 – 220	6,5	5,3
3 + 4	$(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{0,5}\text{U}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,25} \rightarrow \text{U}^{\text{IV}}\text{O}_{1,25}(\text{CO}_3)_{0,75}$	220 – 360	27,1	26,8
5	$\text{U}^{\text{IV}}\text{O}_{1,25}(\text{CO}_3)_{0,75} \rightarrow \text{U}^{\text{IV}}\text{O}_2$	360 – 750	6,1	5,8

Tableau XXII – Comparaison des pertes de masse théoriques et expérimentales pour la calcination sous argon à 2°C/min du pôle pur $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})\text{U}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Les écarts constatés entre les pertes de masses expérimentales et théoriques s'expliquent d'une part car la poudre commence à se déshydrater dans la thermobalance pendant la mise sous vide préalable au balayage d'argon, et d'autre part car le dégagement de CO sous atmosphère inerte peut entraîner la formation de carbone élémentaire par dismutation, ce qui tend à diminuer la perte de masse expérimentale.

3.3. Étude comparée de la décomposition thermique des oxalates mixtes uranium-cérium, thorium-plutonium et uranium-plutonium

Les systèmes $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{An}^{\text{IV}}_{1,1}\text{M}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (An = U, Th et M = Ce, Pu) présentent des comportements thermiques complexes, toutefois qualitativement similaires à ceux du pôle pur à base d'uranium. Afin d'appréhender les phénomènes mis en œuvre au cours de la décomposition thermique des oxalates mixtes, une approche comparative a été mise en place. Les données sur la calcination de l'oxalate mixte thorium-plutonium sont extraites des travaux de post-doctorat de F. De Bruycker.

3.3.1. Décomposition thermique sous atmosphère inerte

N. Vigier [Vigier2007a] a précédemment montré que les mécanismes de décomposition thermiques des oxalates mixtes $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{1,275}\text{An}^{\text{IV}}_{0,725}\text{M}^{\text{III}}_{0,275}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (An = Th, U et M = Ce, Pu) étaient qualitativement similaires à celui du pôle pur $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})\text{U}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sous atmosphère inerte d'argon (cf. *Chapitre 1*, § 1.3.3.2). Cela implique qu'il ne semble pas y avoir d'influence notable du redox du cation trivalent, mais également que le redox de l'uranium(IV) n'intervient pas au cours de la décomposition.

La comparaison des profils de perte de masse obtenus lors de la calcination sous argon des oxalates mixtes $(N_2H_5, H_3O)_{2,9}An^{IV}_{1,1}M^{III}_{0,9}(C_2O_4)_5.nH_2O$ montre là encore que le comportement thermique de ces systèmes est similaire à celui du pôle pur oxalate uranium-hydrazinium pour un rapport An-M de 55%-45% (Figure 82). Les protocoles de synthèse des oxalates mixtes d'actinides sont présentés en Annexe D.

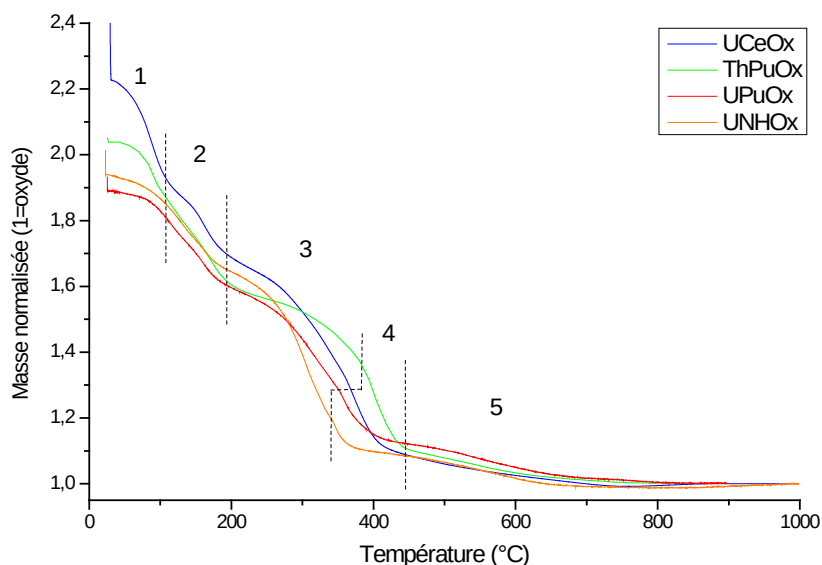


Figure 82 : Courbes ATG obtenues lors de la calcination sous argon à 2 ou 5°C/min des oxalates mixtes $(N_2H_5, H_3O)_{2,9}An^{IV}_{1,1}M^{III}_{0,9}(C_2O_4)_5.nH_2O$ (An = U, Th et M = Ce, Pu)

L'analyse des gaz en ligne a été réalisée avec différentes techniques suivant le système étudié : en l'absence de Pu, les gaz ont été observés par spectrométrie de masse (sur paillasse), tandis qu'en présence de Pu, seuls les gaz CO , CO_2 et H_2O ont pu être suivis et quantifiés par μ -CPG (en boîte à gants). Par analogie entre les différents systèmes, les résultats obtenus montrent que le mécanisme de décomposition thermique des oxalates mixtes uranium-cérium, uranium-plutonium et thorium-plutonium comporte 5 étapes élémentaires (Figure 83). En remarque, l'échantillon d'oxalate uranium-cérium utilisé étant très humide, de par des conditions d'élaboration distinctes, une étape supplémentaire de perte de l'eau d'imprégnation apparaît en-dessous de 70°C.

La première étape, jusqu'à 125°C, correspond à la déshydratation des oxalates mixtes. Les profils de dégagement gazeux montrent que la fin de la première étape se superpose avec le début de la deuxième, c'est-à-dire que la déshydratation n'est pas complète avant le début de la décomposition des groupements oxalate. Les pics de NO et N_2O centrés autour de 100°C sont dus à la décomposition des résidus de nitrate d'hydrazinium qui imprègnent le précipité même après lavage avec un mélange eau-éthanol.

La deuxième étape, de 125 à 225°C environ, se traduit par le dégagement de CO_2 et CO principalement, ainsi que de gaz azotés et d'hydrogène en plus du signal de l'eau : la fin de la déshydratation s'accompagne d'une décomposition partielle des groupements oxalate et hydrazinium.

Les troisième et quatrième étapes, de 225 à 450°C environ, correspondent à la décomposition massive des groupements oxalate et hydrazinium, avec le dégagement de CO_2 , CO , H_2 , HCN , NH_3 et autres gaz azotés minoritaires (voire peut-être N_2 qui n'est pas détectable). Le faible signal d'eau détecté dans cet intervalle de température pourrait provenir d'interactions entre les gaz émis au cours de la calcination.

3.3 Étude comparée de la décomposition thermique des oxalates mixtes uranium-cérium, thorium-plutonium et uranium-plutonium

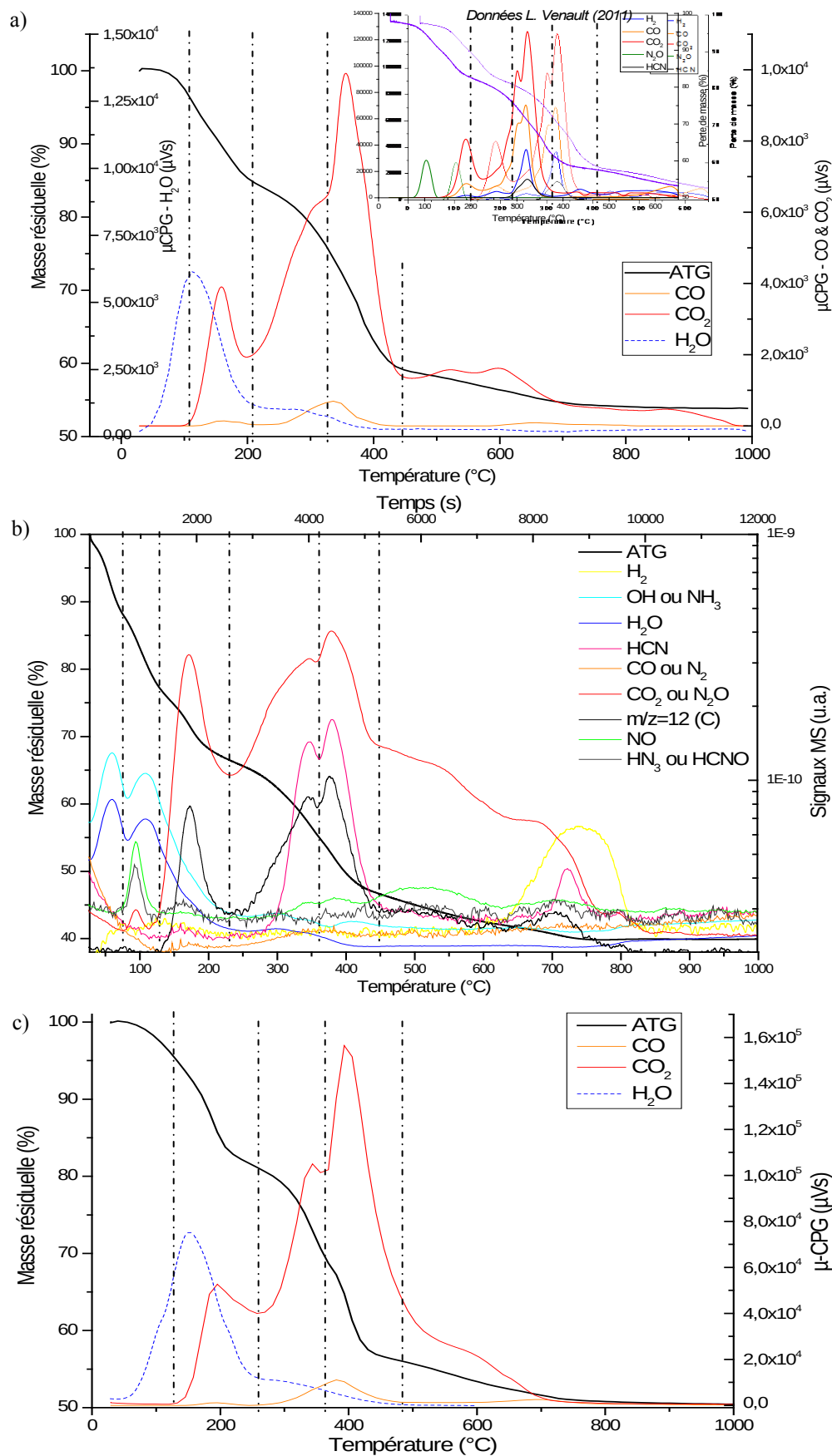


Figure 83 : Détermination des étapes réactionnelles via l'analyse des gaz émis lors du traitement thermique sous argon des oxalates mixtes $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{An}^{\text{IV}}_{1,1}\text{M}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5.n\text{H}_2\text{O}$: a) U-Pu, b) U-Ce et c) Th-Pu

Enfin, la cinquième étape s'accompagne majoritairement d'un dégagement de CO_2 , compatible avec la décomposition d'un intermédiaire carbonate en oxyde. Cette dernière étape s'accompagne également de l'émission de H_2 et HCN , correspondant à l'élimination de gaz adsorbés ou occlus. Ce phénomène n'a pu être mis en évidence que pour le système oxalate d'uranium-cérium, car les analyses μ -CPG réalisées sur oxalate uranium-plutonium ne pouvaient pas être réalisées au-delà de 650°C pour des raisons ponctuelles d'exploitation en boîtes-à-gants, alors que seuls H_2O , CO et CO_2 pouvaient être détecté lors de l'analyse μ -CPG de l'oxalate de thorium-plutonium. D'autre part, une inversion des signaux CO/CO_2 vers 700°C (*i.e.* décroissance du CO_2 au profit de CO) montre que, comme démontré dans le cas des oxalates simples de lanthanides, une gazéification du carbone a également lieu dans ces systèmes.

En complément de ces analyses thermiques et afin de conforter le mécanisme global proposé, des intermédiaires réactionnels ont été synthétisés par calcination interrompues à différentes températures et caractérisés.

La spectroscopie d'absorption infrarouge (Figure 84) montre une évolution similaire des groupements fonctionnels en température pour les différents oxalates mixtes (non présenté ici pour l'oxalate thorium-plutonium). Tout d'abord, le signal de l'eau décroît jusqu'à 350°C alors que les signaux des groupements oxalate et hydrazinium (zoom Figure 85) s'élargissent. Vers 350°C , une bande caractéristique des groupements carbonate apparaît : une partie seulement des groupements oxalate s'est décomposée en carbonates, formant un intermédiaire oxalato-carbonate. À partir de 450°C , seules les bandes des groupements carbonate sont observables et persistent jusqu'à environ 800°C .

En parallèle à la décomposition des groupements oxalate, des bandes d'adsorption IR caractéristiques apparaissent dans la zone $1500 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ (zoom Figure 85) : les bandes de CO_2 et OCN^- diminuent de 350 à 700°C environ, alors qu'une bande caractéristique des groupements CN^- apparaît vers 450°C et croît jusqu'à 730°C . Ces bandes peuvent respectivement être attribuées à la présence de CO_2 , HOCN et HCN adsorbés ou occlus dans le solide. Comme mentionné au **Chapitre 2, § 2.3.2**, l'apparition du signal d' OCN^- a été souvent rapportée dans la littérature lors de pyrolyses [Bernitt1965; Freeberg1967; Hartman1967] et la formation d'acide cyanique est attribuée à la réaction entre les ions ammonium (ou l'ammoniac occlus) et carbonate (ou le dioxyde de carbone occlus) présents même en faible quantités dans les cristaux de soluté. L'élimination des gaz adsorbés ou occlus jusqu'à 900°C (température où les phénomènes de frittage s'initient) explique les profils de dégagements gazeux observés.

Les intermédiaires réactionnels obtenus pour la calcination de l'oxalate mixte uranium-plutonium ont été analysés par spectroscopie d'absorption UV-visible en sphère d'intégration (Figure 86). En dehors des bandes d' U(IV) et de Pu(III) attendues, une bande peu intense peut être attribuée au plutonium(IV) dans le spectre d'absorption de l'oxalate de départ : il a pu se former par auto-radiolyse du composé ou oxydation induite par les résidus d'acide nitrique d'imprégnation. Seules les bandes de l'uranium(IV) et du plutonium(III) sont présentes au-delà, et ce jusqu'à 350°C , confirmant que le plutonium ne passe au degré d'oxydation +IV qu'à de plus hautes températures. La présence de groupements carbonate donnant une couleur marron de plus en plus foncé à la poudre, il n'a pas été possible d'acquérir des spectres UV-visible au-delà de 350°C et suivre la transition des degrés d'oxydations des deux actinides vers un degré d'oxydation commun (+IV) dans la solution solide produite [Martin P.2007].

Enfin, l'évolution structurale des oxalates mixtes uranium-cérium et uranium-plutonium au cours de la décomposition thermique sous argon a été suivie par DRX (Figure 87). La structure cristallographique de l'oxalate initial se maintient jusqu'à environ 200°C (pour le composé U-Pu) ou 240°C (pour le composé U-Ce), puis le composé devient amorphe. L'oxyde mixte $\text{U}_{0,55}\text{M}_{0,45}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ce}$ ou Pu) naissant apparaît dès 450°C et croît avec la température, d'où un affinement des pics d'après la relation de Debbye-Scherrer.

3.3 Étude comparée de la décomposition thermique des oxalates mixtes uranium-cérium, thorium-plutonium et uranium-plutonium

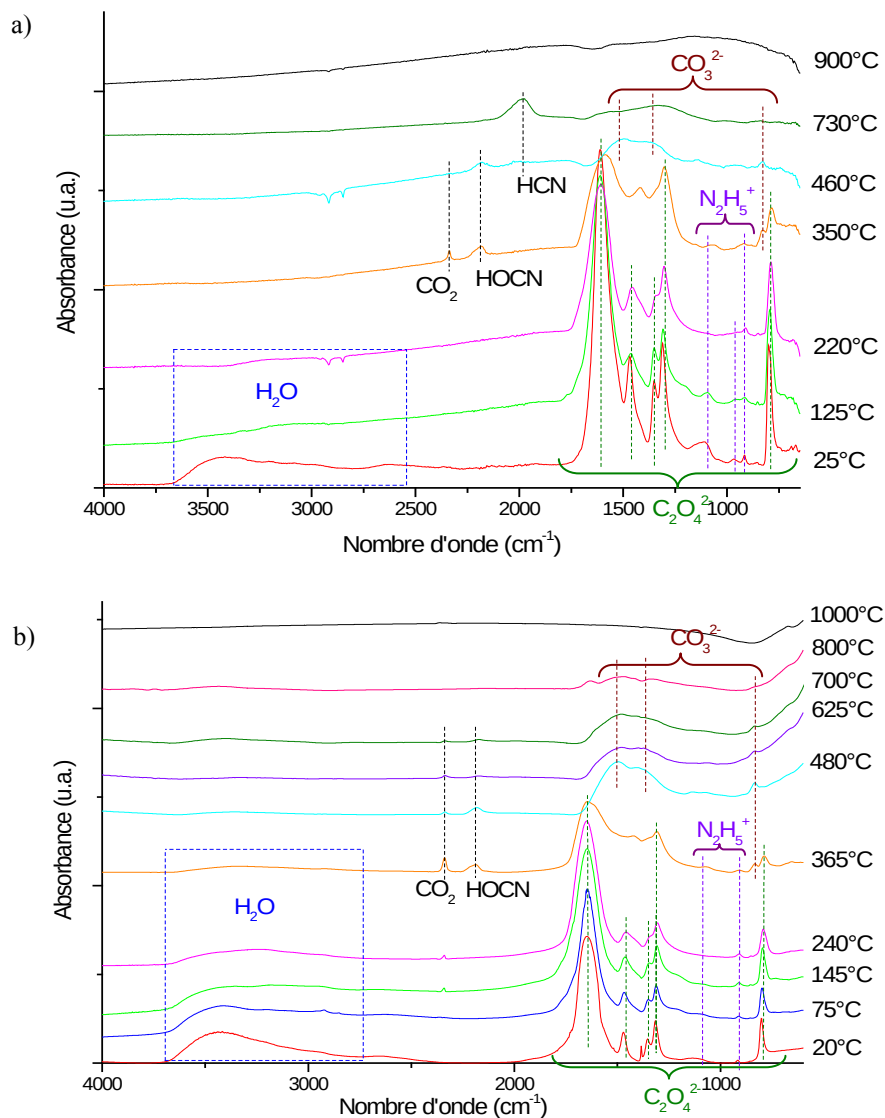


Figure 84 : Spectres IR (via ATR) des intermédiaires de décomposition thermique sous argon des oxalates mixtes $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{An}^{\text{IV}}_{1,1}\text{M}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5.n\text{H}_2\text{O}$: a) U-Pu et b) U-Ce

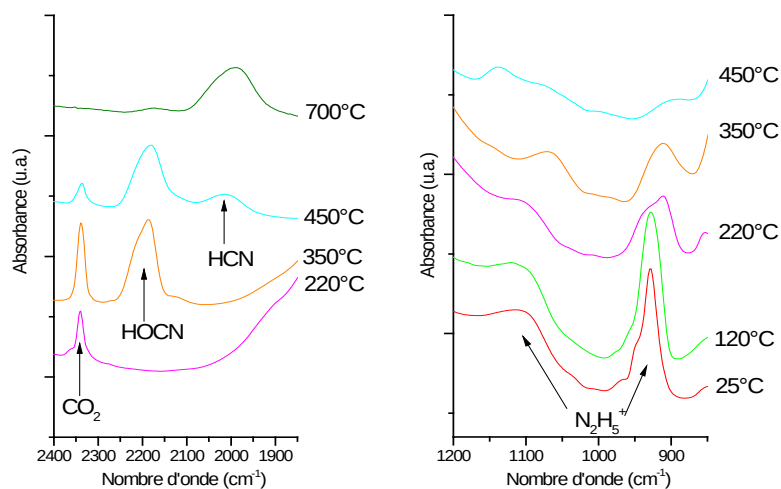


Figure 85 : Spectres IR (via pastilles KBr) dans deux zones d'intérêt pour les intermédiaires de décomposition thermique sous argon de l'oxalate mixte $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}^{\text{IV}}_{1,1}\text{Pu}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5.n\text{H}_2\text{O}$

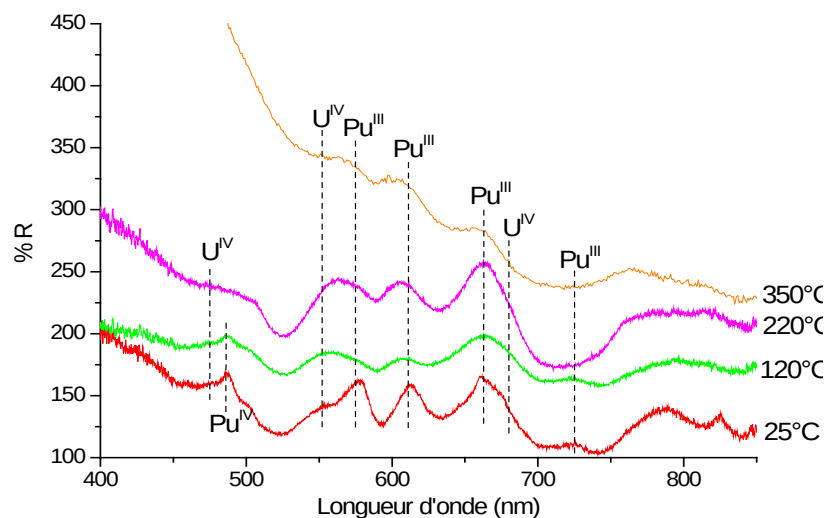


Figure 86 : Spectres d'absorption UV-visible (en sphère d'intégration) des intermédiaires de décomposition thermique sous argon de l'oxalate mixte $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}_{1,1}\text{Pu}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

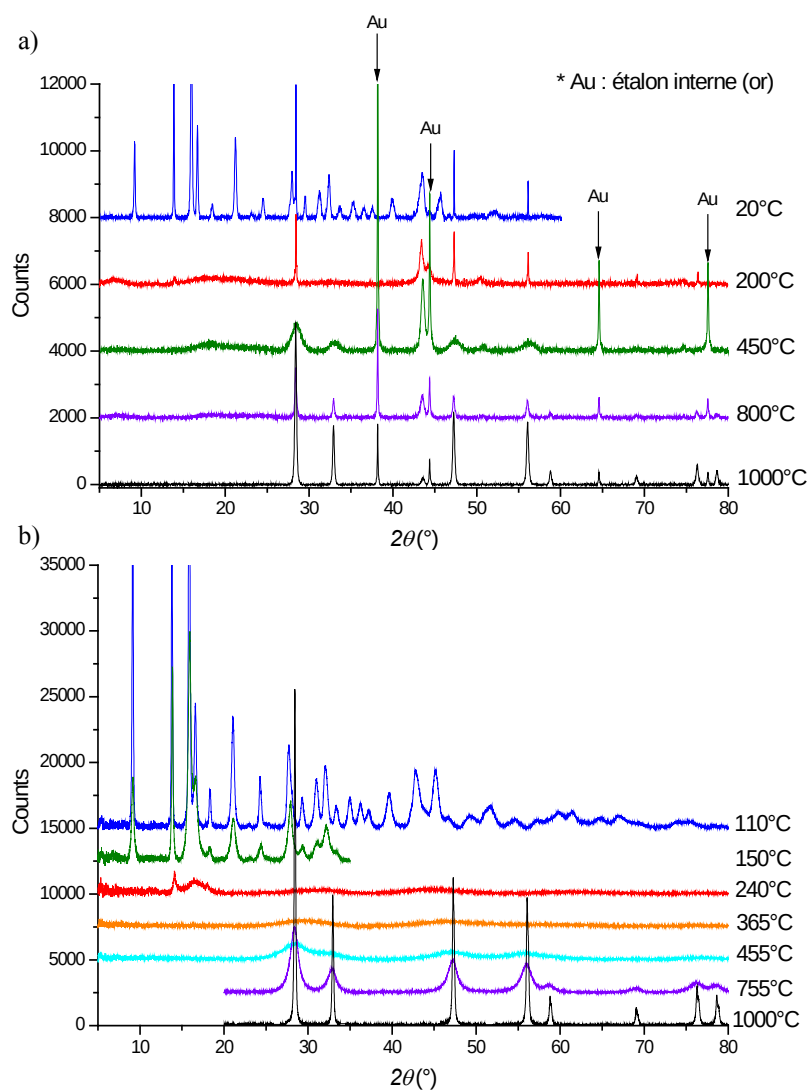
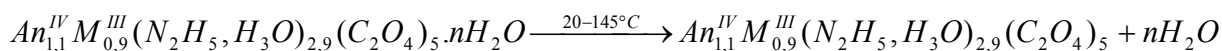


Figure 87 : Diffractogrammes DRX des intermédiaires de décomposition thermique sous argon de l'oxalate mixte $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}_{1,1}\text{M}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: a) U-Pu et b) U-Ce

3.3 Étude comparée de la décomposition thermique des oxalates mixtes uranium-cérium, thorium-plutonium et uranium-plutonium

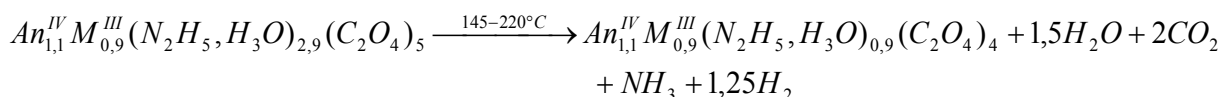
Le couplage des ces différentes analyses amène à proposer un mécanisme réactionnel satisfaisant aux trois systèmes considérés ici, puisque ceux-ci présentent un comportement similaire :

1) Déshydratation (perte de l'eau zéolitique) :



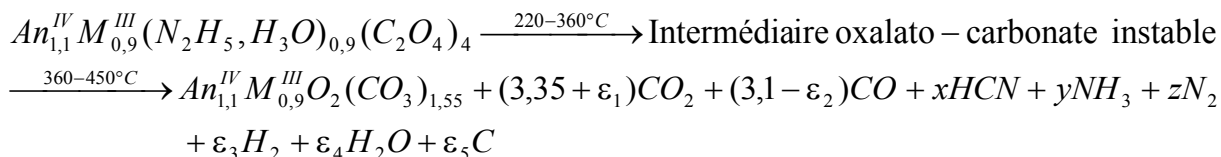
En parallèle, l'émission de gaz azotés comme N₂O, NO, HN₃ ou HCNO est due à la décomposition de l'acide nitrique (voire de réactifs non consommés) qui imprègne(nt) toujours le précipité, même après lavage.

2) Début de la décomposition des groupements oxalate, entraînant un effondrement de la structure cristalline :



Les nombres stœchiométriques indiqués pour les espèces gazeuses servent à équilibrer la réaction. Seul le CO₂ a pu être quantifié par μ -CPG pour la calcination de l'oxalate mixte uranium-plutonium sous argon : expérimentalement, l'intégration du pic correspond à environ 1,6 mol de CO₂ dégagées par mole d'oxalate, soit un peu moins qu'attendu. Au delà des imprécisions de mesure, ceci peut s'interpréter par une faible part de CO₂ sorbé ou occlus au sein de la poudre, comme l'illustre le spectre d'absorption infrarouge de l'intermédiaire réactionnel à 220°C.

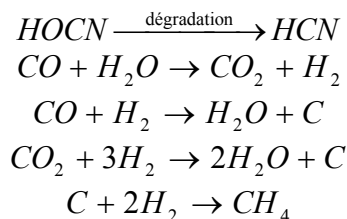
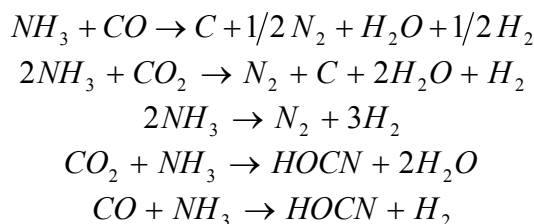
3 et 4) Décomposition massive des groupements oxalate en deux temps, avec formation transitoire d'un intermédiaire oxalato-carbonate instable pour aboutir à un intermédiaire oxycarbonate :

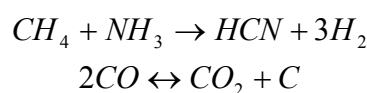
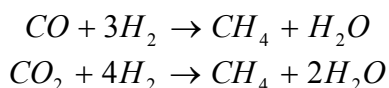


Les principaux gaz détectés sont indiqués ici sans nombre stœchiométrique fixé car, suivant les conditions expérimentales, différentes interactions gaz-gaz et solide-gaz peuvent avoir lieu et modifier la nature et la quantité des gaz initialement dégagés par la réaction en amont du détecteur.

L'intégration des signaux de CO et CO₂ quantifiés par μ -CPG lors de la calcination des oxalates mixtes uranium-plutonium et thorium-plutonium sous argon à 5°C/min montre qu'environ 4,4 moles de CO₂ et 2,0 moles de CO par mole d'oxalate sont dégagées au cours des étapes 3 + 4 (une partie du CO se dismute donc en CO₂ + C, ce qui explique la diminution de la quantité de CO détectée au profit de celle de CO₂) : la nature de l'actinide tétravalent (et donc son caractère redox) dans l'oxalate mixte ne semble donc pas influencer la nature et les quantités de gaz carbonés émis au cours de la décomposition thermique sous argon. Il serait intéressant de confirmer ce résultat sur d'autres systèmes oxalates mixtes, notamment en présence d'un lanthanide (uranium-cérium et thorium-cérium).

D'autres interactions gazeuses, en plus de l'équilibre de Boudouard, peuvent avoir lieu au cours de la calcination et expliquer les écarts entre prévisions et gaz expérimentalement détectés. Voici quelques-unes des nombreuses réactions qui peuvent avoir lieu sous atmosphère inerte à différentes températures et produire de nouvelles espèces gazeuses [Ingier-Stocka2005] :

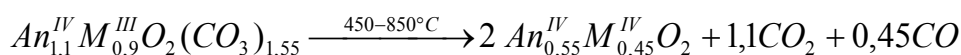




L'émission de gaz azotés à relativement haute température peut être due également au dégagement partiel des gaz sorbés ou occlus présents au sein de la poudre, par exemple lors de l'évolution de la porosité, comme le montre la modification en IR des bandes des groupements OCN^- et CN^- .

Naturellement, toutes ces réactions ne se produisent pas lors de la décomposition thermique. Il serait intéressant de pouvoir effectuer des calculs thermodynamiques sur le système complet afin de préciser quels composés sont stables en fonction de la température. Mais ceci supposerait de disposer soit d'une base de données incluant l'ensemble des solides intervenant, soit de connaître précisément les quantités élémentaires sous forme gazeuse et de faire ces calculs sur les gaz seuls.

5) Décomposition de l'intermédiaire oxycarbonate en oxyde et oxydation du cation métallique trivalent :



Les nombres stœchiométriques indiqués ici ont été déterminés en équilibrant la réaction. La quantification des signaux de gaz carbonés par μ -CPG pour la calcination de l'oxalate mixte uranium-plutonium sous argon montre expérimentalement qu'environ 2 % massique de carbone total sont dégagés dans cet intervalle de température, contre 1,7 % attendus théoriquement. Cet écart provient de l'élimination d'une grande partie du carbone élémentaire, créé par interactions gazeuses lors de la décomposition des groupements oxalate au cours des précédentes étapes réactionnelles (notamment par dismutation du CO), ce qui augmente le bilan carbone pour cette étape.

L'émission de HCN et H_2 observée vers 700-800°C provient du dégagement des gaz azotés sorbés ou occlus, comme le montre la disparition des groupements CN^- en IR.

Le tableau suivant compare, pour chaque système considéré ici, les pertes de masse théoriques et expérimentales suivant le mécanisme global ainsi déterminé. On constate que les données « théoriques » et expérimentales sont proches pour les trois systèmes oxalates mixtes, confortant le mécanisme global proposé. Les oxalates initiaux ont des degrés d'hydratation différents, fortement dépendants du traitement préalable à la calcination (temps et conditions de séchage, stockage, mise sous vide...) : le nombre de molécules d'eau (eau de structure + eau d'imprégnation) sur la totalité des essais varie entre $n = 3$ et $n = 15$. Enfin, les écarts lors des deux dernières étapes réactionnelles s'expliquent au moins partiellement par la formation de carbone élémentaire, qui reste présent jusque dans les oxydes finaux (cf. § 4.2.2).

Étape élémentaire	T (°C)	U – Ce		U – Pu		Th – Pu	
		P.d.m. thq. (%)	P.d.m. exp. (%)	P.d.m. thq. (%)	P.d.m. exp. (%)	P.d.m. thq. (%)	P.d.m. exp. (%)
$(N_2H_5, H_3O)_{2,9}An_{1,1}^{IV}M_{0,9}^{III}(C_2O_4)_5.nH_2O$ $\rightarrow (N_2H_5, H_3O)_{2,9}An_{1,1}^{IV}M_{0,9}^{III}(C_2O_4)_5$	20 – 145	23,1	23,3	6,0	6,2	12,8	13,2
$(N_2H_5, H_3O)_{2,9}An_{1,1}^{IV}M_{0,9}^{III}(C_2O_4)_5$ $\rightarrow (N_2H_5, H_3O)_{0,9}An_{1,1}^{IV}M_{0,9}^{III}(C_2O_4)_4$	145 – 220	11,5	10,4	12,7	11,1	11,9	11,5
$(N_2H_5, H_3O)_{0,9}An_{1,1}^{IV}M_{0,9}^{III}(C_2O_4)_4$ $\rightarrow An_{1,1}^{IV}M_{0,9}^{III}O_2(CO_3)_{1,55}$	220 – 450	22,4	22,2	23,8	22,1	22,3	22,2
$An_{1,1}^{IV}M_{0,9}^{III}O_2(CO_3)_{1,55}$ $\rightarrow 2 An_{0,55}^{IV}M_{0,45}^{IV}O_2$	450 – 850	4,3	4,1	5,8	4,6	5,4	4,2

Tableau XXIII – Comparaison des pertes de masse théoriques et expérimentales pour la calcination sous argon à 5°C/min des oxalates mixtes $(N_2H_5, H_3O)_{2,9}An_{1,1}^{IV}M_{0,9}^{III}(C_2O_4)_5.nH_2O$

3.3 Étude comparée de la décomposition thermique des oxalates mixtes uranium-cérium, thorium-plutonium et uranium-plutonium

En complément, différents gaz libérés au cours de la calcination d'un oxalate mixte uranium-plutonium sous argon ont été quantifiés par μ -CPG et mesures ionométriques après piégeage en solution d'une partie des gaz émis : cette étude a été réalisée par L. Venault et J. Vermeulen à l'aide d'un système chauffe-tube relié aux bulleurs et à la μ -CPG [Venault2011]. Les gaz suivants ont pu être observés, avec les ordres de grandeur des quantités libérées indiqués entre parenthèses : H_2 (10^{-2} mol/mol de précipité oxalate), CO (1 mol/mol d'oxalate), CO_2 (10 mol/mol d'oxalate), N_2O (10^{-3} mol/mol d'oxalate), H_2O (10 mol/mol d'oxalate), HCN (10^{-1} mol/mol d'oxalate) et NH_3 (10^{-1} mol/mol d'oxalate). En dressant un bilan des quantités de carbone et d'azote libérées, on s'aperçoit que les quantités de gaz carbonés mesurées sont surestimées par rapport aux quantités attendues théoriquement (attribuées à un biais expérimental), tandis qu'un important déficit en azote apparaît. En effet, une faible partie de l'azote présent initialement dans le précipité oxalate se retrouve sous forme de NH_3 , HCN et N_2O , mais une fraction plus importante est également libérée sous forme de N_2 (non déterminée faute d'étalonnage de la μ -CPG pour ce gaz), et il est possible que d'autres gaz tels que NO et NO_2 se forment.

3.3.2. Évolution de la teneur en carbone

Les teneurs en carbone à différents stades de la décomposition thermique ont été mesurées pour les systèmes oxalates mixtes uranium-cérium et uranium-plutonium. Pour cela, des intermédiaires réactionnels ont été synthétisés spécifiquement par calcination interrompues, sous air et sous argon, aux températures souhaitées.

Dans le cas de l'oxalate mixte uranium-plutonium, les teneurs en carbone dans les échantillons ont été mesurées par calcination sous air des intermédiaires et quantification des signaux de gaz carbonés émis (CO et CO_2) en ATG / μ -CPG. Les teneurs massiques expérimentales ont une précision de $\pm 0,5$ % absolu pour les oxalates et $\pm 0,05$ % absolu pour les oxydes avec cette technique. Cependant, la valeur obtenue à 220°C sous argon (*a*) est plus incertaine du fait qu'il est difficile de maîtriser l'avancement de la réaction à ce stade (palier peu marqué) : l'intermédiaire isolé se situe certainement trop en amont de celui théoriquement attendu (*i.e.* ayant perdu une mole d'oxalate). Pour ce qui est de la faible teneur en carbone mesurée dans l'intermédiaire calciné à 450°C (*b*), il faut savoir que ce dernier a été synthétisé non pas en thermobalance et directement analysé (comme les autres intermédiaires) mais qu'il est issu d'un lot plus important calciné dans un four avec un palier d'environ 40 minutes à 450°C, ce qui a très certainement permis à la décomposition thermique de progresser au-delà du stade de l'intermédiaire oxycarbonate que l'on souhaitait isoler.

Atmosphère	Température (°C)	Teneur en carbone massique mesurée	Teneur massique attendue
Air	20	10,5 %	10,7 %
	800	0,03 %	0 %
Argon	20	10,7 %	10,7 %
	220	14,4 % (<i>a</i>)	11,3 %
	450	1,39 % (<i>b</i>)	3,1 %
	720	0,59 %	ε
	800	0,19 %	ε
	1000	0,065 %	0 %

Tableau XXIV – Teneurs en carbone résiduel dans les intermédiaires de décomposition thermique de l'oxalate mixte $(N_2H_5, H_3O)_{2,9}U_{1,1}Pu_{0,9}(C_2O_4)_5.nH_2O$; (*a*) et (*b*) : voir texte

Dans le cas de l'oxalate mixte uranium-cérium, les teneurs en carbone dans les échantillons ont été mesurées par analyseur carbone-soufre au laboratoire-Pu de Marcoule (NUCLAB). Les teneurs massiques expérimentales ont une précision de ± 20 % relatif au vu des faibles quantités de matières disponibles pour les analyses (~15 mg). Les poudres sont en effet relativement électrostatiques en boîte à gants jusqu'à environ 250°C, donc les trois premières valeurs indiquées sont particulièrement sujettes à caution.

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

Tableau XXV – Teneurs en carbone résiduel dans les intermédiaires de décomposition thermique de l'oxalate mixte $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}_{1,1}\text{Ce}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5.n\text{H}_2\text{O}$

En parallèle à la décomposition des groupements oxalate, un équilibre s'établit entre les gaz CO et CO₂ émis, comme mis en évidence lors de la calcination des oxalates simples de lanthanide (cf. **Chapitre 2, § 2.1.1.4**) : il s'agit de l'équilibre de Boudouard dont l'équation est $2 \text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$.

Dans un premier temps, CO va se dismuter en entraînant la formation de carbone élémentaire, repérable à la couleur de plus en plus foncée de la poudre à partir de 350°C. Puis au-delà de 600°C, l'équilibre de Boudouard s'inverse et le CO₂ émis par la décomposition des groupements carbonate (ou sorbé / occlus dans le solide) va gazéifier le carbone élémentaire, entraînant une diminution de la teneur en carbone élémentaire résiduel dans l'oxyde formé et une émission de CO.

On constate que la teneur massique en carbone résiduel dans les oxydes mixtes calcinés sous argon jusqu'à 1000°C est environ 10 fois plus importante dans le cas de l'oxyde uranium-cérium que dans le cas de l'oxyde uranium-plutonium. Ceci est attribuable à la présence de cérium, puisque la quantification du carbone résiduel dans les oxydes obtenus après calcination sous atmosphère inerte des oxalates simples a montré qu'1 mole de CeO₂ calciné à 1000°C s'accompagnait de 0,4 mole de carbone élémentaire résiduel alors qu'1 mole de PuO₂ calciné à 700°C s'accompagnait seulement de 0,25 mole de carbone élémentaire résiduel [Vigier2007a]. La dernière transition réactionnelle, qui mène à l'oxyde, est retardée en présence de cérium, car celui-ci passe de Ce(III) à Ce(IV) à plus haute température que Pu : l'écart entre les teneurs

3.3 Étude comparée de la décomposition thermique des oxalates mixtes uranium-cérium, thorium-plutonium et uranium-plutonium

en carbone résiduel dans les oxydes mixtes uranium-cérium et uranium-plutonium est donc bien imputable à une différence de redox entre Ce et Pu.

3.3.3. Apports de l'étude de la décomposition thermique des oxalates mixtes sous atmosphère oxydante

La décomposition thermique des oxalates mixtes $(N_2H_5, H_3O)_{2,9}An^{IV}_{1,1}M^{III}_{0,9}(C_2O_4)_5.nH_2O$ ($An = U, Th$ et $M = Ce, Pu$) a également été étudiée sous atmosphère oxydante. Comme observé dans le cas des oxalates de lanthanide, des différences notables sont constatées par rapport à la décomposition sous atmosphère inerte (Figure 88).

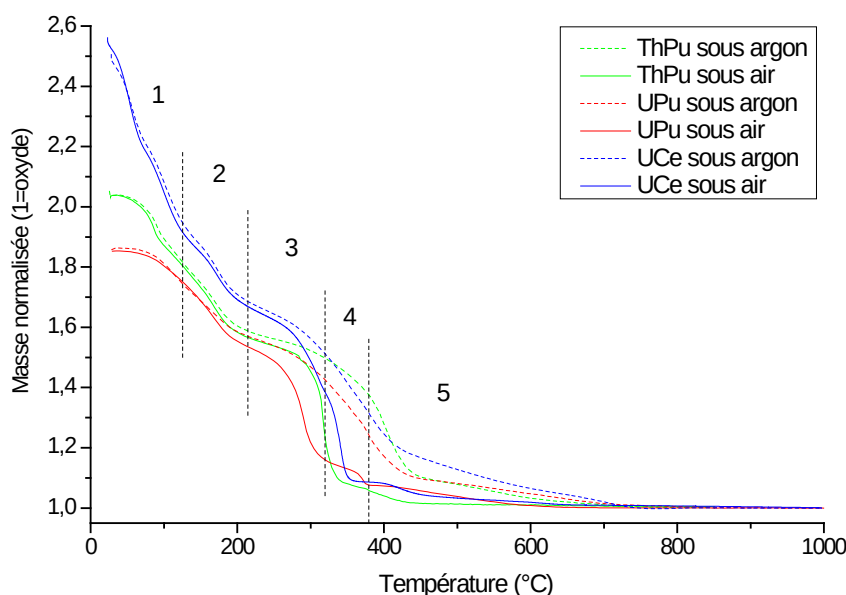


Figure 88 : Comparaison entre les courbes ATG obtenues lors de la calcination sous air et sous argon à 5°C/min des oxalates mixtes $(N_2H_5, H_3O)_{2,9}An^{IV}_{1,1}Pu^{III}_{0,9}(C_2O_4)_5.nH_2O$ ($An = U, Th$)

Les deux premières étapes réactionnelles, *i.e.* la déshydratation et le début de la décomposition des groupements oxalate, ne semblent pas affectées par la nature de l'atmosphère. Par contre, au-delà de 220°C, la décomposition thermique est accélérée sous air quel que soit le système considéré. Ce phénomène est attribuable aux propriétés redox des composés, plus précisément au redox du carbone influencé potentiellement par celui des cations métalliques environnants. De plus, pour les systèmes contenant de l'uranium, un palier très marqué apparaît vers 400°C sous air, consécutif à l'oxydation de l'uranium accompagnée de la démixtion du composé oxalate.

Comme sous argon, la décomposition thermique a lieu en cinq étapes élémentaires (Figure 89). La première étape, de 20 à 140°C, correspondant à la déshydratation de l'oxalate mixte (perte de l'eau zéolitique), est accompagnée de l'émission en moindres quantités de NO et HN₃ ou HCNO dus à la décomposition des réactifs azotés imprégnant la poudre. La deuxième étape, de 140 à 240°C, est marquée par le dégagement de CO₂, H₂O et NO₂ (et potentiellement NH₃ et N₂ non mesurés), provenant du début de la décomposition des groupements oxalate et des cations monochargés. Les troisième et quatrième étapes, de 240 à 370°C, entraînent le dégagement en deux temps de CO₂, NO₂, H₂O et HCNO (et potentiellement NH₃ et N₂ non mesurés), avec formation transitoire d'un intermédiaire instable. Enfin la dernière étape s'accompagne du dégagement majoritaire de CO₂, ainsi que de HCNO et NO₂.

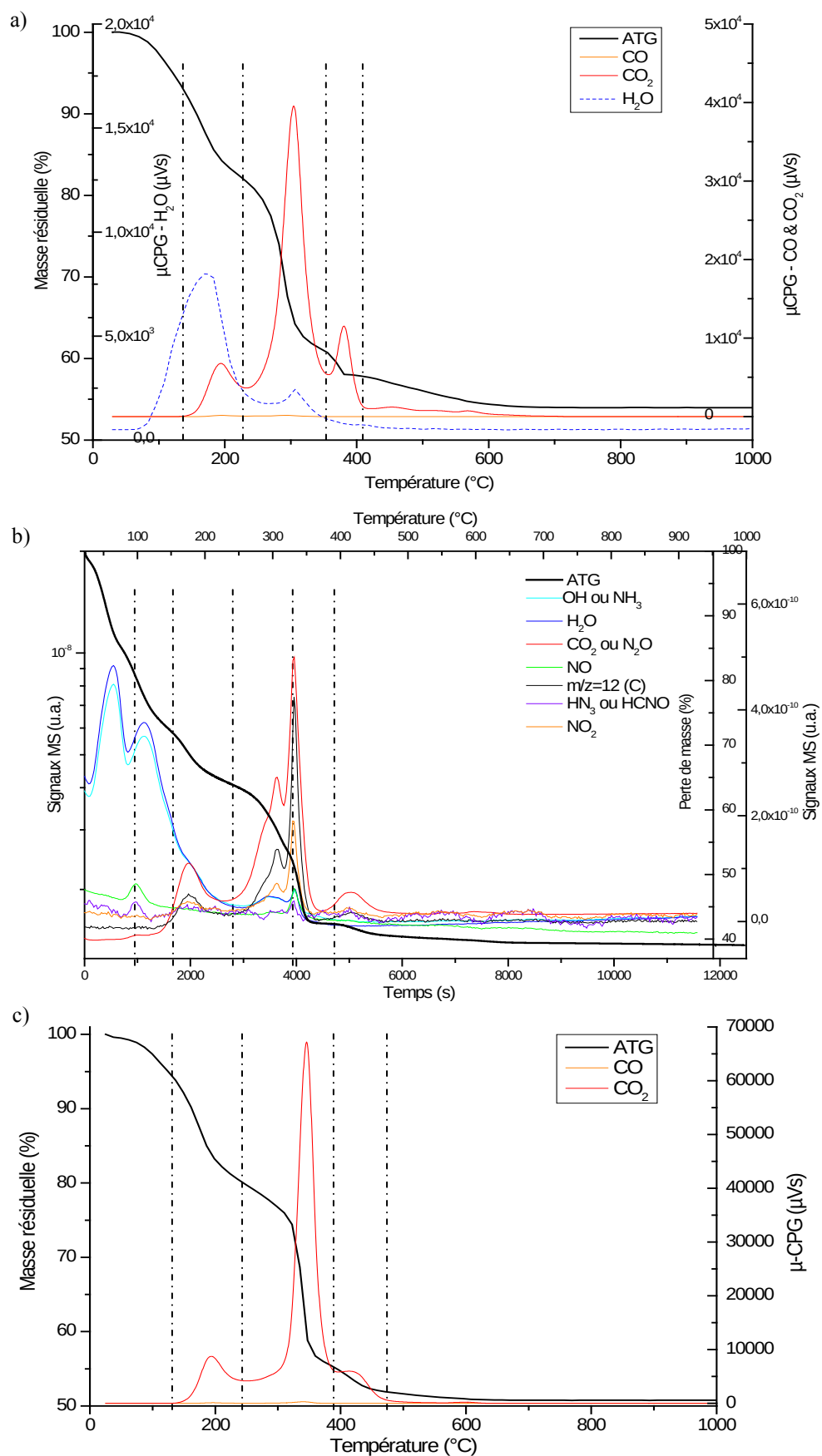


Figure 89 : Détermination des étapes réactionnelles via l'analyse des gaz émis lors du traitement thermique sous air des oxalates mixtes $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{An}^{\text{IV}}_{1,1}\text{M}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5.n\text{H}_2\text{O}$: a) U-Pu, b) U-Ce et c) Th-Pu

3.3 Étude comparée de la décomposition thermique des oxalates mixtes uranium-cérium, thorium-plutonium et uranium-plutonium

Ces résultats ont pu être confirmés par plusieurs techniques de caractérisations des intermédiaires réactionnels de l'oxalate mixte uranium-cérium (Figures 90 et 91).

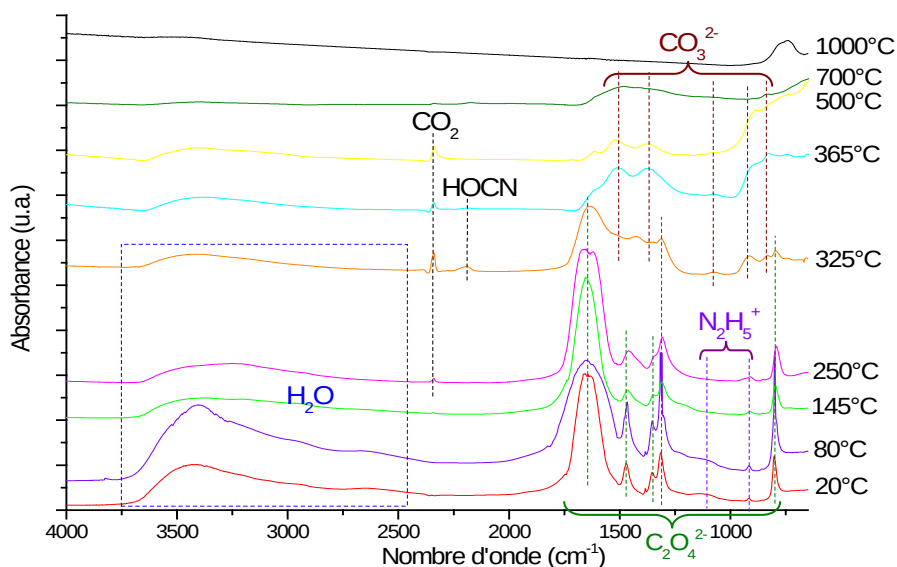


Figure 90 : Spectres IR des intermédiaires de décomposition thermique sous air de l'oxalate mixte $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}_{1,1}^{\text{IV}}\text{Ce}_{0,9}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

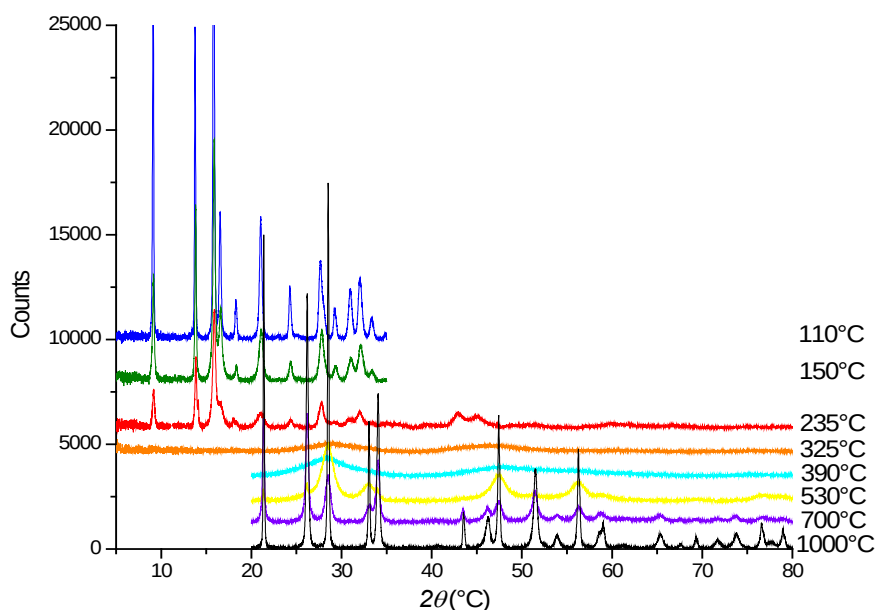


Figure 91 : Diffractogrammes DRX des intermédiaires de décomposition thermique sous air de l'oxalate mixte $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}_{1,1}^{\text{IV}}\text{Ce}_{0,9}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Tout d'abord, la structure de l'oxalate se maintient jusqu'à 240°C, comme le montre le diffractogramme DRX correspondant, et les bandes des groupements oxalate et hydrazinium restent observables jusqu'à cette température en IR.

À 325°C, un intermédiaire oxalato-carbonate amorphe se forme, et le spectre IR correspondant montre en plus l'apparition de bandes caractéristiques indiquant la présence de CO_2 et HOCN sorbés ou occlus dans le solide, qui persistent jusqu'à 500°C.

Vers 365°C, un intermédiaire carbonate se forme et les bandes des groupements carbonate restent présentes jusqu'à plus de 700°C. La persistance de ces groupements résiduels explique les profils de dégagements gazeux observés par spectrométrie de masse.

La structure de l'oxyde mixte $U_{0,55}Ce_{0,45}O_2$ apparaît vers $400^\circ C$, et dès $530^\circ C$ une seconde phase oxyde apparaît : U_3O_8 . L'apparition de cette phase illustre la démixture du solide due à l'oxydation partielle de l'uranium (IV) grâce à l'oxygène de l'air. En remarque, la démixture de la solution solide est potentiellement antérieure à la détection d' U_3O_8 , via la formation transitoire d' UO_3 amorphe. La croissance des phases cubique et orthorhombique en parallèle entraîne un affinement des pics.

Les diffractogrammes DRX des résidus de calcination sous air des autres systèmes oxalates mixtes montrent qu'une seule phase oxyde est obtenue dans le cas du système thorium-cérium (*i.e.* la phase fluorine $Th_{0,55}Ce_{0,45}O_2$), mais que, comme pour le système uranium-cérium, deux phases oxydes sont présentes après calcination dans le cas du système uranium-plutonium : U_3O_8 et l'oxyde mixte $U_xPu_{1-x}O_2$ (avec x très faible), d'après l'affinement des paramètres de maille (Figure 92).

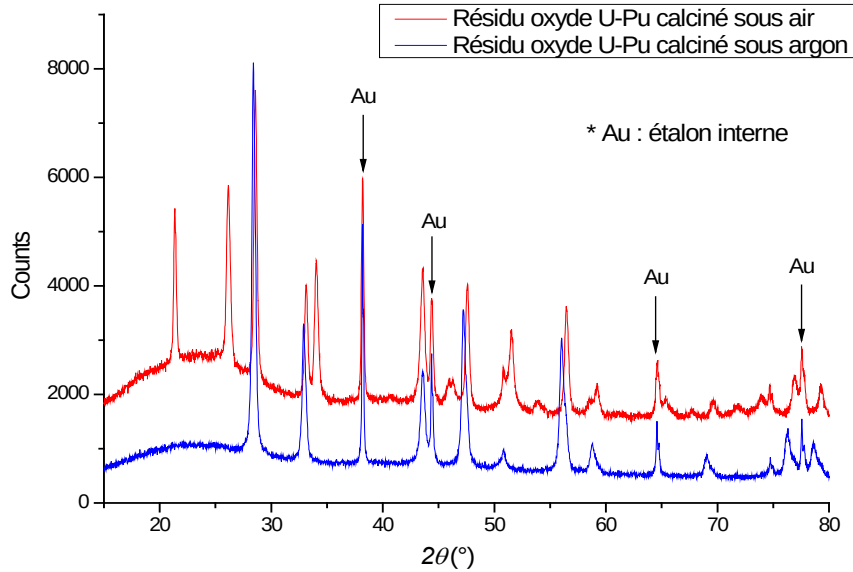
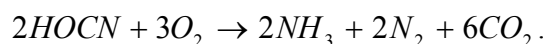
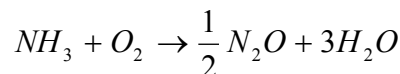
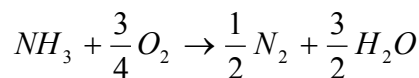
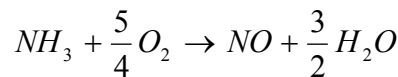
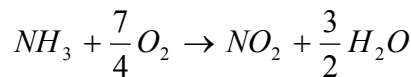
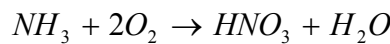
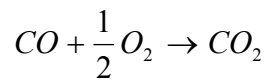


Figure 92 : Comparaison entre les diffractogrammes DRX des résidus oxydes obtenus en fin de décomposition thermique sous air et sous argon de l'oxalate mixte $(N_2H_5, H_3O)_{2,9}U^{IV}_{1,1}Pu^{III}_{0,9}(C_2O_4)_5.nH_2O$

Contrairement à la calcination sous argon, sous air l'émission de HCN est remplacée par celle de NO_2 . Ceci s'explique par le fait que le NH_3 , qui réagissait sous atmosphère inerte avec les gaz carbonés (CO ou CO_2) pour former $HOCN$, qui se décomposait ensuite lui-même en HCN, est préférentiellement oxydé sous air. Différentes interactions gazeuses peuvent avoir lieu sous atmosphère oxydante, comme par exemple :



Comme pressenti, le comportement thermique des oxalates mixtes à base d'actinides est très complexe et difficile à appréhender. La démarche progressive mise en œuvre tout au long de cette étude a permis de dissocier l'influence de différents paramètres sur la décomposition thermique, qu'ils soient internes (nature des cations métalliques, présence ou non de cations monochargés, effet des propriétés redox, structure...) ou externes (paramètres opératoires de calcination) aux systèmes considérés.

Une analyse globale simultanée de plusieurs systèmes oxalates mixtes d'actinides a donc été choisie afin de déterminer leur mécanisme de décomposition thermique sous atmosphère inerte, en constatant que les comportements en température des composés $(N_2H_5,H_3O)_{2,9}An^{IV}_{1,1}M^{III}_{0,9}(C_2O_4)_5.nH_2O$ ($An = Th, U$ et $M = Ce, Pu$) ainsi que du pôle pur $(N_2H_5,H_3O)U^{IV}(C_2O_4)_{2,5}.nH_2O$, isomorphes, étaient similaires.

Nous avons cherché dans la mesure du possible à multiplier les techniques analytiques utilisées. Cependant, en présence de plutonium les manipulations doivent se faire en boîte à gants et sont donc limitées, tandis que le panel des caractérisations est plus élargi et diversifié pour les autres systèmes. Le couplage des résultats expérimentaux obtenus grâce aux différentes techniques analytiques utilisées – analyses thermiques par ATG-ATD/DSC, analyse des gaz en ligne par SM ou μ -CPG, caractérisations des intermédiaires par IR, UV-vis, DRX, MEB et analyse carbone – a permis de proposer un mécanisme général comportant cinq étapes réactionnelles principales, capable de décrire globalement la décomposition thermique sous atmosphère inerte d'argon des différents systèmes oxalate examinés. La première étape correspond à une phase de déshydratation, suivie d'une étape de décomposition partielle des groupements oxalate entraînant une perte de la cristallinité, puis une décomposition massive en deux temps des groupements oxalate subsistants aboutissant à la formation d'un intermédiaire oxycarbonaté, qui se décompose en oxyde lors de la dernière étape réactionnelle. Sous air, cinq étapes réactionnelles principales se distinguent également, proches de celles observées sous argon mis à part le fait que la décomposition des groupements oxalate est accélérée en présence d'oxygène, certainement grâce au redox du carbone (lui-même influencé dans une moindre mesure par le redox des cations métalliques), et qu'une démixtion de la solution solide intervient ensuite en présence d'uranium (formation de UO_3 puis U_3O_8 en parallèle de la phase cubique MO_2).

Même si seule la nature des gaz de calcination observés pour chaque transition réactionnelle a pu être indiquée dans les mécanismes déterminés, les principaux gaz carbonés (CO et CO_2) ont quant à eux pu être quantifiés par μ -CPG. Les variations constatées sur les profils des gaz détectés lors de la calcination d'un même composé oxalate mixte à différentes vitesses de chauffe rendent d'autant plus difficile la formulation des interactions gaz-gaz et solide-gaz mises en jeu car celles-ci dépendent fortement des paramètres opératoires extrinsèques (atmosphère de calcination, débit du gaz de balayage, volume d'échantillon, géométrie du système, phénomènes de diffusion et de transport...).

Par exemple, l'équilibre de Boudouard ($2 CO_{(g)} \leftrightarrow CO_{2(g)} + C_{(s)}$) modifie le rapport CO/CO_2 observé sous atmosphère inerte et donc la teneur en carbone résiduel dans les oxydes. Sous atmosphère oxydante, CO est partiellement oxydé en CO_2 . De même, HCN est observé uniquement sous argon, en faveur de la formation de NO_2 sous air : ceci s'explique par le fait que HCN est un produit de dégradation de $HCNO$, lui-même formé par interaction sous atmosphère inerte entre NH_3 et un gaz carboné (CO ou CO_2), alors que sous atmosphère oxydante NH_3 sera préférentiellement oxydé en NO_2 .

D'autre part, comme l'ont montré les études menées par Venault, le protocole de synthèse et de conditionnement de la poudre (notamment l'imprégnation par les eaux mères oxaliques résiduelles ou la technique de séchage) ont également une influence notable sur la nature et la quantité des gaz émis en début de calcination [Venault2011].

Dans un effort de modélisation de l'opération de co-conversion en oxyde, la quantification plus précise des gaz de décomposition, ainsi que les subtilités propres à chaque système oxalate mixte, sont à envisager pour la poursuite des études.

3.4. Modélisation physico-chimique de la calcination des oxalates mixtes U-Ce et U-Pu sous argon

3.4.1. Calcul des paramètres thermodynamiques

Des exemples de profils de flux de chaleur observés lors de la calcination sous air et sous argon d'oxalates mixtes uranium-plutonium et uranium-cérium sont présentés Figures 93 et 94 respectivement. Les enthalpies de réactions associées à chaque étape élémentaire ont été calculées en intégrant les pics d'ATD ou de DSC correspondant. Les valeurs indiquées pour chaque système dans le Tableau XXVI sont moyennées sur les différents essais et les différentes vitesses de chauffe employées (2, 5, 10 et 20°C/min). On constate que les enthalpies réactionnelles des systèmes oxalates mixtes uranium-cérium et uranium-plutonium sont proches (sauf pour la phase de déshydratation car l'oxalate mixte uranium-cérium est beaucoup plus humide que l'oxalate uranium-plutonium).

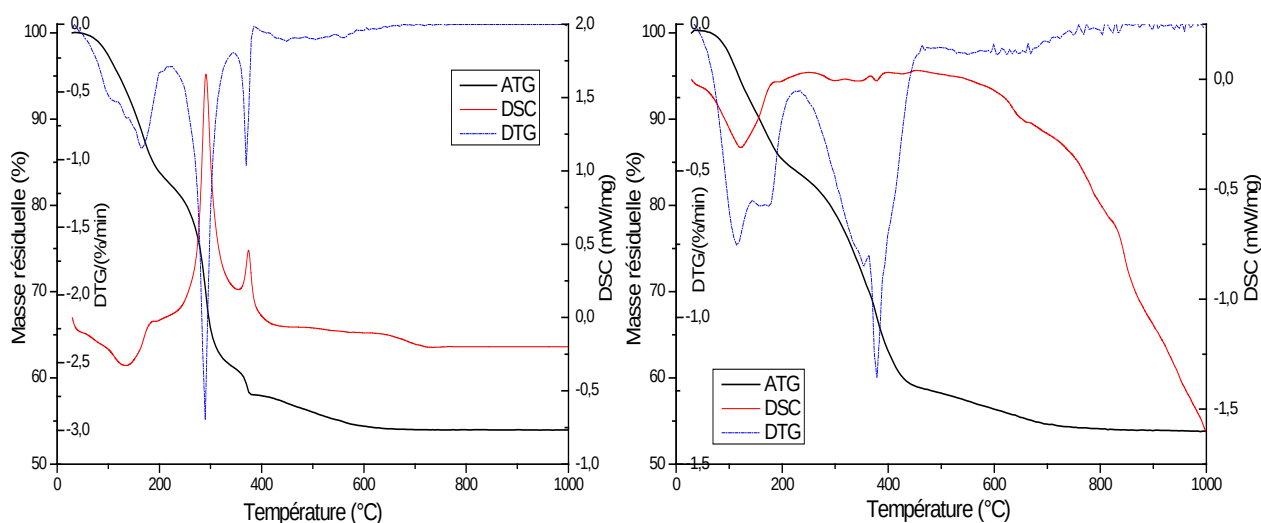


Figure 93 : Flux de chaleurs observés lors de décomposition thermique sous air (gauche) et sous argon (droite) de l'oxalate mixte $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}_{1,1}\text{Pu}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5.n\text{H}_2\text{O}$

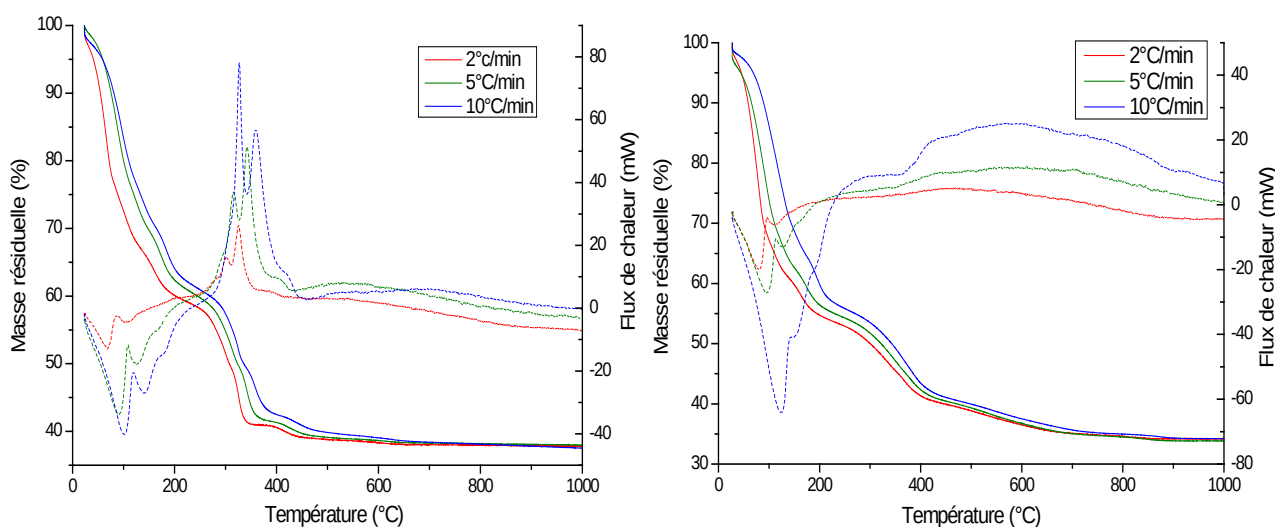


Figure 94 : Flux de chaleurs observés lors de décomposition thermique sous air (gauche) et sous argon (droite) de l'oxalate mixte $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}_{1,1}\text{Ce}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5.n\text{H}_2\text{O}$

Atmosphère	Étape élémentaire	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	
		U-Ce	U-Pu
Air	1' + 2'	990 ± 50	390 ± 30
	3' + 4'	- 565 ± 50	- 745 ± 50
	5'	15 ± 5	10 ± 5
Argon	1 + 2	1020 ± 60	315 ± 30
	3 + 4	45 ± 10	50 ± 10
	5	10 ± 5	15 ± 5

Tableau XXVI – Chaleurs de réaction associées à la calcination des oxalates mixtes $(N_2H_5, H_3O)_{2,9}U^{IV}_{1,1}M^{III}_{0,9}(C_2O_4)_5.nH_2O$ (M = Ce ou Pu) sous air et sous argon

3.4.2. Calcul des paramètres cinétiques

Afin de modéliser globalement le comportement thermique de l'oxalate mixte uranium-plutonium sous argon, les courbes ATG obtenues à quatre vitesses de chauffe différentes ont été utilisées pour calculer les paramètres cinétiques correspondant à chaque étape élémentaire, à l'aide du logiciel *Netsch Thermokinetics 3.1*.

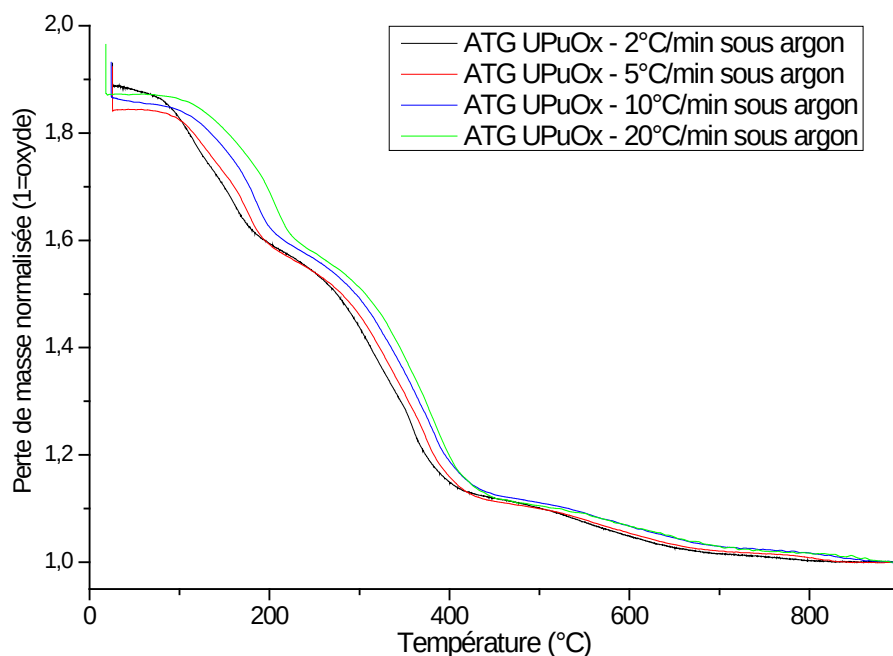


Figure 95 : Courbes ATG obtenues lors de la calcination de $(N_2H_5, H_3O)_{2,9}U^{IV}_{1,1}Pu^{III}_{0,9}(C_2O_4)_5.nH_2O$ sous flux d'argon (3NL/h) à quatre vitesses de chauffe différentes (2, 5, 10 et 20 °C/min)

Dans un premier temps, une analyse « sans modèle » de type Friedman est réalisée afin d'évaluer la dépendance de l'énergie d'activation E et du facteur pré-exponentiel A avec l'avancement de la réaction α lors de la calcination.

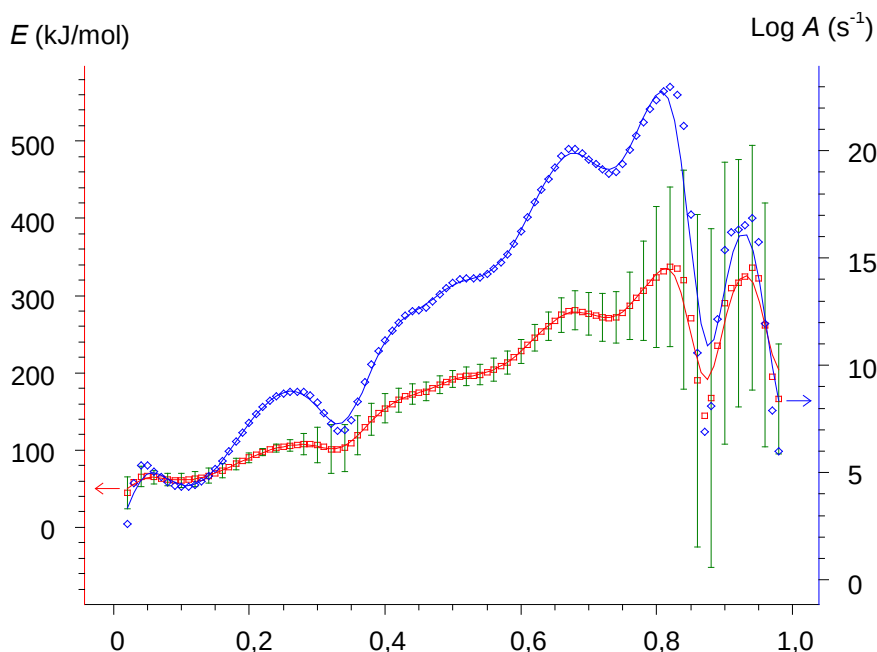


Figure 96 : Analyse de Friedman – décomposition thermique sous argon de l'oxalate mixte $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}^{\text{IV}}_{1,1}\text{Pu}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5.n\text{H}_2\text{O}$

Les cinq étapes réactionnelles se devinent sur le graphe ci-dessus (Figure 96), et les valeurs des paramètres cinétiques suivantes y sont associées :

- première étape ($0,05 \leq \alpha \leq 0,20$) : $E_1 \approx 65$ kJ/mol et $\log(A_1) \approx 6$ s⁻¹ ;
- deuxième étape ($0,20 \leq \alpha \leq 0,35$) : $E_2 \approx 100$ kJ/mol et $\log(A_2) \approx 10$ s⁻¹ ;
- troisième étape ($0,35 \leq \alpha \leq 0,65$) : $E_3 \approx 190$ kJ/mol et $\log(A_3) \approx 14$ s⁻¹ ;
- quatrième étape ($0,65 \leq \alpha \leq 0,80$) : $E_4 \approx 300$ kJ/mol et $\log(A_4) \approx 20$ s⁻¹ ;
- cinquième étape ($0,80 \leq \alpha \leq 0,95$) : $E_5 \approx 350$ kJ/mol et $\log(A_5) \approx 23$ s⁻¹.

Comme précédemment, ces valeurs approximatives servent de paramètres de départ pour la régression non-linéaire qui permet de déterminer les modèles cinétiques correspondant à chaque étape élémentaire par simulation des courbes ATG. Les résultats de la régression non-linéaire sont présentés Figure 97.

Parmi les différentes équations de modèle cinétique testées, la meilleure description des courbes ATG à partir des énergies d'activation et facteurs pré-exponentiels calculés par la méthode de Friedman est obtenue avec des modèles cinétiques de type An (loi de nucléation-croissance d'Avrami-Erofeev d'ordre n). L'équation du modèle cinétique An est : $f(\alpha) = n(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{(n-1)/n}$.

Les paramètres cinétiques correspondant à chaque étape élémentaire, ajustés par régression non-linéaire, sont regroupés dans le Tableau XXVII. Le coefficient de corrélation obtenu avec les paramètres ainsi calculés est supérieur à 0,99989.

3.4 Modélisation physico-chimique de la calcination des oxalates mixtes U-Ce et U-Pu sous argon

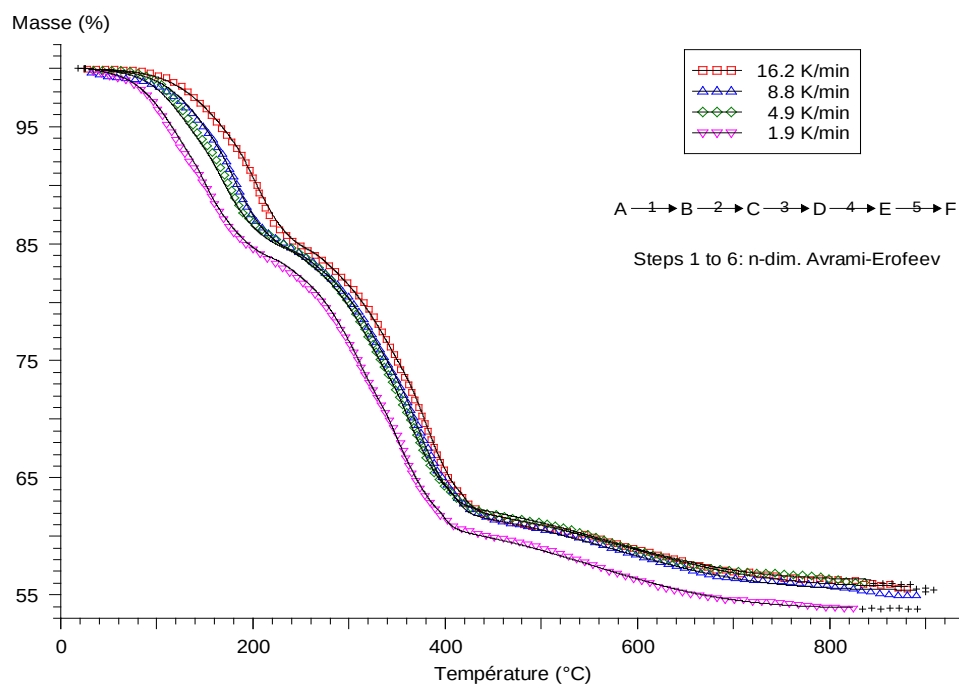


Figure 97 : Détermination des paramètres cinétiques associés à la calcination sous argon de l'oxalate mixte $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}^{\text{IV}}_{1,1}\text{Pu}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5.n\text{H}_2\text{O}$

	Étape élémentaire	Modèle cinétique $f(\alpha)$	Ordre n	$\log A \text{ (s}^{-1}\text{)}$	E (kJ.mol ⁻¹)
1	$(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}^{\text{IV}}_{1,1}\text{Pu}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5.n\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}^{\text{IV}}_{1,1}\text{Pu}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5$	An	0,62	6,2	68,4
2	$(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}^{\text{IV}}_{1,1}\text{Pu}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \rightarrow (\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{0,9}\text{U}^{\text{IV}}_{1,1}\text{Pu}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$	An	0,38	12,1	128,2
3	$(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{0,9}\text{U}^{\text{IV}}_{1,1}\text{Pu}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \rightarrow \text{intermédiaire oxalato-carbonate}$	An	0,43	14,2	190,5
4	$\text{intermédiaire oxalato-carbonate} \rightarrow \text{U}^{\text{IV}}_{1,1}\text{Pu}^{\text{III}}_{0,9}\text{O}_2(\text{CO}_3)_{1,55}$	An	0,36	31,1	415,6
5	$\text{U}^{\text{IV}}_{1,1}\text{Pu}^{\text{III}}_{0,9}\text{O}_2(\text{CO}_3)_{1,55} \rightarrow 2 \text{U}^{\text{IV}}_{0,55}\text{Pu}^{\text{IV}}_{0,45}\text{O}_2$	An	0,12	24,0	438,3

Tableau XXVII – Paramètres cinétiques associées à la calcination sous argon de l'oxalate mixte $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}^{\text{IV}}_{1,1}\text{Pu}^{\text{III}}_{0,9}(\text{C}_2\text{O}_4)_5.n\text{H}_2\text{O}$

De la même manière, les paramètres cinétiques correspondant à la calcination sous argon de l'oxalate mixte uranium-cérium ont été déterminés, tout d'abord à l'aide d'une analyse isoconversionnelle sans-modèle puis, au vu des similitudes avec la décomposition thermique de l'oxalate mixte uranium-plutonium, par affinement en intégrant des modèles cinétiques du type *An*. Les résultats sont fournis dans le Tableau XXVIII. On constate que les énergies d'activation et facteurs pré-exponentiels sont proches de ceux correspondant à la calcination de l'oxalate mixte uranium-plutonium, sauf pour les deux dernières étapes réactionnelles, pour lesquelles les paramètres d'Arrhénius sont plus faibles dans le cas du système uranium-cérium.

	Étape élémentaire	Modèle cinétique $f(\alpha)$	Ordre n	$\log A \text{ (s}^{-1}\text{)}$	E (kJ.mol ⁻¹)
1	$(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}_{1,1}^{\text{IV}}\text{Ce}_{0,9}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_5.n\text{H}_2\text{O}$ → $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}_{1,1}^{\text{IV}}\text{Ce}_{0,9}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_5$	An	0,79	5,8	59,4
2	$(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}_{1,1}^{\text{IV}}\text{Ce}_{0,9}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_5$ → $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{0,9}\text{U}_{1,1}^{\text{IV}}\text{Ce}_{0,9}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$	An	0,65	10,8	113,6
3	$(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{0,9}\text{U}_{1,1}^{\text{IV}}\text{Ce}_{0,9}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ → intermédiaire oxalato-carbonate	An	0,36	12,6	171,4
4	intermédiaire oxalato-carbonate → $\text{U}_{1,1}^{\text{IV}}\text{Ce}_{0,9}^{\text{III}}\text{O}_2(\text{CO}_3)_{1,55}$	An	0,29	12,3	190,6
5	$\text{U}_{1,1}^{\text{IV}}\text{Ce}_{0,9}^{\text{III}}\text{O}_2(\text{CO}_3)_{1,55}$ → $2 \text{U}_{0,55}^{\text{IV}}\text{Ce}_{0,45}^{\text{IV}}\text{O}_2$	An	0,26	13,6	284,2

Tableau XXVIII – Paramètres cinétiques associées à la calcination sous argon de l'oxalate mixte $(\text{N}_2\text{H}_5, \text{H}_3\text{O})_{2,9}\text{U}_{1,1}^{\text{IV}}\text{Ce}_{0,9}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_5.n\text{H}_2\text{O}$

Bien qu'il rende compte de manière satisfaisante des résultats expérimentaux, la validité du modèle cinétique choisi n'est pas démontrée. Pijolat&Soustelle [Pijolat2005] soulignent par exemple que les lois d'Avrami-Erofeev *An*, tenant compte à la fois des processus de nucléation et de croissance, supposent que les nucléi peuvent apparaître dans tout le volume des particules, alors que pour les réactions de décomposition l'apparition des nucléi est plus généralement observée en surface des particules. Au vu de la difficulté à déterminer à partir d'observations microscopiques où a lieu la nucléation, les auteurs conseillent de réaliser un « test $f(\alpha)$ » (exposé dans la référence ci-dessus) pour savoir si la nucléation est surfacique ou volumique, et plus fondamentalement si la vitesse réactionnelle peut être exprimée par le biais d'un modèle cinétique $f(\alpha)$ ou non.

Compte-tenu du nombre de réactions successives mis en jeu, une détermination plus fine et physiquement plus étayée des mécanismes cinétiques, pour nécessaire qu'elle soit pour aller plus loin, dépassait nos objectifs dans le cadre de cette thèse. L'orientation retenue était en effet (1) l'esquisse d'un premier modèle global, notamment pour la comparaison des systèmes U-Pu et U-Ce et (2) la vérification du caractère simulat du premier système par le second pour des essais technologiques.

3.4.3. Simulations de la décomposition thermique en fonction du programme de température imposé

A l'aide des paramètres thermodynamiques et cinétiques ainsi calculés, il est possible de simuler le comportement thermique des systèmes oxalates mixtes uranium-cérium et uranium-plutonium sous argon, en imposant une programmation en température choisie.

La Figure 98 compare l'avancement de la réaction α en fonction de la température, pour une rampe de température linéaire de 20 à 1000°C à 5°C/min, au travers des courbes simulées pour les oxalates mixtes uranium-cérium et uranium-plutonium.

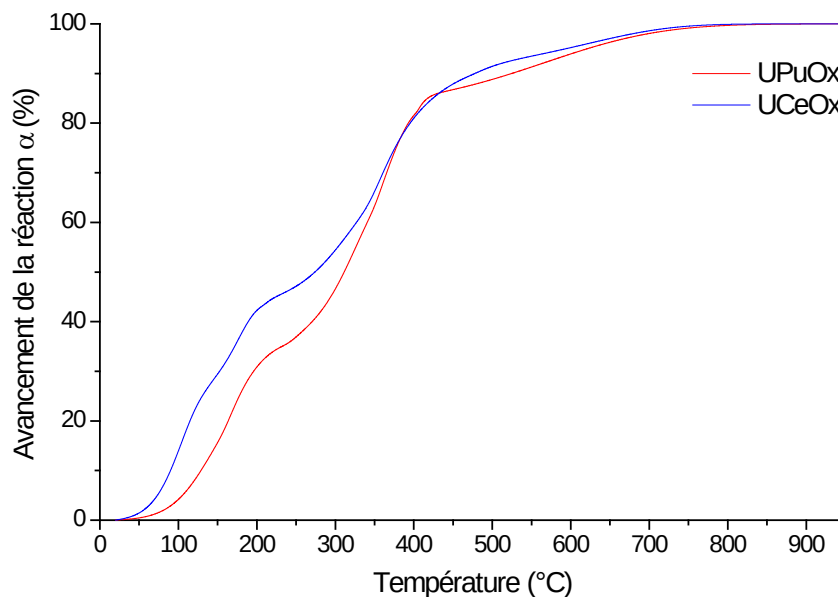


Figure 98 : Avancement de la réaction de décomposition thermique à 5°C/min sous argon des oxalates mixtes $(N_2H_5, H_3O)_{2,9}U^{IV}_{1,1}M^{III}_{0,9}(C_2O_4)_5.nH_2O$ (M= Ce ou Pu) simulé à l'aide des paramètres cinétiques calculés

Avec la même programmation en température, il est possible de simuler également les diagrammes de spéciation en température de la phase solide (Figure 99). Les lettres A, B à E et F désignent respectivement l'oxalate mixte initial, les différents intermédiaires réactionnels et l'oxyde mixte.

Comme observé précédemment, les comportements en température des systèmes oxalates mixtes uranium-cérium et uranium-plutonium sont similaires : les diagrammes de spéciation sont semblables, même si les intermédiaires oxalato-carbonate et carbonate semblent plus stabilisés en présence de cérium, en cohérence avec les observations réalisées par IR, expliquant la traîne plus marquée sur la courbes ATG lors de la dernière étape réactionnelle. Ainsi, l'oxyde mixte uranium-cérium apparaît à une température supérieure d'environ 50°C par rapport à l'oxyde mixte d'uranium-plutonium, ce qui concorde avec les observations réalisées par DRX-HT.

La nature des cations métalliques composant l'oxalate mixte, et notamment la présence de cérium en place de plutonium, semble donc plus influencer sur la phase de décomposition des groupements oxalate que sur la phase de déshydratation : les groupements carbonés apparaissent plus stabilisés thermiquement en présence de cérium. Cette observation est en cohérence avec l'observation par EXAFS d'une oxydation complète du Ce(III) en Ce(IV) à des températures plus élevées en référence à celle du Pu(III) en Pu(IV) [Martin P.2007; Vigier2007a]. L'influence du redox du cation trivalent dans la solution solide oxalate, malgré une transition +III à +IV qualitativement semblable, peut ainsi expliquer la nuance de comportement entre les deux systèmes. Cet aspect est à prendre en compte pour les essais technologiques réalisés sur système simulant U-Ce, et il semble utile pour la suite de réaliser une étude EXAFS comparée sur les systèmes uranium-cérium et uranium-plutonium pour affiner ces tendances, notamment pour suivre la transition $Pu^{III} \rightarrow Pu^{IV}$ entre 600 et 900°C afin de comparer les résultats à ceux précédemment obtenus sur le système U-Ce par N. Vigier.

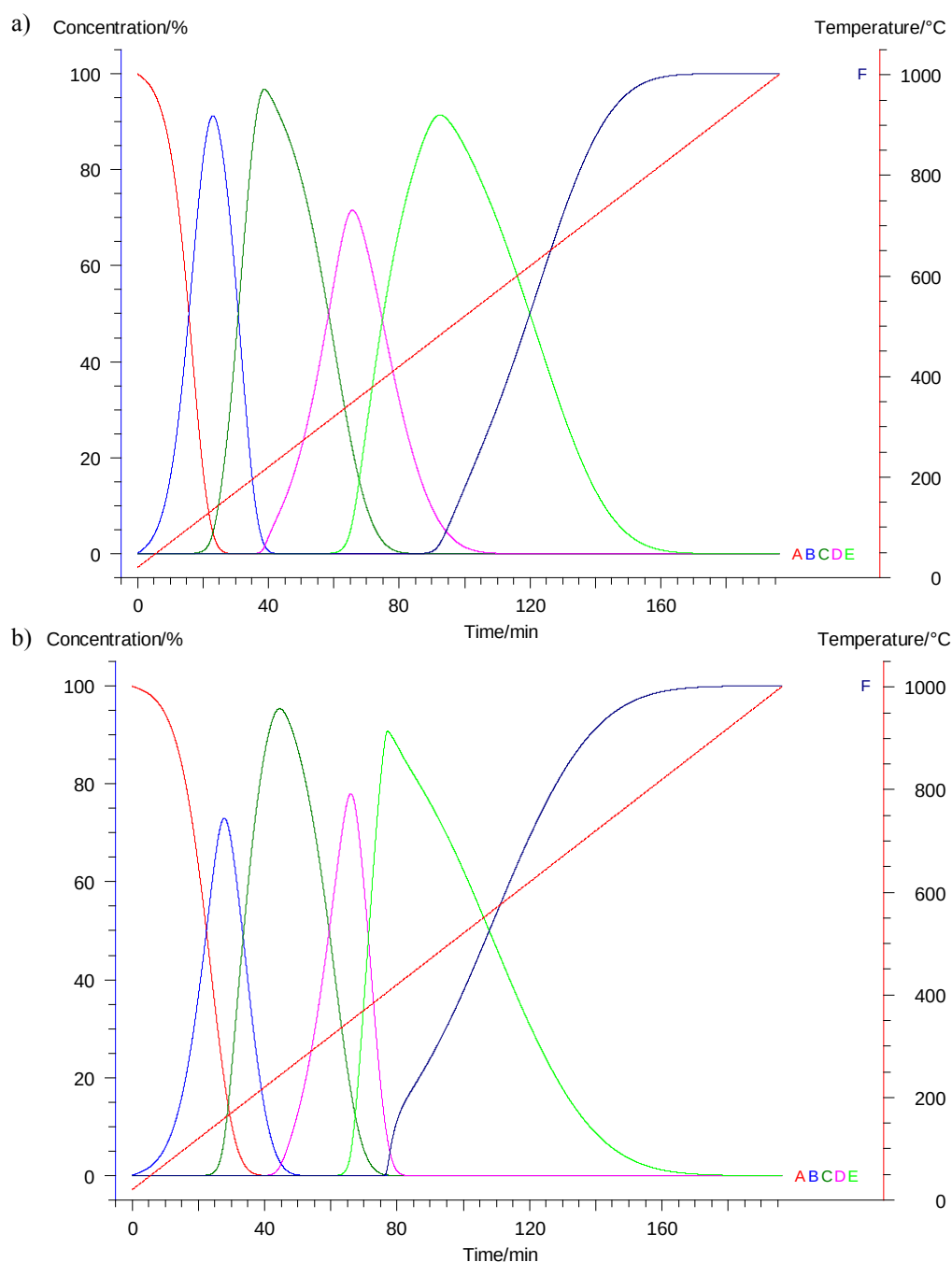


Figure 99 : Diagrammes de spéciation en température de la phase solide simulés pour la calcination des oxalates mixtes $(N_2H_5, H_3O)_{2,9}U^{IV}_{1,1}M^{III}_{0,9}(C_2O_4)_5.nH_2O$ sous argon : a) $M=Ce$ et b) $M=Pu$

En vue d'une application industrielle, une calcination continue en deux secteurs, grâce à une configuration double-fours, peut être pertinente en référence à l'utilisation d'un seul four à vis, notamment pour réduire les importantes contraintes thermiques sur une vis unique entre la température d'entrée et la température maximale de calcination (typiquement de 800°C).

Le schéma suivant (Figure 100) présente une programmation en température possible dans une configuration industrielle double-fours : dans un premier secteur, le précurseur oxalate est introduit en continu dans un four de séchage/calcination, présentant un palier de 20 minutes à 450°C, puis la poudre obtenue est transférée de même en continu dans un four de finition, imposant un palier de 30 minutes par exemple à 850°C.

Profil de température dans les fours

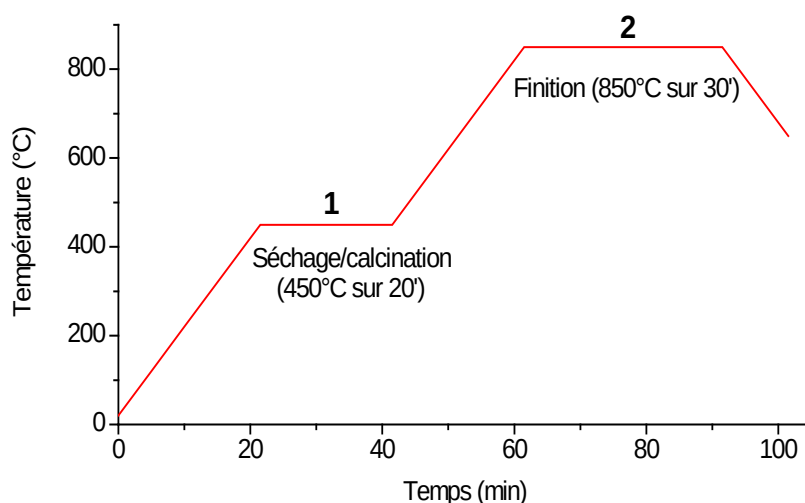


Figure 100 : Programmation en température par paliers pour une potentielle configuration industrielle double-fours

Dans ces conditions, et en gardant à l'esprit les limites du modèle précédent, dont les approximations ont été évoquées (complexité des structures intermédiaires, absence d'étude phénoménologique des cinétiques, paramètres cinétiques et thermodynamiques de transitions de la phase solide incluant une contribution non négligeable issue des réactions impliquant les gaz émis), il est possible de prédire l'avancement de la réaction de décomposition thermique sous atmosphère inerte de l'oxalate en oxyde mixte, ainsi que la composition de la phase solide, en fonction de la programmation en température.

La figure 101 illustre les résultats obtenus en imposant à la poudre d'oxalate uranium-plutonium la programmation en température décrite ci-dessus. Dans cette configuration, l'oxalate se décomposerait durant l'introduction dans le premier four de séchage/calcination, et, en sortie de ce secteur (après un palier de 20 minutes à 450°C), la poudre serait composée d'environ 25% massique d'oxyde et d'environ 75% massique du dernier intermédiaire réactionnel carbonaté. Le passage dans le four de finition (à 850°C) devrait permettre d'achever la conversion en oxyde, par décomposition de l'intermédiaire carbonaté restant et dégagement des gaz sorbés ou occlus au sein de la poudre, et également de consommer une partie du carbone élémentaire résiduel (non représenté dans les diagrammes de spéciation) précédemment formé par interactions gazeuses.

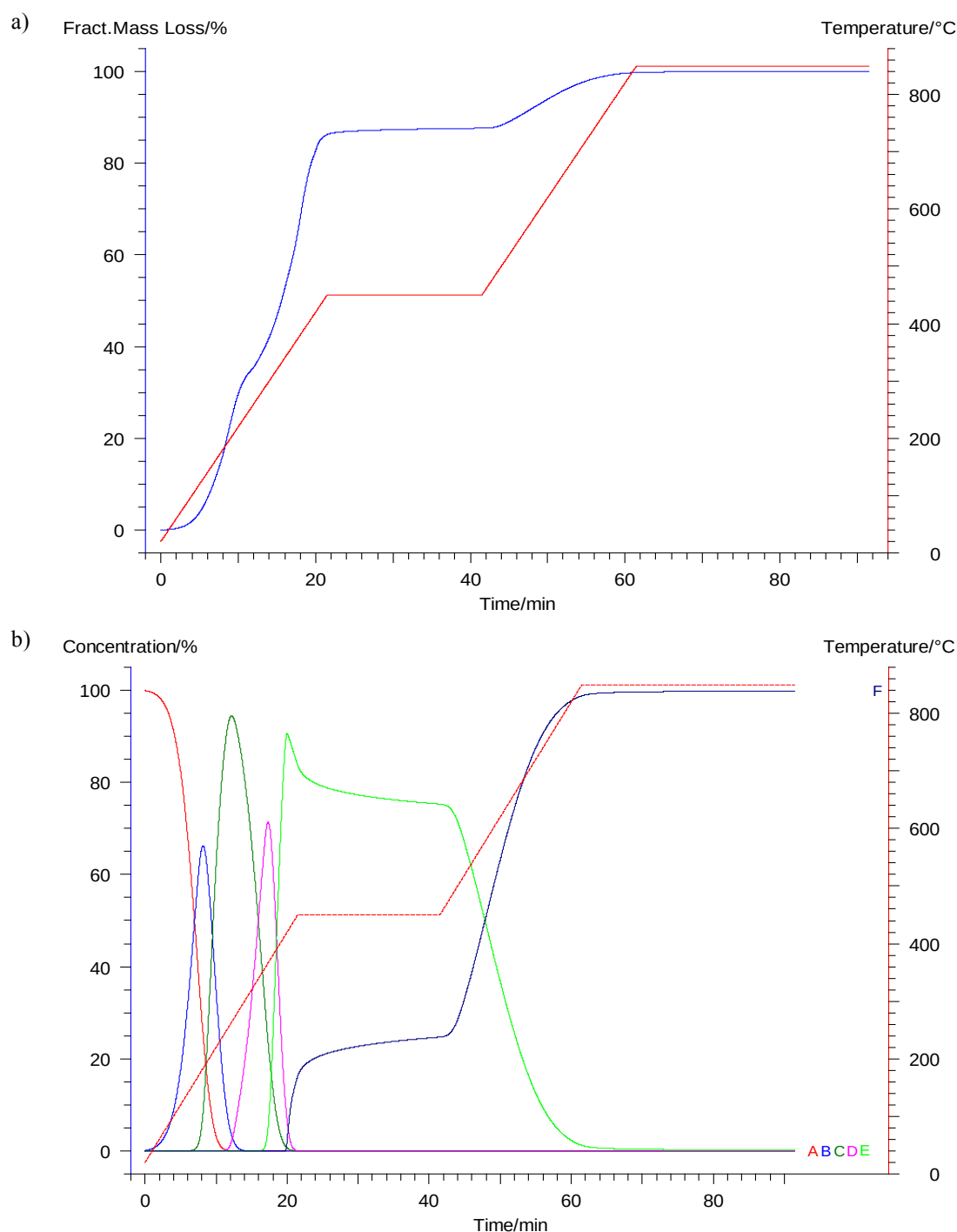


Figure 101 : Avancement de la réaction a) et diagramme de spéciation b) simulés, correspondant à la calcination de l'oxalate mixte uranium-plutonium sous atmosphère inerte avec une programmation en température par paliers de type configuration industrielle double-fours

Cette extrapolation ne constitue toutefois qu'une représentation non validée à ce stade, le modèle physico-chimique n'ayant pas été confronté à des données expérimentales indépendantes de celles utilisées pour la construction du modèle.

En revanche, cette première ébauche de modèle dont les potentialités sont évoquées dans ce paragraphe, fait apparaître que le système U-Ce peut être utilisé raisonnablement comme simulant du système U-Pu moyennant une prise en compte de nuances au niveau d'un décalage en température de quelques dizaines de degrés dans la décomposition des derniers intermédiaires jusqu'à l'oxyde.

3.4 Modélisation physico-chimique de la calcination des oxalates mixtes U-Ce et U-Pu sous argon

L'étape ultérieure, dans le cadre de la poursuite des travaux engagés dans cette thèse, consisterait donc à vérifier expérimentalement dans un four technologique (sur système U-Ce) la validité des prédictions de ce premier modèle physico-chimique.

Après optimisation et affinements ultérieurs du modèle, la transposition à un système U-Pu pourrait ensuite être réalisée avec une relativement bonne représentativité, compte tenu des résultats de la comparaison entre le système réel et le système simulé obtenus ici à une échelle analytique.

Les chaleurs de réaction correspondant aux différentes étapes élémentaires des mécanismes de décomposition thermique des oxalates mixtes uranium-cérium et uranium-plutonium sous air et sous argon ont été calculées. Les grandeurs obtenues pour les deux systèmes sont proches (sauf concernant la phase de déshydratation car l'oxalate mixte uranium-cérium utilisé s'est révélé beaucoup plus humide que l'oxalate uranium-plutonium, compte tenu des protocoles de préparation différents).

Les paramètres cinétiques apparents (*i.e.* énergie d'activation, facteur pré-exponentiel et équation du modèle cinétique), correspondant à chaque étape élémentaire du mécanisme de décomposition thermique des oxalates mixtes uranium-cérium et uranium-plutonium, ont été déterminés, sous argon uniquement puisque la conversion en oxyde mixte des précurseurs oxalates doit être conduite à ce stade de développement sous balayage d'un gaz inerte afin d'éviter la démixtion de la solution solide oxyde. Pour les deux systèmes, ces paramètres permettent d'obtenir une bonne simulation des analyses thermogravimétriques aux quatre vitesses de calcination employées. Néanmoins, comme évoqué précédemment, les paramètres calculés sont des grandeurs apparentes, reflétant globalement la contribution des différents phénomènes qui se superposent lors d'une étape réactionnelle (décomposition de la phase solide mais aussi interactions gaz-gaz et solide-gaz). De plus, les modèles cinétiques les plus aptes à simuler le comportement en température des systèmes sont des lois de type An (Avrami-Erofeev d'ordre n), compatibles avec une nucléation en volume, alors que pour les réactions de décomposition l'apparition des nucléi est plus généralement observée en surface des particules [Pijolat2005].

Pour aller plus loin dans cette description cinétique, il serait nécessaire d'identifier la ou les étape(s) cinétiquement limitante(s) du mécanisme et d'en approfondir l'étude à l'échelle microscopique, afin d'établir les mécanismes de nucléation et de croissance cristalline, pour pouvoir choisir le modèle d'analyse cinétique approprié et ainsi décrire les subtilités des phénomènes observés, ce que ne permet pas de faire le modèle macroscopique proposé ici. Il serait aussi utile d'introduire la description des interactions avec la phase gazeuse, notamment pour prédire la formation du carbone élémentaire. Le *Chapitre 4* en propose une première approche.

Ces réserves faites, nous avons cependant montré que le présent modèle pouvait être utilisé pour prédire le déroulement de la calcination de l'oxalate mixte uranium-plutonium dans un réacteur de calcination de type double-four. Avant d'extrapoler ces résultats à une échelle procédée, il faudrait bien sûr valider ces prédictions par comparaison à des résultats mesurés sur réacteur R&D.

Enfin, la comparaison des diagrammes de spéciation en température des systèmes uranium-cérium et uranium-plutonium confirme que leurs comportements sont très similaires, même si la présence de cérium tendrait à stabiliser à plus haute température qu'en présence de plutonium les intermédiaires carbonatés, ce qui est cohérent avec les observations réalisées par infrarouge et également avec les conclusions tirées de l'étude comparative des oxalates simples de cérium et de plutonium (III). L'oxyde mixte uranium-cérium apparaît environ 50°C plus haut que l'oxyde d'uranium-plutonium, ce qui concorde avec les observations réalisées par DRX-HT. La nature des cations métalliques composant l'oxalate mixte, et notamment la présence de cérium, semble donc influencer sur la phase de décomposition des groupements oxalate.

L'oxalate mixte uranium-cérium apparaît donc comme un analogue pertinent pour simuler d'un point de vue macroscopique le comportement thermique de l'oxalate mixte uranium-plutonium.

CHAPITRE 4

MODELISATION MATHEMATIQUE ET SIMULATION NUMERIQUE DE LA TRANSFORMATION D'UN LIT DE POUDRE

Chapitre 4

Modélisation mathématique et simulation numérique de la transformation d'un lit de poudre statique

4.1. Objectifs et démarche

Ce dernier chapitre est consacré à l'ébauche d'un modèle de simulation numérique de la calcination d'un oxalate en oxyde dans un réacteur. L'objectif est d'aller plus loin que la modélisation physico-chimique réalisée dans les précédents chapitres qui suppose la transformation d'un volume élémentaire de solide, en intégrant au modèle des considérations de mécanique des fluides (*i.e.* écoulement, phénomènes de transport, diffusion...).

Ce modèle mathématique est conçu pour décrire la transformation d'un lit de poudre statique, avec une géométrie reflétant celle des expériences de thermogravimétrie. L'accent est plus particulièrement porté sur la mise en évidence et la compréhension de l'influence de l'équilibre de Boudouard, en parallèle à la décomposition thermique, afin de simuler l'effet de la variation de plusieurs paramètres sur le comportement thermique du système. L'intérêt est d'acquérir de premières informations sur l'évolution des flux de gaz carbonés et de la teneur en carbone élémentaire, afin d'obtenir des indications préliminaires sur les interactions solide-gaz et sur comment contrôler (diminuer) la teneur en carbone résiduel dans les oxydes.

Le système modèle que constitue la conversion en oxyde de l'oxalate de cérium sous balayage de gaz inerte (argon) a été choisi, car il est à la fois relativement simple et représentatif de l'interaction des gaz carbonés avec le solide.

Le code de calcul a été construit sur la base d'un modèle existant, précédemment développé à l'Institut Jean Lamour. Les principales caractéristiques de ce modèle sont présentées dans un premier temps, puis les modifications effectuées afin de l'adapter à la simulation de la calcination de l'oxalate de cérium en oxyde sont explicitées dans un second temps. Les résultats tirés de la modélisation sont ensuite exposés et discutés.

4.2. Modélisation de réactions hétérogènes solide-gaz : le modèle « Boulet »

De nombreux procédés industriels reposent sur la transformation de la matière par réactions hétérogènes solide-gaz (réduction d'oxydes, combustion et gazéification des matériaux carbonés, purification de gaz par absorption...). La compréhension et la simulation du comportement de ces systèmes réactifs, dans le but de maîtriser et d'optimiser les paramètres opératoires (et donc la productivité) à l'échelle du procédé, recèlent donc un intérêt économique majeur. Ceci explique la grande variété de modèles décrivant la cinétique de transformation d'une phase solide, pilotée par des réactions

solide-gaz, publiés dans la littérature. En faire l'inventaire dépasse l'objectif de ce paragraphe, le lecteur pourra se référer à cet effet aux revues bibliographiques de Patisson [Patisson1998] et Heesink [Heesink1993]. Les différents modèles recherchent tous à décrire à la fois les processus réactionnels et les processus de transport associés, qui interviennent du fait de la nature hétérogène des réactions. On peut classer ces modèles de différentes manières, selon leurs hypothèses de base et leur degré de complexité, ou selon la description qu'ils font de la phase solide (par exemple : modèles de grains, modèles de pores, modèles pseudo-homogènes). Pour notre étude, nous avons utilisé et adapté le modèle pseudo-homogène « Boulet », décrit ci-après.

4.2.1. Principe

Le modèle « Boulet », développé en 1998 par F. Patisson et coll. [Patisson1998], est un modèle mathématique général permettant de simuler le comportement cinétique et thermique d'une particule de solide poreux au sein duquel une réaction solide-gaz a lieu, celle-ci pouvant être endo- ou exothermique, équimolaire ou non, réversible ou irréversible.

Le modèle est monodimensionnel en régime transitoire. Différentes lois de vitesse et régimes de diffusion sont possibles. On tient compte d'éventuels constituants inertes du gaz et du solide. Grâce à la structure modulaire du code, des améliorations ont pu être apportées. Ainsi, une seconde version du modèle [Sbaffo2000] intègre une description détaillée de la porosité interne, sous la forme d'une distribution de taille des pores qui peut évoluer avec la conversion. De plus, la particule peut présenter différentes géométries : tablette, cylindre ou sphère.

4.2.2. Phénomènes mis en jeu

Une particule poreuse est le plus souvent constituée d'un ensemble de grains, de tailles différentes, séparés par la porosité. Ces grains, s'ils sont eux-mêmes poreux, peuvent être considérés comme un ensemble de cristallites denses et de pores. Une représentation possible du solide est alors celle de la Figure 102, où la particule est *in fine* un agglomérat de grains denses de différentes tailles.

Considérons qu'à l'intérieur d'une telle particule immergée dans un gaz ait lieu la réaction $aA_{(g)} + bB_{(s)} \rightleftharpoons pP_{(g)} + qQ_{(s)}$, où A et P sont les espèces réactives gazeuse et solide, P et Q les espèces produites et a, b, p et q les coefficients stœchiométriques.

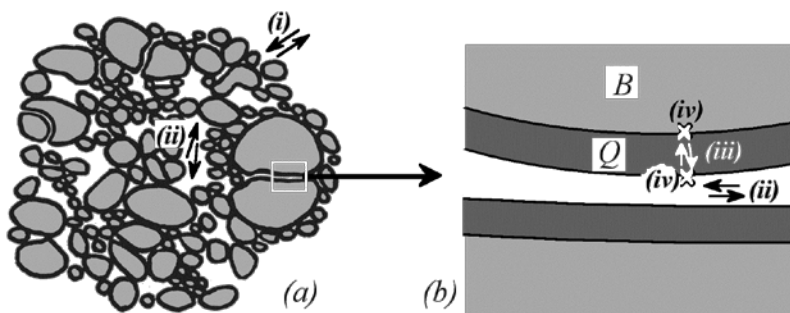


Figure 102 : Représentation schématique d'une particule poreuse (a), d'un pore (b), des étapes de transport de matière (i à iii) et de la réaction (iv) [Patisson2005]

Les principaux phénomènes de transport de matière associés à la réaction sont les suivants :

- transport du gaz réactif A jusqu'au lieu de la réaction par (i) transfert du sein du gaz externe à la surface de la particule et (ii) diffusion à travers les pores intergranulaires ;
- réaction chimique au niveau des grains, décomposée en étapes d'adsorption, réaction proprement dite et désorption, voire de transport (iii) à travers la couche de solide produit Q (dense ou poreux) ;
- après désorption, le gaz produit P est évacué à travers les pores vers l'extérieur par diffusion.

Chaque étape possède une cinétique qui lui est propre et qui peut contribuer à limiter la vitesse globale de transformation.

Si la réaction est endo- ou exothermique, ou si des variations de température externes interviennent, les phénomènes de dégagement et de consommation de chaleur par la réaction, ainsi que de transfert de chaleur dans la particule et vers l'extérieur s'ajoutent aux processus de transport de matière.

De plus, la structure poreuse du solide peut évoluer au cours de la réaction dans de nombreuses réactions solide-gaz : cela peut provenir de contraintes externes, de frittage à haute température ou de la réaction chimique elle-même. La transformation de la phase solide B en une nouvelle phase solide Q , de volume molaire différent, modifie la morphologie du solide au niveau des grains, des pores, voire de la particule.

4.2.2.1. Expression de la vitesse de réaction

Dans le modèle « Boulet », la vitesse de réaction est exprimée comme une quantité de matière en moles transformée par unité de temps et par unité d'espace (surface ou volume).

La vitesse molaire surfacique de la réaction r_s (en $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$) est fonction des conditions physicochimiques et thermiques locales du système. En supposant qu'après une germination instantanée la croissance soit contrôlée par un unique processus réactionnel de surface, la vitesse molaire volumique r_v (en $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$) peut s'exprimer comme le produit de la vitesse surfacique du processus cinétiquement limitant par l'aire spécifique de la surface réactionnelle a_v . On considère ici que cette dernière n'est fonction que des caractéristiques du solide et de la conversion. Dans le cas où la germination et la croissance interviennent simultanément (aucune n'étant instantanée), la fonction géométrique de l'aire réactionnelle dépendra directement du temps.

4.2.2.2. Phénomènes de diffusion

L'une des étapes de transport mises en jeu lors des réactions solide-gaz est la diffusion d'espèces (ioniques ou défauts) en phase solide. Le flux de diffusion se calcule par la première loi de Fick, le coefficient de diffusion varie en température suivant une loi d'Arrhénius.

La diffusion en phase gazeuse des réactifs et des produits gazeux est quant à elle plus complexe à décrire. Elle intervient d'une part lors du transfert externe à travers la couche limite entourant la particule, dans un mélange gazeux multi-constituants, et d'autre part à travers les pores intergranulaires du solide. Le calcul des coefficients de diffusion est présenté plus loin au § 4.3.3.4.

4.2.2.3. Conductivité effective

La conductivité thermique effective λ_e traduit à la fois le transport de chaleur par conduction à travers le solide et à travers le gaz, par rayonnement ainsi que par une possible convection gazeuse dans les pores. Elle est fonction de la température, de la composition du solide et du gaz et de la structure poreuse de la particule. Des corrélations issues de la littérature permettent d'évaluer la conductivité thermique effective.

4.2.3. Mise en équations

Les principales équations du modèle « Boulet » sont recensées dans le Tableau XXIX. Les différentes notations utilisées sont explicitées dans la nomenclature présentée en début de manuscrit.

$\text{div } \overline{\mathcal{N}}_A + \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon c_t x_A) = -a r_V$	<i>Bilan en A</i>
$\text{div } \overline{\mathcal{N}}_P + \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon c_t x_P) = p r_V$	<i>Bilan en P</i>
$\text{div } \overline{\mathcal{N}}_t + \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon c_t) = (p - a) r_V$	<i>Bilan total gaz</i>
$c_{B_0} \frac{\partial x_B}{\partial t} = b r_V$	<i>Bilan en B</i>
$\frac{\partial c_Q}{\partial t} = q r_V$	<i>Bilan en Q</i>
$c_J = c_{J_0}$	<i>Bilan en solide inerte J</i>
$c_{pV} \frac{\partial T}{\partial t} + \text{div}(-\lambda_e \overline{\text{grad}T}) = r_V(-\Delta_r H)$	<i>Bilan enthalpique</i>
$\overline{\mathcal{N}}_A = x_A \overline{\mathcal{N}}_t - D_{A_e} c_t \overline{\text{grad}x}_A$	<i>Densité de flux de A</i>
$\overline{\mathcal{N}}_P = x_P \overline{\mathcal{N}}_t - D_{P_e} c_t \overline{\text{grad}x}_P$	<i>Densité de flux de P</i>
$\overline{\mathcal{N}}_t = \overline{\mathcal{N}}_A + \overline{\mathcal{N}}_P + \overline{\mathcal{N}}_I$	<i>Densité de flux total</i>
$r_s = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \left(c_{A_s}^n - \frac{c_{P_s}^l}{K_{eq}} \right)$	<i>Vitesse surfacique</i>
$r_V = r_s a_0 s(x_B)$	<i>Vitesse volumique</i>
$s(x_B) = (1 - x_B)^m$	<i>Évolution de la surface réactionnelle</i>
$X_B = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} x_B dV_p$	<i>Taux de conversion moyen</i>

Tableau XXIX – Principales équations du modèle « Boulet »

4.2.4. Résolution numérique

Les équations de conservation sont discrétisées spatialement par la méthode des volumes finis [Patankar1980], *i.e.* intégrées sur de petits volumes élémentaires (mailles). Pour la discrétisation temporelle, on utilise la formulation implicite : hormis les dérivées partielles par rapport au temps qui font intervenir deux instants consécutifs, toutes les autres variables sont évaluées au nouvel instant. La formulation implicite présente l'avantage de ne pas nécessiter d'incrément de temps trop petits pour atteindre la convergence, cependant sa programmation est plus complexe que pour la formulation explicite et nécessite des itérations de convergence à chaque pas de temps.

En outre, le pas de temps peut être pris variable pour obtenir des pas de conversion constants, ce qui présente un gain de temps de calcul non négligeable en fin de conversion, lorsque la vitesse tend vers zéro.

Les résultats calculés par le modèle sont les évolutions temporelles et spatiales de la composition du solide et du gaz, de la température, des densités de flux, des vitesses surfaciques et volumiques, de la conversion, etc.

4.3. Adaptation du modèle « Boulet » à la simulation de la calcination d'un oxalate en oxyde

Le modèle « Boulet » a été utilisé comme base pour modéliser la décomposition thermique d'un oxalate en oxyde. Le système choisi pour la modélisation, ainsi que les modifications qu'il a fallu réaliser dans le code afin de l'adapter au présent système sont exposés, avant de présenter un certain nombre de résultats issus du nouveau modèle.

4.3.1. Choix du système modélisé

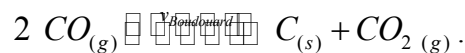
Un système simple a été choisi pour cette première ébauche de modèle procédé : il s'agit de simuler la décomposition thermique de l'oxalate de cérium sous argon, et de prédire notamment la formation de carbone élémentaire et son évolution au cours de la calcination.

Dans un souci de simplification, uniquement deux réactions chimiques parallèles sont considérées :

- d'une part la décomposition globale de l'oxalate de cérium anhydre en oxyde, sans tenir compte de la formation transitoire d'un intermédiaire carbonaté :



- d'autre part l'équilibre de Boudouard, tout d'abord dans le sens de la dismutation puis dans le sens de la gazéification du carbone au-delà de la température d'inversion :



La configuration de réacteur choisie pour la modélisation est celle d'un creuset de thermobalance : un lit de poudre placé dans un creuset cylindrique et balayé par un flux de gaz inerte vertical (du haut vers le bas), comme schématisé sur la Figure 103.

Des simulations numériques de l'aérodynamisme d'un tel réacteur à l'aide d'un code de mécanique des fluides numérique [Génin2004] ont montré que l'écoulement gazeux contourne le creuset et que la vitesse du gaz dans le lit de poudre et dans le creuset est pratiquement nulle. Les espèces gazeuses y sont transportées verticalement par diffusion uniquement. Le système limité au creuset peut alors être modélisé en une seule dimension (verticale) en géométrie cylindrique.

Le maillage correspond à des tranches de faible épaisseur entre le fond et le haut du creuset. Nous avons fait varier l'épaisseur de ces tranches en fonction de la conversion pour tenir compte du tassement du lit observé lors de la transformation.

Au sein de la poudre et dans la partie supérieure vide du creuset, il y a donc une variation spatiale des paramètres (concentrations des réactifs et des produits notamment). Le taux de conversion moyen du lit de poudre est donc différent du taux de conversion local au niveau d'un grain de poudre.

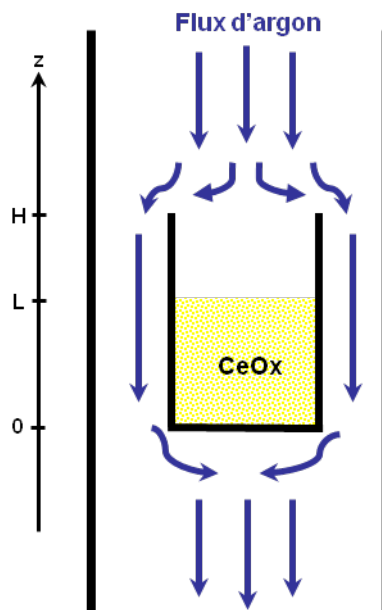


Figure 103 : Représentation schématique de la géométrie du système modélisé

4.3.2. Acquisition des paramètres physico-chimiques expérimentaux

L'évolution de plusieurs paramètres physico-chimiques de la poudre d'oxalate de cérium calciné sous argon a été quantifiée expérimentalement. Pour cela, des prises d'échantillons de poudre d'oxalate de cérium d'environ 4 g chacun, ont été placés dans une nacelle et calcinés sous argon dans un four tubulaire, à des températures comprises entre 20 et 1100°C. Chaque échantillon a ensuite été caractérisé (IR, densité non tassée et pycnométrie hélium, BET, granulométrie, teneur en carbone).

Ces données expérimentales servent, d'une part, de données d'entrée pour certaines variables du modèle (aire spécifique et densité apparente en fonction de la température) et, d'autre part, de données de validation des résultats issus de la simulation.

Des tendances générales peuvent être dégagées de ces différents résultats (Figure 104).

- La teneur massique en carbone croît tout d'abord entre 20 et 250°C à cause de la déshydratation du composé, puis diminue progressivement ; sur la photo des échantillons calcinés à des températures croissantes, on constate une évolution de la couleur de la poudre : la teinte marron est due à l'apparition de groupements carbonates vers 400°C, puis la poudre devient noire vers 500°C, signe de la formation de carbone élémentaire, avant de s'éclaircir progressivement au-delà de 750°C jusqu'à retrouver à 1100°C la couleur jaune pâle de l'oxyde CeO_2 .
- La densité mesurée par pycnométrie hélium augmente de manière irrégulière jusqu'à atteindre une densité d'environ 6,75 g/cm³ (la densité théorique de CeO_2 est de 7,216 g/cm³) ; la densité non tassée (ou densité en vrac), mesurée à l'éprouvette, est beaucoup plus faible à cause de l'espace important entre les grains de poudre et présente une croissance quasi linéaire jusqu'à 1,15 g/cm³. On peut déduire la porosité du lit de ces deux densités : elle est élevée (environ 80%) et varie peu.
- Enfin, la surface spécifique croît lorsque débute la décomposition des groupements oxalates (nucléation de la phase carbonate intermédiaire, création de porosités et fissuration), puis diminue un peu entre 450 et 500°C (croissance de la phase carbonate et fermeture des porosités) avant de réaugmenter (nucléation de la phase oxyde, création de porosité et fissuration), puis enfin diminue fortement au-delà de 650°C (croissance de la phase oxyde, fermeture des porosités, frittage).

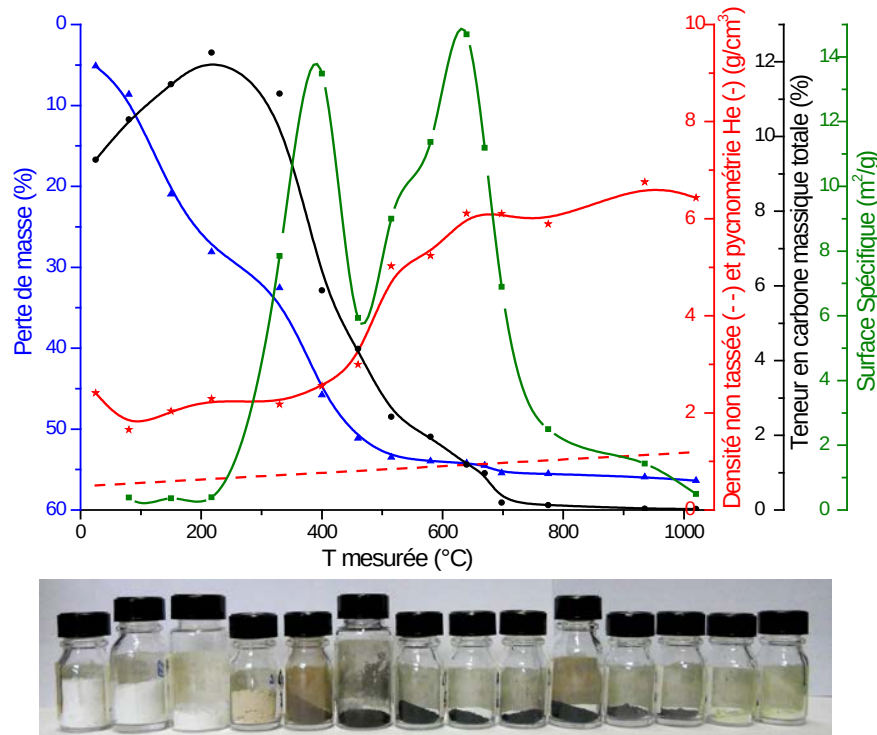


Figure 104 : Évolution des propriétés physico-chimiques lors de la calcination sous argon de l'oxalate de cérium

4.3.3. Mise en équation des phénomènes

4.3.3.1. Hypothèses

Les principales hypothèses retenues pour la modélisation sont les suivantes :

- creuset cylindrique ($H = 10 \text{ mm}$, $\Phi = 3,8 \text{ mm}$) initialement rempli de poudre sur une hauteur $L = 6 \text{ mm}$ (cas de référence) ;
- maillage en tranches (300) initialement de même épaisseur Δz , mais variant ensuite au cours de la transformation (cf. § 4.3.3.6) ;
- 2 réactions : décomposition de l'oxalate anhydre CeOx en oxyde CeO_2 et réaction réversible de Boudouard ; les cinétiques des réactions sont explicitées au § 4.3.3.5 ;
- 3 constituants de la phase solide : CeOx , CeO_2 et C (carbone élémentaire sous forme de granules sphériques formés lors de la dismutation et consommés lors de la gazéification) ;
- 3 constituants de la phase gazeuse : Ar, CO et CO_2 ; diffusion ternaire en phase gazeuse et diffusion effective dans le lit, incluant la diffusion de Knudsen (cf. § 4.3.3.4) ;
- température du creuset (poudre et gaz) variant linéairement en fonction du temps mais uniforme spatialement ; cette hypothèse simplificatrice est justifiée par la vitesse de chauffe lente ;
- aire spécifique et densité apparente du lit variables en fonction de la température (valeurs tirées de la Figure 104), porosité du lit constante (0,80, déduite des mesures de densité de la Figure 104).

4.3.3.2. Principales équations du modèle

Les principales équations utilisées afin de simuler mathématiquement la calcination de l'oxalate de cérium en oxyde sont présentées dans le Tableau XXX.

4.3 Adaptation du modèle « Boulet » à la simulation de la calcination d'un oxalate en oxyde

$\frac{\partial \mathcal{N}_{CO}}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon c_t x_{CO}) = 4v_{décomposition} - 2v_{Boudouard}$	<i>Bilan en CO</i>
$\frac{\partial \mathcal{N}_{CO_2}}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon c_t x_{CO_2}) = 2v_{décomposition} + v_{Boudouard}$	<i>Bilan en CO₂</i>
$\frac{\partial \mathcal{N}_t}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon c_t) = 6v_{décomposition} - v_{Boudouard}$	<i>Bilan total gaz</i>
$c_{CeOx_0} \frac{\partial x_{CeOx}}{\partial t} = -v_{décomposition}$	<i>Bilan en CeOx (oxalate de cérium anhydre)</i>
$\frac{\partial c_{CeO_2}}{\partial t} = 2v_{décomposition}$	<i>Bilan en CeO₂ (oxyde de cérium)</i>
$\frac{\partial c_C}{\partial t} = v_{Boudouard}$	<i>Bilan en C (carbone élémentaire)</i>
$T = T_0 + \beta \times t$	<i>Température</i>
$\mathcal{N}_{CO} = x_{CO} \mathcal{N}_t - D_{CO_e} c_t \frac{\partial x_{CO}}{\partial z}$	<i>Densité de flux de CO</i>
$\mathcal{N}_{CO_2} = x_{CO_2} \mathcal{N}_t - D_{CO_2e} c_t \frac{\partial x_{CO_2}}{\partial z}$	<i>Densité de flux de CO₂</i>
$\mathcal{N}_t = \mathcal{N}_{CO} + \mathcal{N}_{CO_2} \quad (\mathcal{N}_{Ar} = 0)$	<i>Densité de flux total</i>
$v_{décomposition} = K A e^{-E/RT} a_s \rho_{app} (1 - x_{CeOx})^n x_{CeOx}^a$	<i>Vitesse de la réaction de décomposition</i>
$\begin{cases} v_{dismutation} = A_1 e^{-E_1/RT} \varepsilon (x_{CO} - x_{CO,eq}) c_t \\ v_{gazéification} = A_2 e^{-E_2/RT} (x_{CO_2} - x_{CO_2,eq}) c_t n_{grainsC} 4\pi r_{grainC}^2 \end{cases}$	<i>Vitesse de la réaction de Boudouard</i>
$x_{CeOx} = 1 - \frac{c_{CeOx}}{c_{CeOx_0}}$	<i>Taux de conversion local</i>
$X_{CeOx} = \frac{1}{V} \int_{V_p} x_{CeOx} dV$	<i>Taux de conversion moyen</i>

Tableau XXX – Principales équations du modèle de calcination de l'oxalate de cérium en oxyde

4.3.3.3. Conditions initiales et aux limites

Les conditions initiales ($t = 0$) choisies sont les suivantes :

- La phase solide est constituée d'oxalate anhydre pur, sans trace de carbone élémentaire : $\omega_{CeOx}(z, 0) = 1$ et $\omega_{CeO_2}(z, 0) = \omega_C(z, 0) = 0$ pour $0 \leq z \leq L$ (titres massiques) ;
- La phase gazeuse est constituée d'argon pur immobile : $\overline{\mathcal{N}}_t(z, 0) = \overline{\mathcal{N}}_{Ar}(z, 0) = \vec{0}$ et $x_{CO}(z, 0) = x_{CO_2}(z, 0) = 0 \quad \forall z : 0 \leq z \leq H$;
- La température initiale est de $375^\circ C$: $T(z, 0) = T_0(z) = 375^\circ C \quad \forall z : 0 \leq z \leq H$.

Les conditions aux limites imposées sont les suivantes :

- Au fond du creuset ($z = 0$), les flux gazeux sont nuls (paroi imperméable) :

$$\overline{\mathcal{N}}_t \Big|_{z=0} = \frac{\partial x_{CO}}{\partial z} \Big|_{z=0} = \frac{\partial x_{CO_2}}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0 ;$$

- En haut du creuset ($z = H$), les fractions molaires de CO et CO₂ tendent vers zéro : $x_{CO}(H, t) \approx x_{CO_2}(H, t) \approx 0$ et $x_{Ar}(H, t) \approx 1$ (condition de Dirichlet) ; on considère que le balayage par de l'argon pur impose cette composition.

4.3.3.4. Calcul des coefficients de diffusion

Dans un premier temps, on calcule les trois coefficients de diffusion binaires CO-CO₂, Ar-CO et Ar-CO₂ à partir de la théorie cinétique des gaz (modèle de gaz non-uniforme de Chapman-Enskog [Brodkey1988]) :

$$D_{AB} = D_{BA} = 1,8829 \times 10^{-22} \frac{(T^3 [(1/M_A) + (1/M_B)])^{1/2}}{p \sigma_{AB}^2 \Omega_D}$$

où Ω_D est l'intégrale de collision, une fonction légèrement décroissante du paramètre $\frac{T}{\varepsilon/k_B}$.

Les données nécessaires au calcul des coefficients de diffusion binaires sont regroupées dans le Tableau XXXI. Les paramètres de mélange se calculent par règles de combinaison :

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B) \text{ et } \varepsilon_{AB} = (\varepsilon_A \varepsilon_B)^{1/2}.$$

Espèce gazeuse	Masse molaire (g/mol)	$\sigma \times 10^{10}$ (m)	ε/k_B (K)
CO	28,0104	3,69	91,7
CO ₂	44,0098	3,941	195,2
Ar	39,948	3,542	93,3

Tableau XXXI – Valeurs des paramètres pour le calcul des coefficients de diffusion binaires

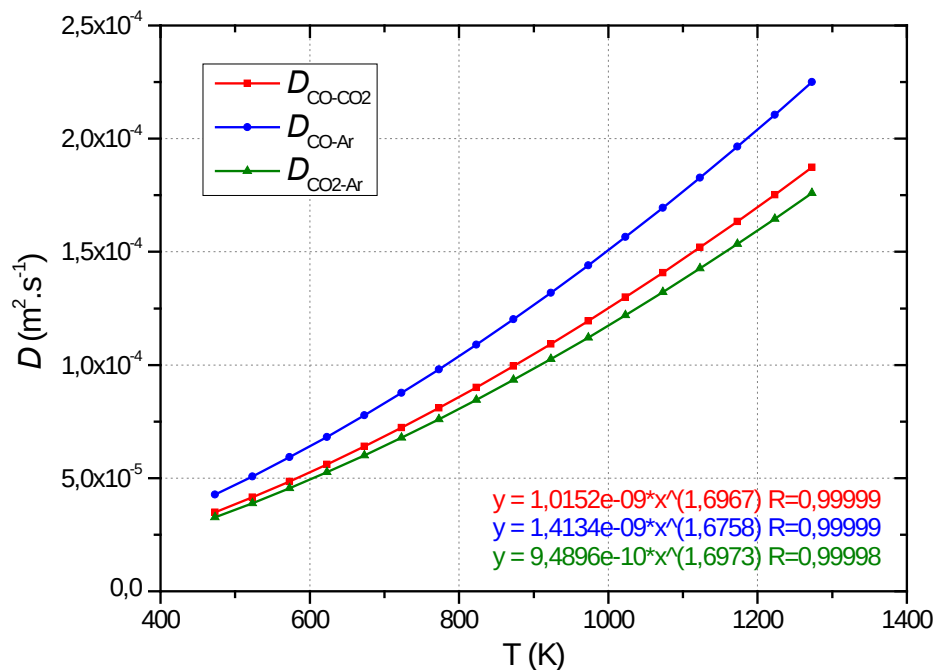


Figure 105 : Coefficients de diffusion binaires pour le système {CO-CO₂-Ar}

4.3 Adaptation du modèle « Boulet » à la simulation de la calcination d'un oxalate en oxyde

Les corrélations obtenues entre 200 et 1000°C (Figure 105) sont les suivantes :

- $D_{CO-CO_2} = 1,0152 \times 10^{-9} T^{1,6967} \text{ m}^2/\text{s}$;
- $D_{CO-Ar} = 1,4134 \times 10^{-9} T^{1,6758} \text{ m}^2/\text{s}$;
- $D_{CO_2-Ar} = 9,4896 \times 10^{-10} T^{1,6973} \text{ m}^2/\text{s}$.

Dans un deuxième temps, on cherche à calculer les pseudos-coefficients binaires D_{CO-m} et D_{CO_2-m} de CO et CO₂ dans le mélange ternaire. Enfin, lorsque les espèces gazeuses diffusent dans les pores du solide, il faut aussi prendre en compte l'écoulement de Knudsen, quand le libre parcours moyen des gaz est de l'ordre de grandeur ou supérieur à la taille des pores.

La généralisation des équations de Stefan-Maxwell dans un milieu poreux donne :

$$-c_i \overrightarrow{\text{grad}x_i} = \sum_{j=1}^n \frac{\overrightarrow{\mathcal{N}_i}x_j - \overrightarrow{\mathcal{N}_j}x_i}{D_{eij}} + \frac{\overrightarrow{\mathcal{N}_i}}{D_{eKi}}, \text{ où } c_t \text{ est la concentration totale, } \overrightarrow{\mathcal{N}_i} \text{ et } \overrightarrow{\mathcal{N}_j} \text{ les densités de flux}$$

molaires des espèces i et j , D_{eij} est le coefficient de diffusion effectif (*i.e.* à travers le milieu poreux) du binaire $i-j$ et D_{eKi} le coefficient de diffusion effectif de Knudsen pour l'espèce i . On considère que :

$D_{eij} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{ij}$ et $D_{eKi} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{Ki}$. Le rapport ε/τ (porosité sur tortuosité) rend compte de la diminution de surface offerte et l'augmentation de longueur de diffusion entraînée par la présence du solide. Le coefficient de Knudsen est fonction d'une dimension caractéristique du milieu poreux :

$$D_{Ki} = \frac{2R_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}}, \text{ avec } R_p \text{ le rayon des pores. Si les tailles des pores sont variées, il est possible de}$$

tenir compte de leur distribution de diamètres dans le calcul d'une diffusivité effective moyenne.

Pour notre problème, il a fallu généraliser l'approche utilisée dans le modèle Boulet afin de tenir compte de la situation plus complexe qu'impliquaient les deux réactions simultanées.

D'après les équations de Stefan-Maxwell et en tenant compte de l'écoulement de Knudsen, on a :

$$\begin{aligned} -c_i \overrightarrow{\text{grad}x_{CO}} &= \frac{\overrightarrow{\mathcal{N}_{CO}}x_{CO_2} - \overrightarrow{\mathcal{N}_{CO_2}}x_{CO}}{D_{eCO-CO_2}} + \frac{\overrightarrow{\mathcal{N}_{CO}}x_{Ar}}{D_{eCO-Ar}} + \frac{\overrightarrow{\mathcal{N}_{CO}}}{D_{eK_{CO}}} = \frac{\overrightarrow{\mathcal{N}_{CO}} - x_{CO}\overrightarrow{\mathcal{N}_t}}{D_{eCO}} \\ \text{et } -c_i \overrightarrow{\text{grad}x_{CO_2}} &= \frac{\overrightarrow{\mathcal{N}_{CO_2}}x_{CO} - \overrightarrow{\mathcal{N}_{CO}}x_{CO_2}}{D_{eCO-CO_2}} + \frac{\overrightarrow{\mathcal{N}_{CO_2}}x_{Ar}}{D_{eCO_2-Ar}} + \frac{\overrightarrow{\mathcal{N}_{CO_2}}}{D_{eK_{CO_2}}} = \frac{\overrightarrow{\mathcal{N}_{CO_2}} - x_{CO_2}\overrightarrow{\mathcal{N}_t}}{D_{eCO_2}}. \end{aligned}$$

On en déduit :

$$\begin{cases} D_{eCO} = \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{1 - x_{CO}(1+f)}{\frac{x_{CO_2} - f \times x_{CO}}{D_{CO-CO_2}} + \frac{x_{Ar}}{D_{CO-Ar}} + \frac{1}{D_{K_{CO}}}} \\ D_{eCO_2} = \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{f - x_{CO_2}(1+f)}{\frac{f \times x_{CO} - x_{CO_2}}{D_{CO-CO_2}} + \frac{f \times x_{Ar}}{D_{CO_2-Ar}} + \frac{f}{D_{K_{CO_2}}}} \end{cases}$$

où f est le rapport $\mathcal{N}_{CO_2}/\mathcal{N}_{CO}$, calculé localement par le programme.

4.3.3.5. Vitesses de réaction

- Réaction de décomposition thermique de l'oxalate de cérium anhydre en oxyde

Afin de concilier l'expression de la vitesse de la réaction utilisée dans le modèle « Boulet » et les paramètres cinétiques (énergie d'activation, facteur pré-exponentiel et fonction du modèle cinétique) déterminés au **Chapitre 2**, on formule la loi de vitesse volumique (en $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$ de lit) comme suit :

$$v_{\text{décomposition}} = K \underbrace{A e^{-E/RT}}_{\text{Arrhénius}} \underbrace{a_s \rho_{\text{app}}}_{\text{surface réactionnelle}} \underbrace{(1 - x_{\text{CeOx}})^n x_{\text{CeOx}}^a}_{\text{modèle cinétique } f(x_{\text{CeOx}})}$$

où K est une constante de proportionnalité (mol/m^2) entre unités différentes.

La surface spécifique, la masse volumique apparente et la porosité du lit sont fonctions de la température, correspondant aux profils d'évolution déterminés expérimentalement (les valeurs initiales correspondent à celles mesurées ou calculées à partir des données à 375°C).

Les paramètres cinétiques E , A et la fonction de modèle cinétique (Prout-Tompkins d'ordre n) ont été recalculés en ne considérant qu'une seule étape élémentaire de décomposition pour transformer l'oxalate anhydre en oxyde. Les valeurs ajustées sont indiquées dans le Tableau XXXII.

Paramètre	Valeur calculée
A	1.10^{19} s^{-1}
E	260 kJ/mol
n	1,9
a	1

Tableau XXXII – Valeurs des paramètres cinétiques calculés pour la décomposition de l'oxalate de cérium anhydre en oxyde en une étape grâce au logiciel *Netzsch Thermokinetics 3.1*

- Équilibre de Boudouard

Comme l'équilibre de Boudouard est une réaction réversible en température, il faut considérer les vitesses de réaction directe (dismutation du CO) et inverse (gazéification du carbone).

Le signe de l'enthalpie libre de réaction indique le sens de la réaction (direct ou inverse) :

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r G^0(T) + RT \ln \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2} P^0 \right) \approx RT \ln \left(\frac{x_{\text{CO}_2}/x_{\text{CO}}}{K_{\text{eq}}} \right) \quad \text{et comme } P_t = P_{\text{atm}}, \text{ on a}$$

$$K_{\text{eq}} = \left(\frac{P_{\text{CO}_2} P^0}{P_{\text{CO}}^2} \right)_{\text{eq}} = \left(\frac{P_t x_{\text{CO}_2}}{P_t^2 x_{\text{CO}}^2} P^0 \right)_{\text{eq}} \approx \left(\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}^2} \right)_{\text{eq}}.$$

La réaction de décomposition thermique d'une molécule d'oxalate de cérium en oxyde produit 4 molécules de CO et 2 molécules de CO₂, donc un rapport $\frac{\text{CO}}{\text{CO} + \text{CO}_2} = \frac{2}{3}$. En l'absence d'inerte, on a :

$$\begin{cases} x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2} = 1 \\ K_{\text{eq}} = \exp \left(\frac{-\Delta_r G^0(T)}{RT} \right) = \frac{x_{\text{CO}_2, \text{eq}}}{x_{\text{CO}, \text{eq}}^2} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x_{\text{CO}, \text{eq}} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4K_{\text{eq}}}}{2K_{\text{eq}}} \\ x_{\text{CO}_2, \text{eq}} = 1 + \frac{\sqrt{1 + 4K_{\text{eq}}}}{2K_{\text{eq}}} \end{cases}.$$

4.3 Adaptation du modèle « Boulet » à la simulation de la calcination d'un oxalate en oxyde

La valeur de l'enthalpie libre standard a été tirée de la banque de données *Thermodata* incluse dans le logiciel thermodynamique COACH : $\Delta_r G^0(T) = -171802 + 175,657 \times T$ (J/mol).

La Figure106 présente graphiquement l'évolution thermodynamique du rapport $\frac{CO}{CO + CO_2}$ en fonction de la température selon l'équilibre de Boudouard.

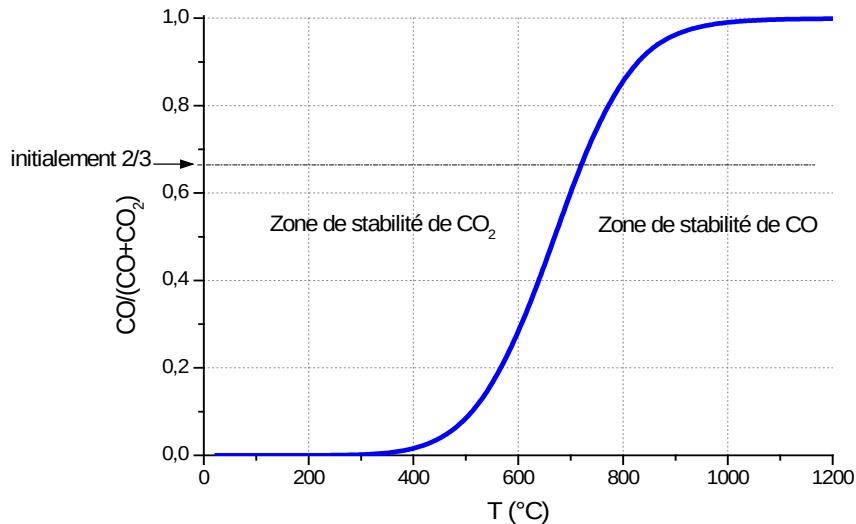


Figure 106 : Équilibre thermodynamique entre CO et CO₂

La force motrice de la réaction de Boudouard est l'écart à l'équilibre thermodynamique. Les vitesses volumiques de dismutation et de gazéification (en mol.s⁻¹.m⁻³ de lit) sont donc exprimées comme suit :

$$\begin{cases} v_{\text{dismutation}} = A_1 e^{-E_1/RT} \varepsilon (x_{CO} - x_{CO,eq}) c_t \\ v_{\text{gazéification}} = A_2 e^{-E_2/RT} (x_{CO_2} - x_{CO_2,eq}) c_t n_{\text{grainsC}} 4\pi r_{\text{grainC}}^2 \end{cases}$$

Le phénomène de dismutation dépend uniquement des gaz et du volume qui leur est accessible dans le solide : cette dépendance a donc été traduite en exprimant la vitesse comme proportionnelle à la porosité, qui exprime le rapport du volume gazeux sur le volume du lit de poudre. Concernant la gazéification, qui dépend de la surface de carbone accessible, elle a été exprimée comme proportionnelle à la surface des grains de carbone précédemment formés et assimilés à des grains denses.

Les paramètres d'Arrhénius pour la dismutation et la gazéification utilisés, indiqués dans le Tableau XXXIII, sont tirés de la littérature.

Réaction	Paramètre d'Arrhénius	Référence
<i>Dismutation</i>	$A_1 = 10^8 \text{ s}^{-1}$	
$2 \text{ CO} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$	$E_1 = 100,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$	[Marchon1988]
<i>Gazéification</i>	$A_2 = 10^{12} \text{ s}^{-1}.\text{m}^{-2}$	
$\text{CO}_2 + \text{C} \longrightarrow 2 \text{ CO}$	$E_2 = 280,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$	[Marchon1988]

Tableau XXXIII – Valeurs des paramètres cinétiques utilisés pour la modélisation de l'équilibre de Boudouard (dismutation puis gazéification)

Pour calculer ces vitesses, il faut exprimer dans le cas général (*i.e.* en présence d'inerte) $x_{CO,eq}$ et $x_{CO_2,eq}$ en fonction de x_{CO} , x_{CO_2} et K_{eq} . L'Annexe E détaille les calculs dont le résultat est le suivant :

$$\begin{cases} x_{CO,eq} = \frac{-(1+x_{CO_2}) + \sqrt{(1+x_{CO_2})^2 + 4K_{eq}(x_{CO} + 2x_{CO_2})(2-x_{CO})}}{2K_{eq}(2-x_{CO})} \\ x_{CO_2,eq} = K_{eq} \left(\frac{-(1+x_{CO_2}) + \sqrt{(1+x_{CO_2})^2 + 4K_{eq}(x_{CO} + 2x_{CO_2})(2-x_{CO})}}{2K_{eq}(2-x_{CO})} \right)^2 \end{cases}$$

On remarque qu'en l'absence d'inerte, $x_{CO} + x_{CO_2} = 1$ et on retrouve les expressions précédemment présentées.

Associées au bilan carbone $\frac{\partial c_c}{\partial t} = v_{Boudouard}$ où c_c est la concentration molaire apparente en carbone élémentaire du lit, on introduit les variables $n_{grainsC}$, nombre de grains de carbone par m³ de lit, et $r_{grainsC}$, rayon des grains de carbone, que l'on calcule ainsi :

- lors de la dismutation, on crée des nodules de carbone sphériques de rayon $r_{germeC} = 100$ nm et

de nombre par m³ de lit : $n_{grainsC} = \frac{c_c M_C}{\rho_C \frac{4}{3} \pi r_{germeC}^3}$;

- lors de la gazéification, le nombre des nodules de carbone reste constant alors que leur rayon

diminue : $r_{grainsC} = \left(\frac{c_c M_C}{\rho_C \frac{4}{3} \pi n_{grainsC}} \right)^{1/3}$.

4.3.3.6. Maillage évolutif

Dans le modèle Boulet, le maillage consiste en une division du volume de la particule en $nvc+1$ volumes de contrôle. Nous l'avons adapté pour, d'une part, tenir compte des deux zones (lit de poudre et volume gazeux libre au-dessus du lit et, d'autre part, décrire le tassement du lit qu'entraîne la décomposition thermique.

Le principe retenu est donc une division du creuset (*i.e.* poudre + espace libre au-dessus) en $nvc+1$ volumes de contrôle, indicés de 0 à nvc , dont on définit d'abord les nœuds : le nœud 0 est au fond du creuset, le nœud i_{surf} est juste sous la surface de la poudre, le nœud nvc est en haut du creuset, et les autres nœuds sont répartis de manière équidistante. On place ensuite les frontières des mailles à mi-distance entre chaque nœud (cf. Figure 107).

4.3 Adaptation du modèle « Boulet » à la simulation de la calcination d'un oxalate en oxyde

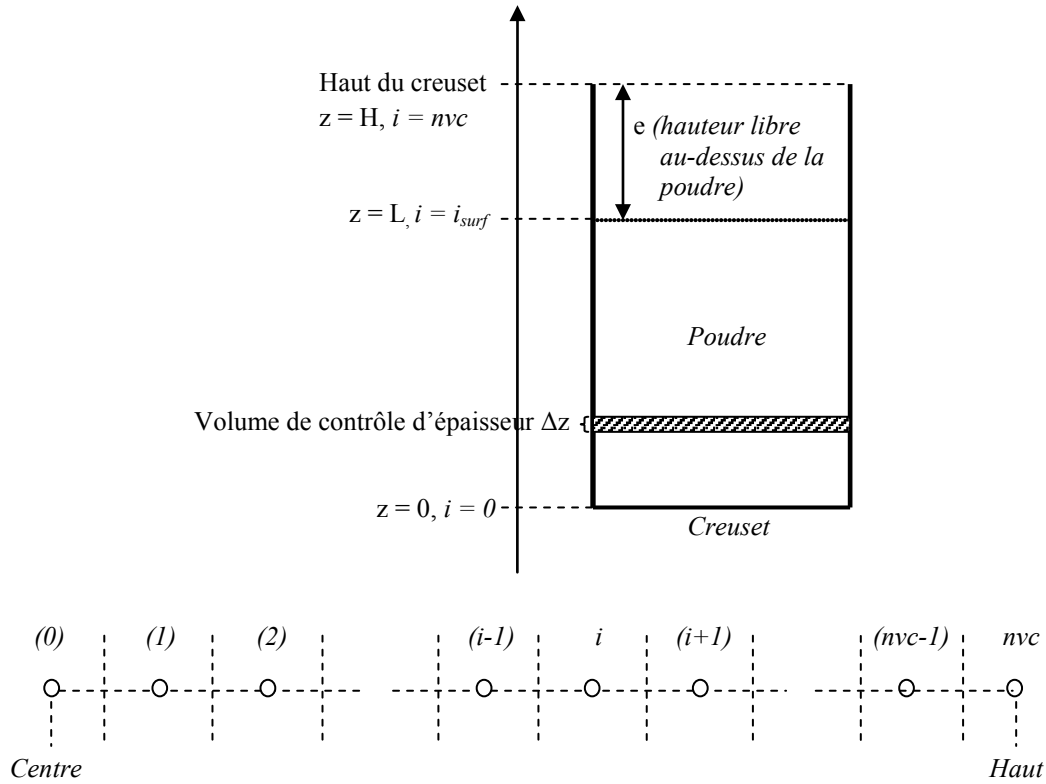


Figure 107 : Schéma du maillage initial du creuset

Afin de rendre compte de manière simple de la contraction de volume qui a lieu au cours de la décomposition thermique, on introduit un facteur de contraction $f_{contrac} = 1 - 1,05 \cdot 10^{-3} \times (T - T_0)$, rendant compte de la variation expérimentale de la densité apparente (non tassée) du lit, dans les expressions de la hauteur du lit et de la hauteur libre, ainsi que des concentrations massiques des solides et des densités molaires apparentes. A chaque instant, les indices du maillage sont inchangés mais la hauteur des mailles du lit de poudre diminue selon l'expression $\Delta z = f_{contrac} \times \Delta z_{initiale}$ tandis que celle des mailles au-dessus du lit augmente.

4.3.3.7. Résolution numérique

Nous ne détaillerons pas ici la méthode de discrétisation ni l'algorithme de résolution, conforme à la méthode des volumes finis en formulation implicite [Patankar1980] et qui n'ont pas été modifiés par rapport au modèle Boulet d'origine. Rappelons-en simplement les principes : les équations de conservation, par exemple pour CO : $\frac{\partial}{\partial z} \mathcal{N}_{CO} + \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon c_i x_{CO}) = s_0$, sont intégrées sur un volume de contrôle, soit $S_e \mathcal{N}_{CO,e} - S_w \mathcal{N}_{CO,w} + \frac{V_p}{\Delta t} \left[(\varepsilon c_i x_{CO})_p - (\varepsilon c_i x_{CO})_p^0 \right] = s_0 \times V_p$ où e et w désignent les surfaces est (aval) et ouest (amont), 0 l'instant précédent et V_p le volume de la maille autour du nœud P considéré (Figure 108).

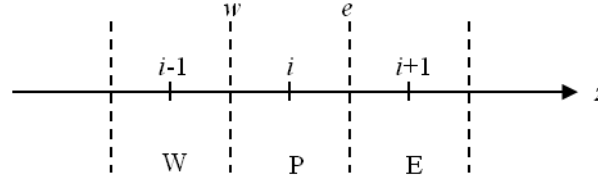


Figure 108 : Notations pour la discrétisation

Après quelques réarrangements des équations discrétisées, comme dans le cas des gaz la soustraction à l'équation précédente du bilan total de la phase gazeuse multiplié par la valeur de $x_{CO}(P)$, on obtient un jeu d'équations algébriques du type :

$$a_P x_P = a_W x_W + a_E x_E + b$$

avec a_P et x_P le coefficient et le titre en CO au nœud P, respectivement, et b le terme de création. Cela revient à résoudre pour chaque variable un système matriciel :

$$\underbrace{\begin{pmatrix} \ddots & \ddots & 0 \\ \ddots & \ddots & \ddots \\ 0 & \ddots & \ddots \end{pmatrix}}_{[A]} \cdot X = B$$

où $[A]$ est une matrice tri-diagonale. On utilise à cet effet l'algorithme de résolution de matrice tri-diagonale (« TDMA » ou algorithme de Thomas) [Thomas1949]. Comme les coefficients a_i dépendent eux-mêmes de x_E et x_W , des itérations sont nécessaires pour affiner les valeurs. L'ensemble des équations est donc résolu par itérations successives à chaque pas de temps, jusqu'à satisfaire au critère de convergence, puis les calculs recommencent au pas de temps suivant, jusqu'à conversion complète de l'oxalate en oxyde.

4.3.4. Résultats issus du modèle global

4.3.4.1. Conditions de référence

On se place dans les conditions expérimentales dites « de référence » : les données d'entrée correspondent à une expérience effectivement réalisée, à savoir la décomposition de 25 mg d'oxalate de cérium sous argon à 10°C/min dont les résultats sont ceux illustrés dans les Figures 38 et 39 (**Chapitre 2**).

Dans un premier temps, l'avancement de la réaction de décomposition thermique de l'oxalate de cérium anhydre en oxyde (*i.e.* à partir de 375°C) simulé par le code de calcul est comparé à la courbe expérimentale (Figure 109). Comme attendu, un certain écart apparaît entre les courbes expérimentale et simulée car cette dernière ne reflète pas la formation transitoire de l'intermédiaire oxycarbonate aux alentours de 500°C. Néanmoins, l'allure des deux courbes est similaire et la simulation permet de rendre compte d'une progression réaliste de la réaction. Ceci est primordial, notamment pour obtenir une description correcte en température des profils gazeux, et a nécessité d'ajuster les paramètres cinétiques choisis pour la réaction de décomposition (les valeurs sont celles indiquées dans le Tableau XXXII).

4.3 Adaptation du modèle « Boulet » à la simulation de la calcination d'un oxalate en oxyde

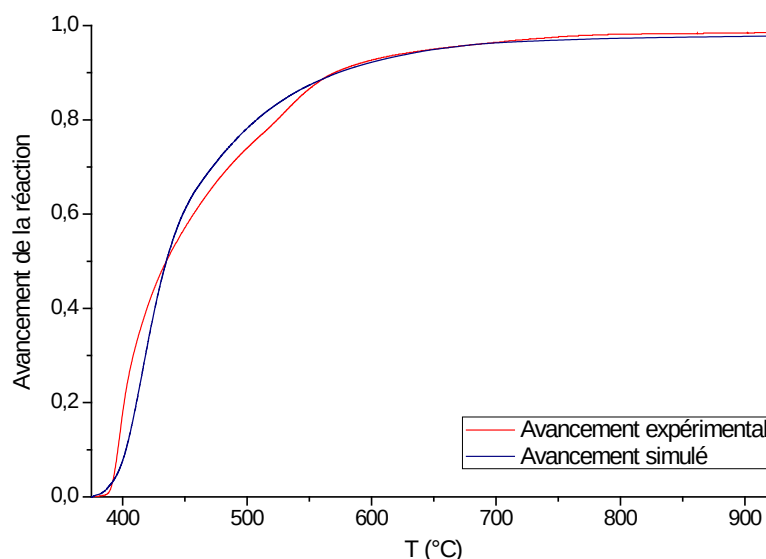


Figure 109 : Avancement de la réaction de décomposition thermique de l'oxalate de cérium en oxyde sous atmosphère inerte (courbes expérimentale et simulée)

La Figure 110 compare les profils d'émission des gaz de calcination, à différentes hauteurs dans le creuset, en tenant compte ou non de l'équilibre de Boudouard $2\text{CO}_{(g)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{C}_{(s)}$, parallèle à la réaction de décomposition thermique $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(s) \rightarrow 2\text{CeO}_{2(s)} + 4\text{CO}_{(g)} + 2\text{CO}_{2(g)}$. Ces graphes permettent de tirer plusieurs conclusions.

Dans les deux cas, on constate en premier lieu que les flux de CO et CO₂ vers le bas du creuset sont plus faibles que les flux en surface de la poudre, eux-mêmes identiques aux flux sortant du creuset. Puisque les flux gazeux sont évacués vers le haut du creuset, il est naturel que les quantités de CO et CO₂ soient plus importantes vers la surface de la poudre que vers le fond. Le fait que les flux soient égaux en surface de la poudre et en haut du creuset traduit la conservation de la matière (il n'y a pas de terme source dans la zone vide de poudre) et le fait que l'état quasi-stationnaire est atteint.

Par contre, on observe une différence notable entre les profils d'émissions de gaz carbonés simulés avec et sans prise en compte de l'équilibre de Boudouard : la réaction de décomposition seule produit deux fois plus de CO que de CO₂ (ce qui est traduit dans la Figure 110-a), tandis que l'équilibre de Boudouard (Figure 110-b) va entraîner dans un premier temps une dismutation partielle de CO en CO₂ + C (d'où un excès du flux de CO₂ par rapport à celui de CO), puis au-delà de 500°C environ une gazéification du carbone par le CO₂ reformant du CO (d'où l'apparition d'un deuxième pic de CO vers 600°C). D'autre part, alors que le rapport entre les flux gazeux vers le bas de la poudre et la surface reste identique lorsque l'équilibre de Boudouard n'est pas pris en compte (CO/CO₂ = 2), il varie en fonction de la hauteur dans la poudre lorsqu'on introduit l'équilibre de Boudouard (CO/CO₂ diminue avec la hauteur). Ce résultat est explicité plus loin.

Les profils gazeux simulés présentés dans la Figure 110-b sont similaires aux profils obtenus expérimentalement par spectrométrie de masse ou infrarouge à transformée de Fourier (cf. **Chapitre 2**, § 2.1.1.2.1, Figure 39), aux intensités près puisque les signaux de gaz expérimentaux ne sont pas quantitatifs. Ceci permet donc de valider les conclusions tirées des résultats expérimentaux, exposées au **Chapitre 2**, quant aux mécanismes à l'origine du comportement thermique du système oxalate et au rôle prépondérant de l'équilibre de Boudouard (s'inversant en température) sur l'évolution des profils des gaz carbonés et par voie de conséquence sur l'évolution de la teneur en carbone élémentaire.

D'autre part, la température d'inversion de l'équilibre de Boudouard simulée est, comme observée expérimentalement, inférieure à la température d'inversion qu'on déduirait d'une lecture rapide du diagramme thermodynamique usuel de la Figure 106 (par exemple environ 720°C pour $y = 2/3$, soit

quelques 200°C d'écart) : ceci conforte la validité des expressions choisies pour les valeurs des titres à l'équilibre et pour la vitesse de l'équilibre de Boudouard.

Notons que le changement de pente sur les profils gazeux vers 460°C est dû à la variation de la surface spécifique, intégrée dans l'expression de la vitesse de décomposition thermique.

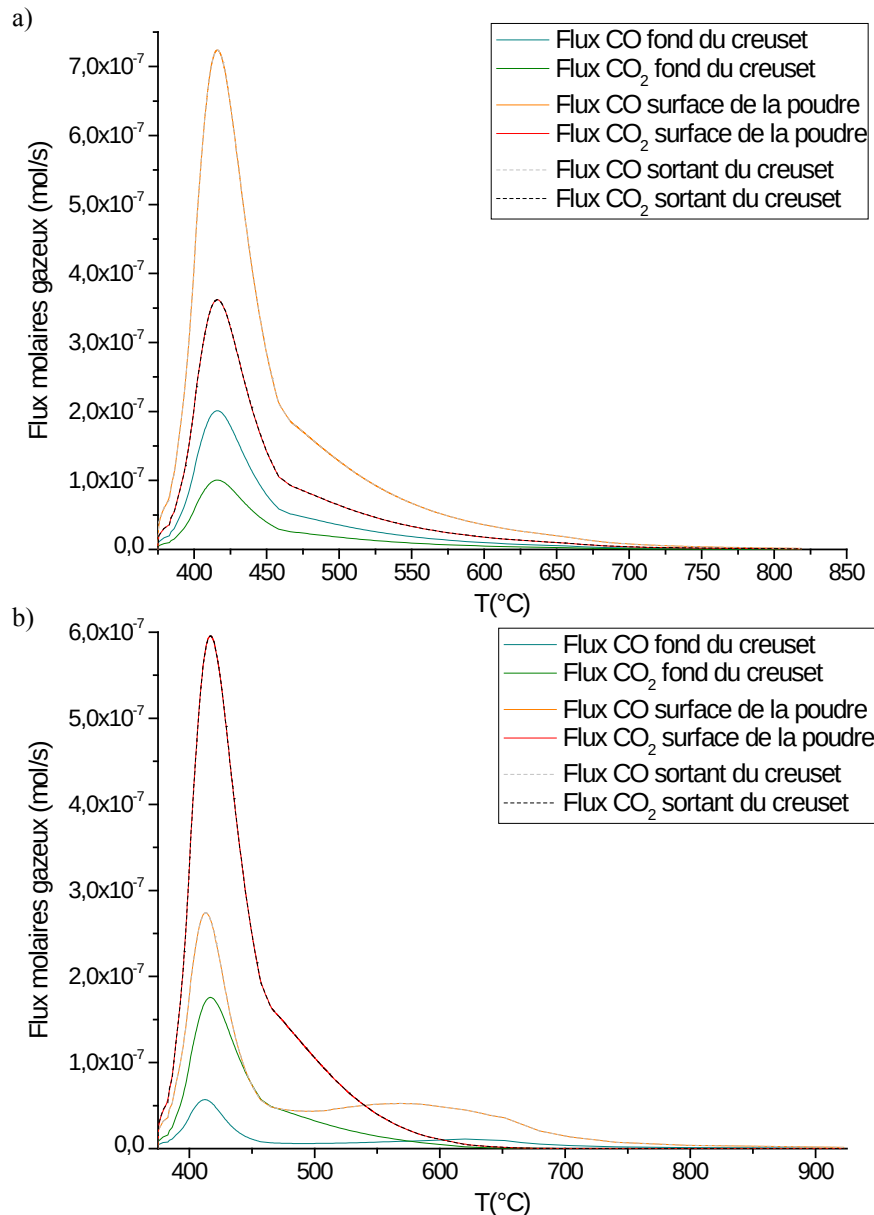


Figure 110 : Profils d'émission des gaz de calcination en différents endroits du creuset (« fond du creuset » = 1/3 de la hauteur de la poudre, en surface de la poudre et en haut du creuset) : a) en tenant uniquement compte de la réaction de décomposition thermique, b) en tenant compte de l'équilibre de Boudouard en parallèle à la décomposition thermique

La simulation numérique permet également de calculer l'évolution en fonction de la température de la teneur en carbone élémentaire au sein de la poudre : la Figure 111 présente les résultats moyennés sur l'ensemble du lit. Comme attendu, la formation de carbone élémentaire débute dès le début de la décomposition thermique par dismutation partielle du CO émis par la réaction, puis la quantité diminue au-delà de 575°C environ, grâce à la gazéification du carbone par le CO_2 . Bien que la formation d'environ 3,5 % massique de carbone élémentaire au maximum soit cohérente avec les mesures expérimentales (cf. **Chapitre 2, § 2.1.1.4**), la teneur en carbone résiduel mesurée expérimentalement dans les oxydes finaux

4.3 Adaptation du modèle « Boulet » à la simulation de la calcination d'un oxalate en oxyde

est environ deux fois plus faible que celle prévue par la simulation. Ce « défaut de gazéification » peut d'une part s'expliquer par le fait que les paramètres cinétiques utilisés pour exprimer la vitesse de l'équilibre de Boudouard sont tirés de la littérature et ont été déterminés pour un système différent de celui étudié ici et, d'autre part, du fait de la description simplifiée du mécanisme de décomposition thermique utilisée dans ce modèle. En effet, comme nous le verrons par la suite, le démarrage de la gazéification dépend fortement de la composition locale gazeuse et celle-ci sera vraisemblablement différente avec une composition en deux étapes (2 CO_2 pour 3 CO lors de la décomposition en oxycarbonate).

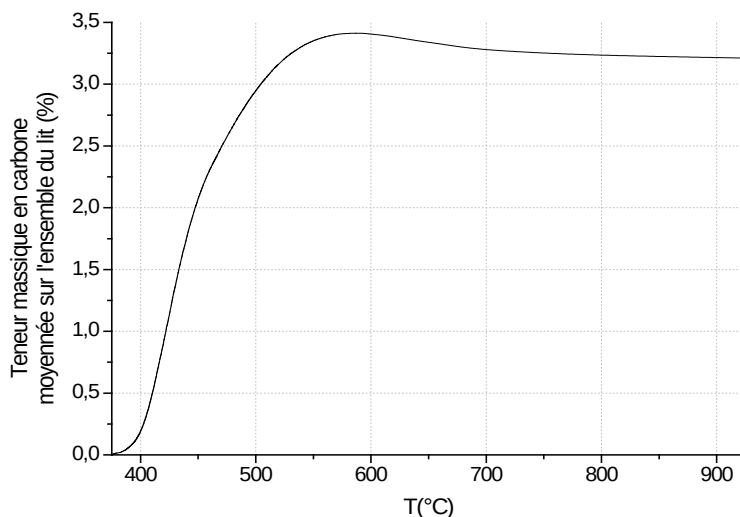
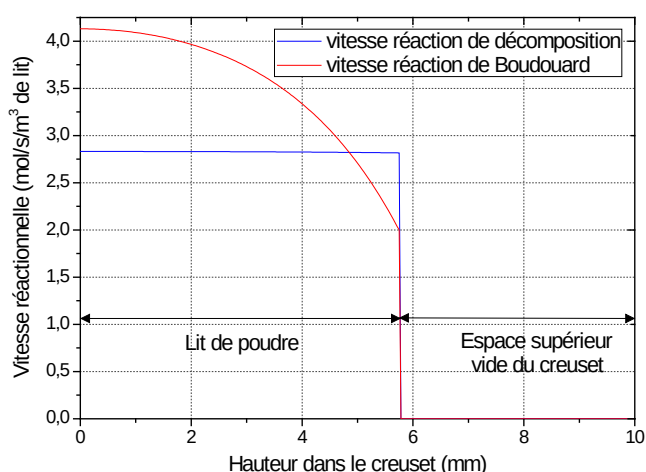


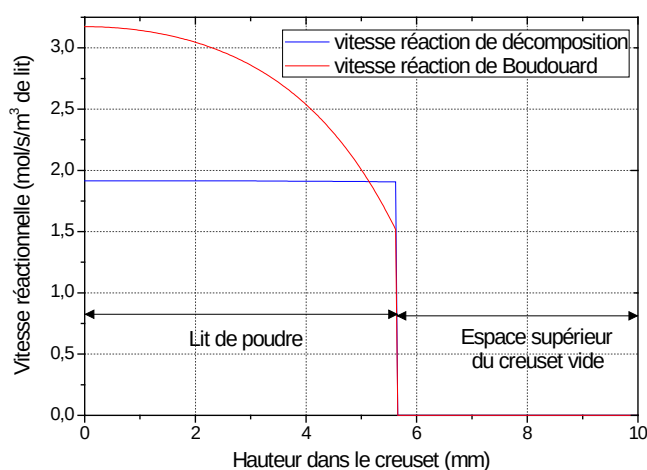
Figure 111 : Évolution en température de la teneur massique en carbone élémentaire moyennée sur l'ensemble du lit de poudre

Le tracé des profils calculés des variables à différents instants (ou températures ou degrés de conversion) renseigne sur le déroulement des réactions et sur la présence de gradients de composition. Ainsi, les graphes suivants comparent les profils de vitesse locaux (*i.e.* suivant la hauteur z dans le creuset) des réactions de décomposition thermique et de Boudouard, à différents taux de conversion (25, 50, 75 et 98 %).

25 % de conversion



50 % de conversion



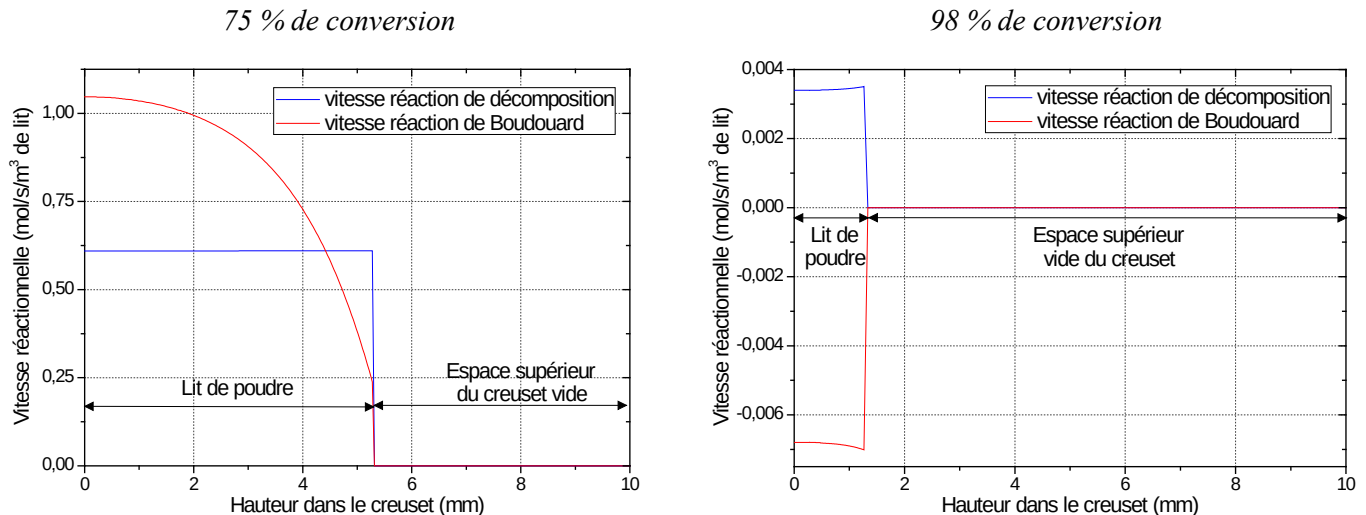


Figure 112 : Évolution des profils de vitesse locaux à différents taux de conversion

On constate dans un premier temps que la vitesse de décomposition (*i.e.* conversion de l'oxalate en oxyde) est uniforme au sein de la poudre, tandis qu'il existe un gradient important pour la vitesse de l'équilibre de Boudouard : elle décroît avec la hauteur dans la poudre.

Dans un second temps, on remarque, comme attendu, que les vitesses diminuent avec la conversion (avancement de la réaction) : la vitesse de la réaction de décomposition tend vers zéro, tandis que la vitesse de la réaction de Boudouard devient négative (lorsque la gazéification prend le pas sur la dismutation). De plus, la hauteur du lit de poudre diminue avec l'avancement de la réaction, en accord avec la contraction du volume observée expérimentalement.

La Figure 113 montre les profils des titres molaires du gaz en CO et CO₂, ainsi que les valeurs de ces titres à l'équilibre, aux taux de conversion 25, 50, 75 et 87,5%.

À 25% de conversion ($T \approx 415^\circ\text{C}$) la production de CO et de CO₂ par la décomposition de l'oxalate est maximale, on atteint au fond du creuset 41% et 14% pour les titres en CO₂ et CO, respectivement, il ne reste donc que 45% d'argon. Malgré une production deux fois supérieure, le titre en CO est trois fois inférieur à celui en CO₂ du fait de la réaction de dismutation très rapide, l'écart à l'équilibre $x_{\text{CO}} - x_{\text{CO},eq}$ étant maximal. On note pour les deux gaz la présence de gradients verticaux conséquents, qui traduisent le fait que la diffusion vers l'extérieur n'est pas assez rapide, compte-tenu de la production de gaz, pour maintenir des titres faibles dans le creuset. Dans la partie vide du creuset, au-dessus du lit, les profils sont linéaires comme attendu (loi de Fick et flux constants).

Quand la température s'élève ($T = 435^\circ\text{C}$ pour $X = 0,50$ et $T = 490^\circ\text{C}$ pour $X = 0,75$) la thermodynamique est de moins en moins favorable à la dismutation du CO et les écarts à l'équilibre $x_{\text{CO}} - x_{\text{CO},eq}$ et $x_{\text{CO}_2,eq} - x_{\text{CO}_2}$ diminuent. Les teneurs en CO et CO₂ dans le lit diminuent par ailleurs du fait d'une vitesse de production moindre par la décomposition thermique (cf. Figure 112).

Sur les profils à $T = 550^\circ\text{C}$ et $X = 0,875$ on peut visualiser l'inversion locale de l'équilibre de Boudouard. La partie supérieure du lit, entre 4 et 4,9 mm, est passée en gazéification, tandis que la partie inférieure, de 0 à 3 mm, est encore en dismutation, la zone intermédiaire étant quasiment à l'équilibre.

4.3 Adaptation du modèle « Boulet » à la simulation de la calcination d'un oxalate en oxyde

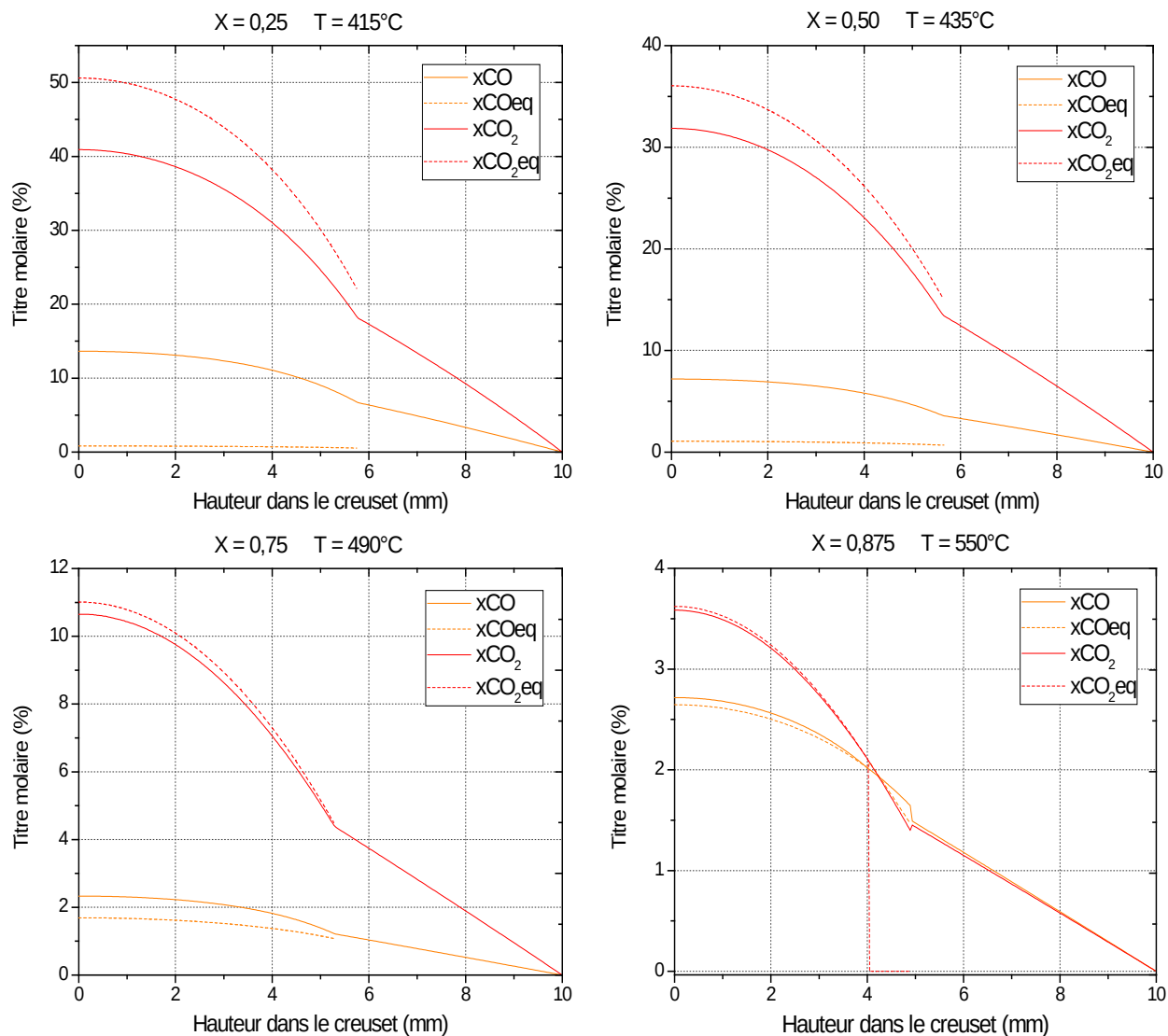


Figure 113 : Évolution des titres molaires locaux en CO et CO₂ calculés et à l'équilibre thermodynamique à différents taux de conversion

On peut reporter ces résultats sur un diagramme analogue à celui de la Figure 106. On a ainsi tracé sur la Figure 114 les rapports $\text{CO}/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ calculés localement au fond du creuset et à la surface de la poudre, ainsi que les valeurs correspondantes de $[\text{CO}/(\text{CO}+\text{CO}_2)]_{\text{eq}}$. Quand ces deux rapports sont égaux, $\Delta_r G_{\text{Boudouard}} = 0$. Cette figure montre le chemin thermodynamique suivi par cette réaction. La réaction de décomposition thermique de l'oxalate de cérium en oxyde produisant deux fois plus de CO que de CO₂, et la dismutation du CO étant limitée par la cinétique, la teneur en CO est supérieure à la valeur prévue par la thermodynamique jusqu'à environ 500-550°C, température à laquelle la courbe issue des résultats de la simulation rejoint la courbe de l'équilibre thermodynamique. On constate de plus qu'au-delà de 500°C, la courbe simulée passe sous la courbe thermodynamique en surface du creuset, alors que les deux courbes sont quasi superposables vers le fond du creuset : ceci est dû aux gradients locaux de composition du gaz mis en évidence précédemment.

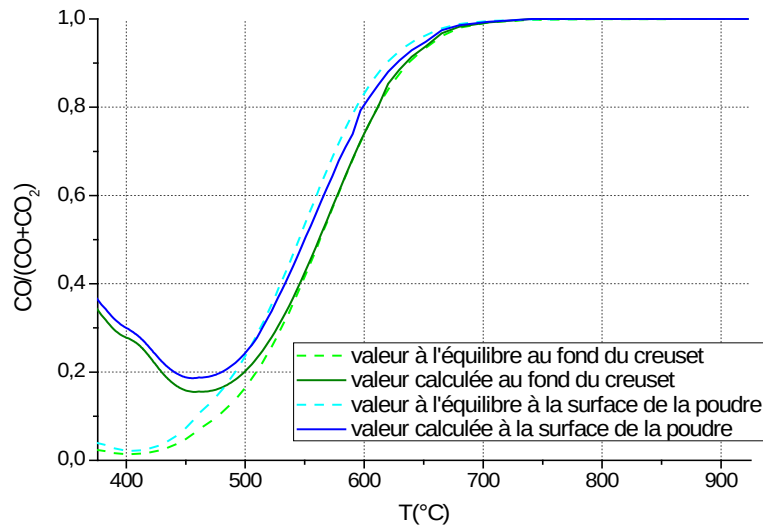


Figure 114 : Comparaison entre les rapports $\text{CO}/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ calculés localement et à l'équilibre en deux points du creuset (1/3 de la hauteur de la poudre et en surface de la poudre)

Les figures suivantes montrent les profils verticaux relatifs aux solides. Sur la Figure 115, on vérifie que la conversion est uniforme au sein de la poudre (puisque la vitesse de décomposition thermique n'est fonction que de la température et du taux de conversion). La teneur en carbone élémentaire locale (Figure 116) diminue avec la hauteur dans la poudre (à l'image de la vitesse de la réaction de Boudouard) : d'une part la vitesse dans le sens de la dismutation est plus grande vers le fond du creuset que vers la surface, donc plus de carbone est créé vers le bas de la poudre, et d'autre part la gazéification commence plus tôt et est un peu plus rapide vers la surface de la poudre que vers le fond, accentuant le gradient de carbone résiduel.

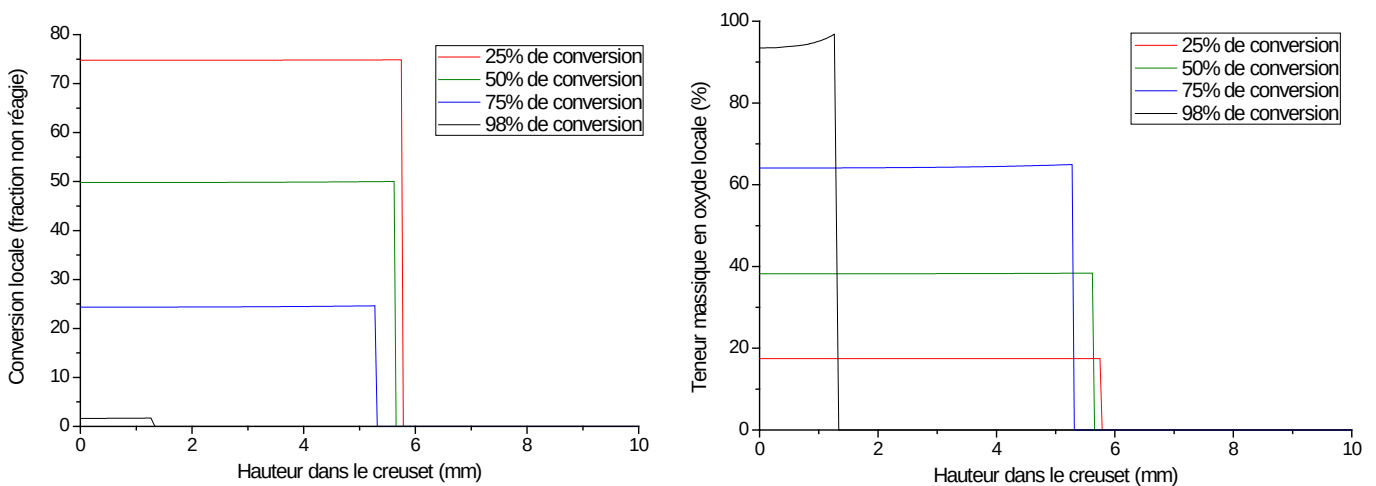


Figure 115 : Conversion locale au sein de la poudre et teneur en oxyde locale à différents taux d'avancement

4.3 Adaptation du modèle « Boulet » à la simulation de la calcination d'un oxalate en oxyde

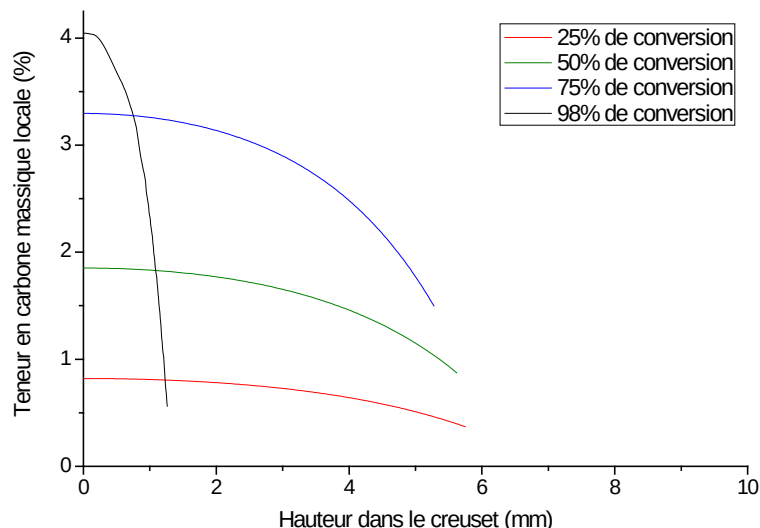


Figure 116 : Teneur massique en carbone locale au sein du lit de poudre à différents taux d'avancement

Ces données sont cohérentes avec les observations réalisées sur les résidus de calcination d'oxalate de cérium sous argon dans les mêmes conditions expérimentales que celles définies dans le code de calcul (~20-30 mg de poudre dans un petit creuset d'ATG de 100 μ L) : une fine couche jaune pâle, couleur de l'oxyde de cérium, était le plus souvent présente en surface de la poudre noire, contenant du carbone résiduel. Par contre, lors d'essais réalisés sur de plus gros volumes (~2 g de poudre dans un creuset de 5 mL), il est apparu que la couleur noire due à la présence de carbone élémentaire était localisée à la périphérie de la poudre tandis que le cœur était de couleur jaune pâle (caractéristique de l'oxyde de cérium). Ce phénomène pourrait être causé par l'existence de gradients thermiques au sein de la poudre (qui peuvent devenir non négligeables sur une plus grande quantité de poudre statique), ou bien être la conséquence d'un champ de vitesse 2D du gaz qui modifie les conditions limites et donc la carte des concentrations gazeuses.

4.3.4.2. Variation des paramètres

L'influence de certains paramètres clefs sur le comportement du système a pu être testée grâce au modèle de simulation numérique ainsi développé. Les évolutions des profils d'émission de gaz de calcination, de la teneur en carbone élémentaire et de sa distribution spatiale au sein de la poudre, plus particulièrement, sont comparées aux résultats obtenus dans les conditions dites « de référence », en variant tour à tour l'épaisseur du lit de poudre, la porosité apparente de la poudre et les coefficients de diffusion. L'effet de la teneur en CO_2 dans le gaz de balayage a aussi été étudié, mais seuls les résultats expérimentaux sont reportés ici.

➤ Variation de la hauteur de lit de poudre :

- Cas d'un lit plus épais : épaisseur du lit = 9,9 mm, espace vide au-dessus = 0,1 mm

Dans un premier temps, l'effet de l'augmentation de l'épaisseur du lit est examiné, en passant d'un lit de poudre statique de 6 mm d'épaisseur à 9.9 mm d'épaisseur dans un même creuset de 100 μ L (10 mm de hauteur).

Les Figures 117, 118 et 119 comparent, respectivement, les flux de gaz de calcination, la teneur massique en carbone globale dans la poudre et la teneur massique en carbone locale à différents instants de conversion obtenus avec un lit de poudre plus épais, par rapport à ceux calculés dans les conditions de référence (représentés en pointillés dans la suite de l'étude).

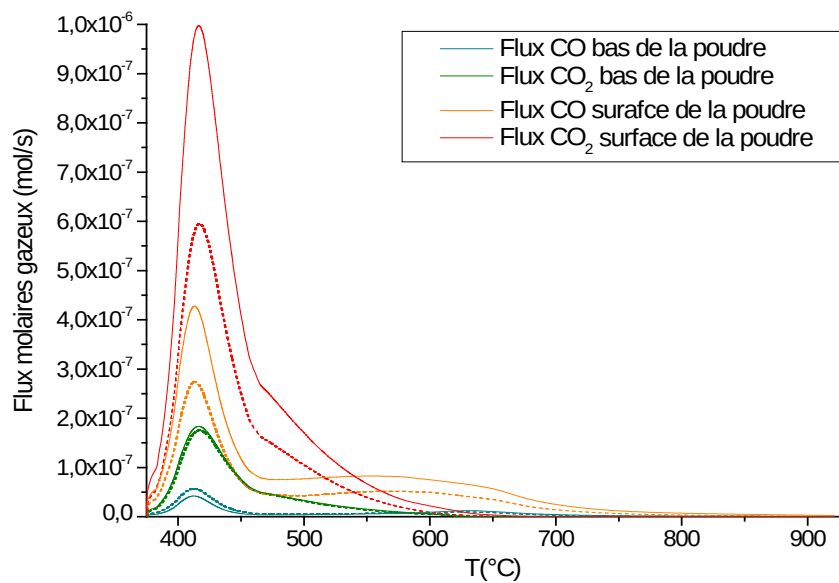


Figure 117 : Comparaison des profils d'émission des gaz de calcination en différents endroits du creuset en augmentant l'épaisseur du lit de poudre

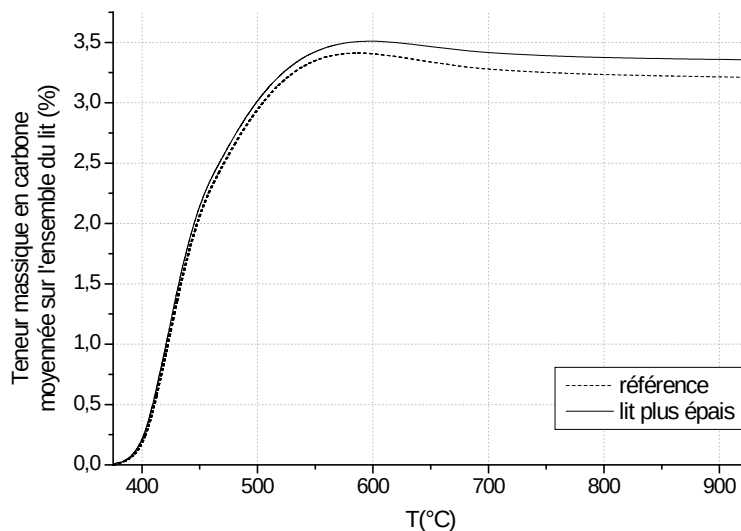


Figure 118 : Comparaison des teneurs massiques en carbone élémentaire moyennées sur l'ensemble du lit

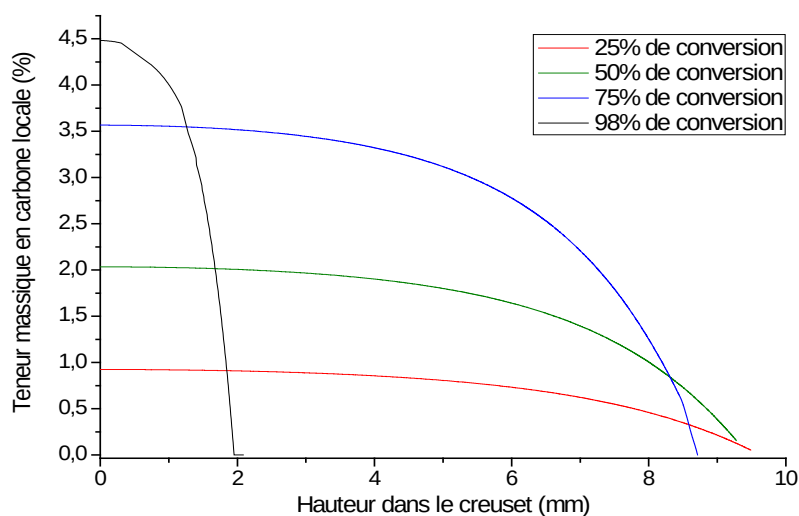


Figure 119 : Teneur massique en carbone locale au sein du lit de poudre à différents taux d'avancement

4.3 Adaptation du modèle « Boulet » à la simulation de la calcination d'un oxalate en oxyde

L'augmentation de l'épaisseur du lit entraîne globalement un dégagement proportionnellement plus important de gaz de calcination (CO et CO_2) et la formation de carbone élémentaire en quantités légèrement supérieures. Concernant la distribution locale du carbone élémentaire, on observe là encore un gradient en fonction de la hauteur dans la poudre (teneur maximale au fond de la poudre, minimale à la surface), mais les profils sont plus étalés dans le cas d'un lit plus épais puisque les teneurs en carbone élémentaire tendent vers zéro en surface de la poudre, contrairement à ce qui était observé avec une épaisseur de poudre plus faible.

L'explication est à chercher dans l'allure des profils gazeux. Ceux-ci décroissent du fond du creuset vers le haut du creuset (où ils tendent vers zéro) comme dans le cas de référence mais, étant donné que la poudre remplit initialement presque tout le creuset, toute la partie supérieure du lit de poudre est plongée dans un gaz dont le titre en CO est bien moindre que dans le cas de référence. Le dépôt en carbone élémentaire y est certainement bien moindre également.

- Cas d'un lit moins épais : épaisseur du lit = 1,9 mm, espace vide au-dessus = 0,1 mm

A travers ce calcul, nous avons voulu simuler le comportement thermique qu'aurait un lit de poudre de faible épaisseur dont la surface serait directement au contact du gaz de balayage. L'impact de cette géométrie est illustré dans les Figures 120 à 122.

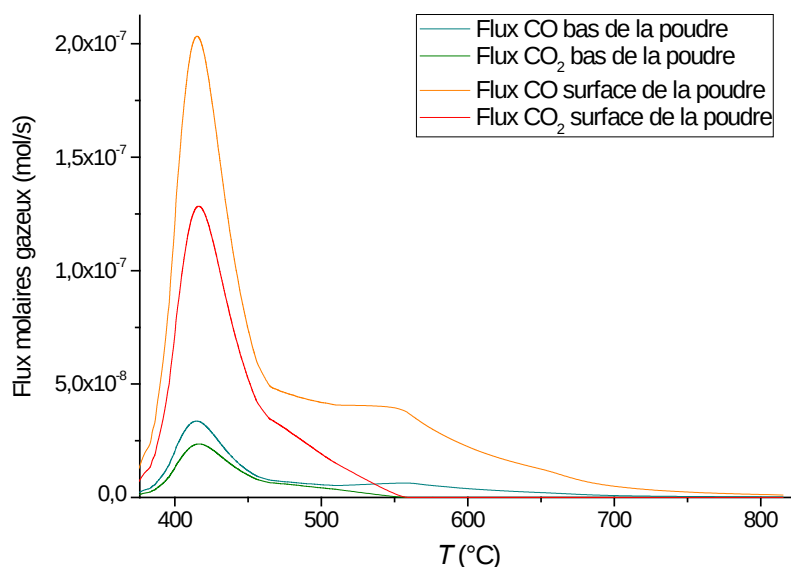


Figure 120 : Profils d'émission des gaz de calcination en différents endroits du lit (1/3 de la hauteur et surface)

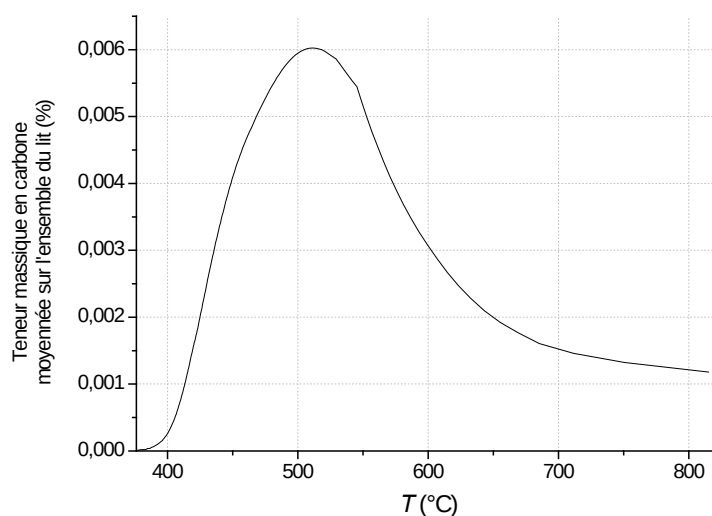


Figure 121 : Teneur massique en carbone élémentaire moyennée sur l'ensemble du lit

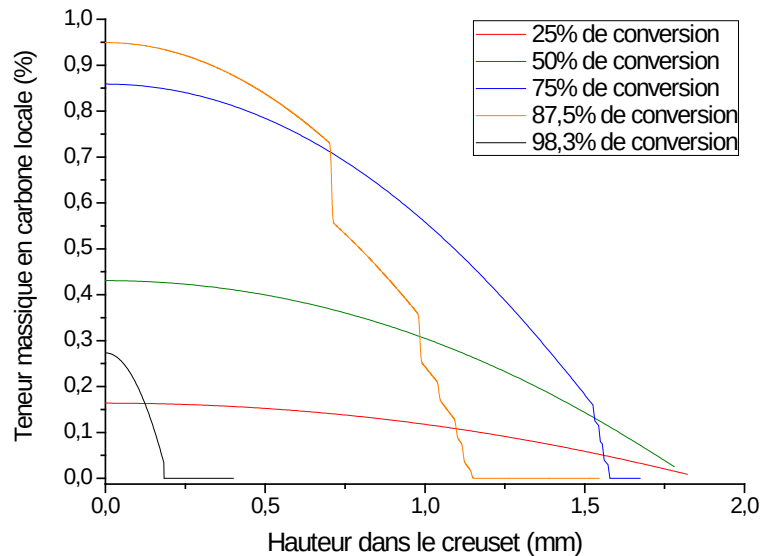


Figure 122 : Teneur massique en carbone locale au sein du lit de poudre à différents taux d'avancement

Dans cette configuration plus « plane », que l'on rencontrerait dans une nacelle plutôt qu'un creuset, le comportement thermique du système est très différent. Bien que la conversion de l'oxalate soit peu impactée dans le système simple considéré ici, l'effet est notable sur les interactions gazeuses. Ainsi, les quantités de gaz de calcination dégagées (CO et CO_2) sont moindres, puisqu'il y a initialement moins de matière par rapport au cas de référence, mais surtout les quantités de CO émises au cours de la réaction sont toujours supérieures à celles de CO_2 , bien que l'équilibre de Boudouard intervienne.

Il apparaît donc que peu de CO se dismute, formant des quantités bien plus faibles de carbone élémentaire que dans le cas de référence où le lit est plus épais. Au-delà de 525°C , la quantité de carbone élémentaire au sein du lit de poudre diminue : le carbone précédemment formé est consommé par gazéification avec le CO_2 , reformant du CO , et la teneur en carbone résiduel dans l'oxyde en fin de calcination est très faible.

Sur la Figure 122, on observe l'avancée du front de gazéification sur les courbes à partir de 75% de conversion. Comme dans le cas de référence, il existe un gradient de composition de la phase solide entre le fond du creuset et la surface de la poudre. Par contre, dans le cas d'un lit de faible épaisseur en contact avec le gaz de balayage, le carbone élémentaire formé au cours de la calcination est ensuite éliminé par gazéification dans pratiquement toute la moitié supérieure du lit.

Ces calculs rejoignent les résultats observés expérimentalement, montrant que les teneurs en carbone résiduel mesurées dans les oxydes calcinés dans une nacelle étaient toujours plus faibles que celles obtenues après calcination dans un creuset cylindrique.

- Variation de la porosité totale du lit de poudre : divisée par 2 (égale à 40%)

Les figures 123 à 125 montrent l'influence, modeste, de la porosité du lit sur les résultats.

4.3 Adaptation du modèle « Boulet » à la simulation de la calcination d'un oxalate en oxyde

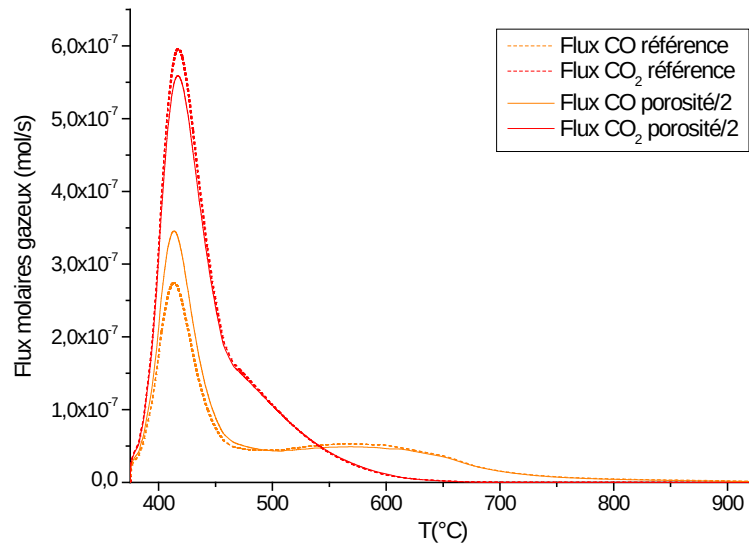


Figure 123 : Comparaison des profils d'émission des gaz de calcination en surface de la poudre lorsque la porosité diminue

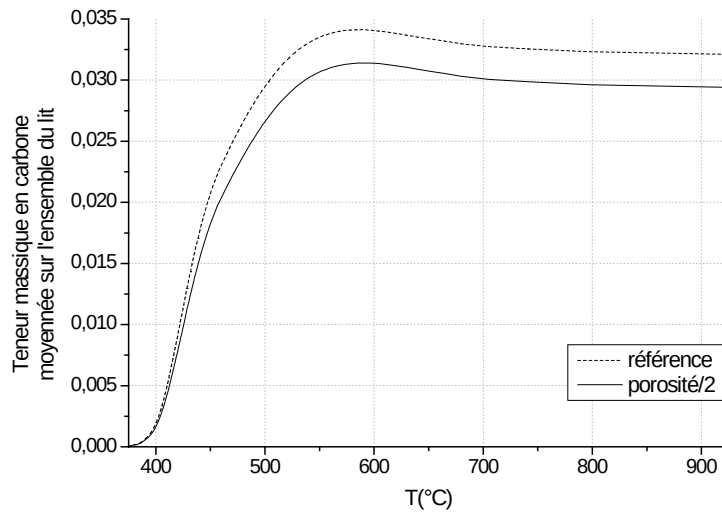


Figure 124 : Comparaison des teneurs massiques en carbone élémentaire moyennées sur l'ensemble du lit

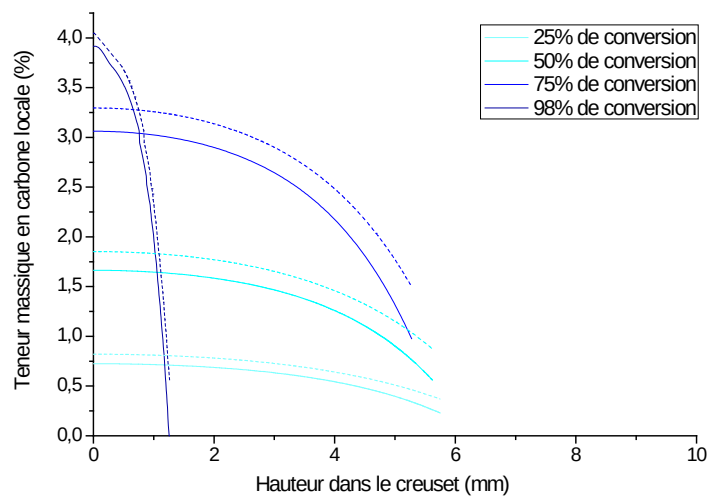


Figure 125 : Comparaison des teneurs massiques en carbone locales au sein de la poudre pour différents taux d'avancement à porosité croissante (valeurs de référence en pointillés)

Il apparaît que plus la porosité est faible et plus le phénomène de dismutation de CO en $\text{CO}_2 + \text{C}$ est ralenti : le premier pic de CO, centré vers 420°C , croît aux dépens de celui de CO_2 . Ce résultat est logique puisque, pour rappel, la vitesse de l'équilibre de Boudouard dans le sens de la dismutation est exprimée comme étant directement proportionnelle à la porosité du lit, qui exprime le rapport du volume gazeux sur le volume du lit de poudre, car le phénomène de dismutation dépend uniquement des gaz et du volume qui leur est accessible dans le solide.

Par contre, le phénomène de gazéification ne dépend pas de la porosité, ce qui est attendu d'après l'expression établie pour la vitesse de l'équilibre de Boudouard dans le sens de la gazéification, puisque ce phénomène dépend plutôt de la surface de carbone élémentaire accessible.

Ainsi, la quantité de carbone élémentaire formée au cours de la calcination est plus faible lorsque la porosité diminue, et comme la quantité de carbone consommée par gazéification reste inchangée, la teneur en carbone élémentaire résiduel dans l'oxyde final diminue également. Les profils de teneur locale en carbone traduisent le même résultat, avec un gradient légèrement plus marqué entre le fond du creuset et la surface de la poudre lorsque la porosité du lit de poudre diminue.

Enfin, l'effet de la porosité sur la diffusivité effective, qui lui est proportionnelle, va également dans le sens des gradients gazeux plus marqués quand la porosité diminue.

➤ Variation des coefficients de diffusion : coefficients multipliés par un facteur 1000

Afin de simuler une diffusion très rapide des gaz au sein de la poudre et de se rapprocher hypothétiquement d'une situation où les phénomènes de transport ne seraient aucunement limitants (comme si une particule était isolée dans un flux de gaz, en négligeant l'effet de lit), les coefficients de diffusion ont artificiellement été multipliés par un facteur 1000 pour ce calcul. L'effet en est illustré dans les Figures 126 à 128.

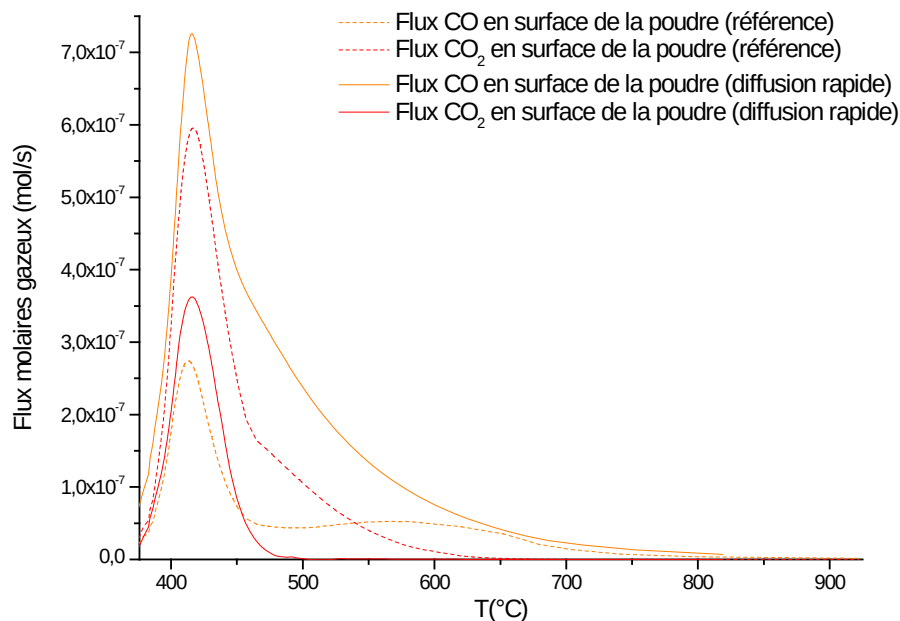


Figure 126 : Comparaison des profils d'émission des gaz de calcination en surface de la poudre en régime de diffusion normal et très rapide

4.3 Adaptation du modèle « Boulet » à la simulation de la calcination d'un oxalate en oxyde

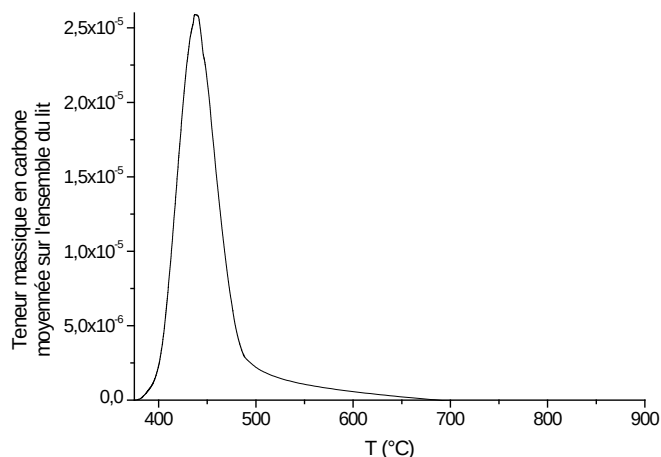


Figure 127 : Teneur massique en carbone élémentaire moyennée sur l'ensemble du lit en régime de diffusion très rapide

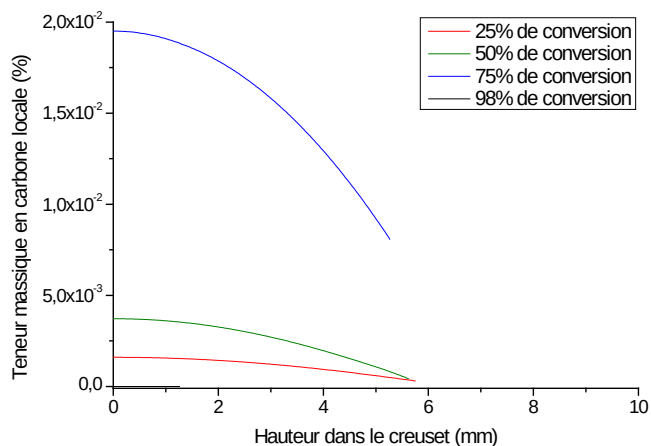


Figure 128 : Évolution de la teneur massique en carbone locale pour différents taux d'avancement en régime de diffusion très rapide

La Figure 126 montre un comportement global très différent du cas de référence. On note une évolution tout d'abord semblable à celle de la Figure 110-a (simulation ignorant la réaction de Boudouard) avec un dégagement de CO bien supérieur à celui de CO₂, ce qui traduit une réaction de dismutation très lente. Au-delà de 460°C cependant, le flux de CO₂ continue de diminuer pour pratiquement s'annuler vers 500°C, ce qui traduit la consommation de CO₂ pour la gazéification complète du peu de carbone formé. Ces résultats sont confirmés par les Figures 127 et 128.

L'explication tient à la rapidité de la diffusion gazeuse. Les gaz formés sont presque instantanément évacués et les profils gazeux montrent des teneurs en CO et CO₂ constamment très faibles ($x_{CO} = 5 \times 10^{-4}$ au maximum). La formation de carbone est donc empêchée.

Cette simulation montre, d'une part, qu'il était indispensable de bien décrire les phénomènes de transport par diffusion dans le lit de poudre puisque ce sont eux qui contrôlent la formation et la disparition du carbone élémentaire et, d'autre part, qu'il est théoriquement possible de limiter la formation de carbone en facilitant l'évacuation des gaz de calcination. Ainsi, il est probable que très peu de carbone serait formé dans le cas d'une décomposition thermique sous vide : le pompage des gaz de calcination en continu imposerait de faibles pressions partielles, notamment de CO, donc très peu de carbone serait déposé au sein du lit.

➤ Variation de la teneur en CO ou CO₂ dans le gaz de balayage inerte :

Des expériences préliminaires ont été réalisées en thermobalance afin de mettre en évidence l'effet de la présence de gaz carboné (CO₂ ou CO) dans le gaz de balayage inerte, en proportions variables.

Un oxalate de cérium de haute pureté (Aldrich, 99.9 %) a été calciné sous différentes atmosphères {He + CO₂} et {He + CO}, de 0 à 100% d'hélium dans le gaz de balayage. Un test a aussi été réalisé en mélangeant 10 % massique d'oxyde de cérium, précédemment calciné à 500°C sous air, à l'oxalate de cérium avant calcination.

Le débit total est fixé à 100 mL/min, sauf pour une expérience où une calcination a volontairement été réalisée avec un débit plus faible.

Les teneurs en carbone résiduel dans les oxydes obtenus après calcination à 1000°C ont été mesurées par analyseur carbone-soufre. Les résultats des mesures de teneur en carbone sont présentés dans le Tableau XXXIV, et l'allure des courbes d'ATG obtenues sous atmosphères d'hélium, de CO₂ et de CO sont présentées dans la Figure 129.

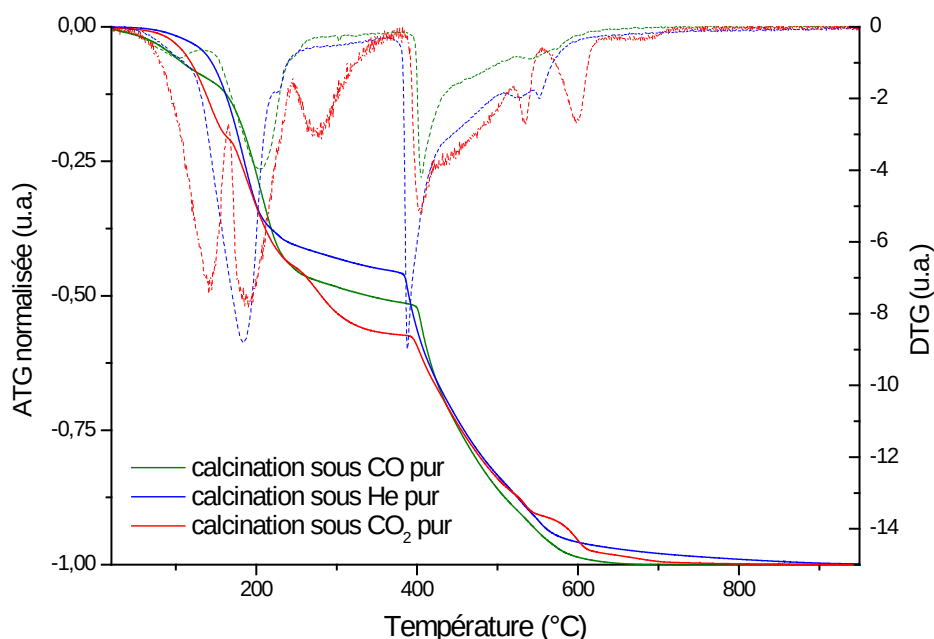


Figure 129 : Courbes ATG (traits plein) et DTG (pointillés) correspondant à la calcination d'oxalate de cérium sous différentes atmosphères

On constate que le mécanisme de décomposition thermique est fortement modifié en fonction de l'atmosphère : des étapes réactionnelles se rajoutent en présence de CO ou de CO₂ par rapport à la calcination sous hélium, tant au niveau de la phase de déshydratation que de la phase de décomposition des groupements oxalates. De plus, par comparaison entre les courbes, on peut attribuer le dernier palier de la courbe ATG obtenu sous CO₂ (vers 600°C) à la gazéification du carbone (peu marqué sous He et quasi inexistant sous CO), tandis que le palier précédent (vers 525°C) correspond à la formation de l'intermédiaire oxycarbonate de cérium.

Échantillon	Atmosphère	Débit total du gaz de balayage	Composition du gaz de balayage	Teneur en carbone massique dans l'oxyde
Oxalate de cérium	{ He + CO ₂ }	100 mL/min	100 % He	1,30 %
			25 % CO ₂	0,04 %
			50 % CO ₂	0,03 %
			75 % CO ₂	0,04 %
			100 % CO ₂	0,05 %
Oxalate de cérium	{ He + CO }	100 mL/min	25 % CO	4,21 %
			50 % CO	4,78 %
			75 % CO	5,30 %
			100 % CO	6,20 %
Oxalate de cérium	{ He }	50 mL/min	100 % He	1,22 %
Oxalate de cérium + 10 w% CeO ₂	{ He }	100 mL/min	100 % He	0,96 %

Tableau XXXIV – Teneurs en carbone dans les oxydes de cérium calcinés sous différentes atmosphères

4.3 Adaptation du modèle « Boulet » à la simulation de la calcination d'un oxalate en oxyde

Plusieurs conclusions qualitatives peuvent être directement tirées de ces résultats.

Tout d'abord, la diminution de la teneur en carbone élémentaire résiduel dans les oxydes en présence de CO₂ dans le gaz de balayage inerte, même en moindre quantité, confirme l'importance du phénomène de gazéification. Une piste à explorer afin de réduire les teneurs en carbone résiduel dans les oxydes après calcination sous atmosphère inerte, notamment les oxydes mixtes d'actinides pour lesquels ceci est un enjeu important (cf. **Chapitre 1, § 1.5**), serait d'introduire de faibles taux de CO₂ dans le gaz de balayage, en quantités suffisantes pour éliminer le carbone élémentaire sans pour autant provoquer une démixtion de la solution solide par oxydation de l'uranium.

À l'inverse, l'ajout de CO en proportions croissantes dans le gaz de balayage entraîne un accroissement important de la teneur en carbone résiduel dans les oxydes obtenus en fin de calcination : l'équilibre de Boudouard est déplacé dans le sens de la dismutation du CO, et donc de la formation de carbone élémentaire, qui reste jusque dans l'oxyde final en relativement grandes quantités.

La diminution du débit du gaz de balayage d'un facteur 2 ne diminue que très légèrement la teneur en carbone résiduel dans l'oxyde final, mais ce résultat serait à confirmer par un plus large panel de tests.

Enfin, le fait que la teneur en carbone résiduel dans l'oxyde, calciné sous atmosphère inerte jusqu'à 1000°C, diminue sensiblement lorsqu'on ajoute à l'oxalate de cérium initial une quantité catalytique d'oxyde de cérium (précédemment calciné sous air jusqu'à 500°C uniquement, donc possédant une surface spécifique relativement élevée) soutient l'hypothèse que l'oxyde de cérium naissant catalyse l'équilibre de Boudouard dans le sens de la gazéification (et non pas de la dismutation comme on peut le lire dans de nombreuses publications).

En remarque, il est à noter que des résultats similaires ont été obtenus pour les mêmes expériences réalisées avec l'oxalate de néodyme.

Un de nos objectifs était naturellement de retrouver ces résultats par la simulation mais des difficultés numériques inattendues nous ont empêchés de le faire jusqu'ici.

Une dernière étape dans la modélisation du processus de calcination d'un oxalate en oxyde a été mise en œuvre : au-delà des données fondamentales caractérisant le système, qui ont été acquises dans les précédents chapitres et permettent de prédire l'évolution physico-chimique du composé en température, des considérations de phénomènes de transport ont été introduites afin de bâtir un premier modèle numérique capable de décrire le comportement thermique global d'un lit de poudre statique dans un creuset de thermobalance, représentatif des observations réalisées expérimentalement.

A cette fin, le développement du code de calcul s'est basé sur un modèle existant à l'Institut Jean Lamour, le modèle « Boulet ». Celui-ci simule le comportement cinétique et thermique d'une particule de solide poreux siège d'une réaction solide-gaz. Ce modèle a dû néanmoins être adapté au système choisi pour la modélisation : la calcination de l'oxalate de cérium sous balayage de gaz inerte, au cours de laquelle interviennent des interactions entre gaz carbonés (équilibre de Boudouard) à l'origine de la présence de carbone résiduel dans les oxydes obtenus en fin de calcination.

Deux réactions parallèles ont été prises en compte : la décomposition directe de l'oxalate de cérium en oxyde (en négligeant la formation transitoire de l'intermédiaire oxycarbonate), et l'équilibre de Boudouard réversible en température. Les paramètres cinétiques des réactions ont été tirés de la littérature (pour l'équilibre de Boudouard) ou bien adaptés de ceux déterminés au *Chapitre 2* (décomposition de l'oxalate de cérium). Des expressions originales ont été proposées pour les équations de vitesse de dismutation et de gazéification, basées sur l'écart à l'équilibre des concentrations gazeuses. Un nouveau calcul des diffusivités gazeuses effectives a également été mis au point.

Les équations de conservation sont discrétisées par la méthode des volumes finis, *i.e.* intégrées sur de petits volumes élémentaires (mailles). La modélisation se fait en une dimension (verticale) avec contraction du volume de poudre au cours de la calcination, en régime transitoire, et les dérivées temporelles sont traitées en formulation implicite. Le pas de temps peut de plus être pris variable pour obtenir des pas de conversion constants. Les résultats calculés sont les évolutions temporelles et spatiales de la composition du solide et du gaz, des densités de flux, des vitesses surfaciques et volumiques, de la conversion, etc.

Afin d'éprouver le code de calcul ainsi développé, les résultats calculés dans les conditions de référence (*i.e.* correspondant aux paramètres expérimentaux) ont été comparés aux résultats expérimentaux. Premièrement, les courbes de conversion sont proches, même si le palier intermédiaire vers 525°C correspondant à la formation de l'intermédiaire oxycarbonate est absent dans la simulation numérique compte tenu des hypothèses initiales. Ensuite, l'importance de l'équilibre de Boudouard sur les profils d'émission de gaz de calcination est illustrée en comparant les profils obtenus en tenant compte ou non des interactions gazeuses : la réaction de décomposition produit 2 fois plus de CO que de CO₂, mais le phénomène de dismutation va dans un premier temps ($T < \sim 500^\circ\text{C}$) inverser les proportions de CO et CO₂ dégagées, puis le phénomène de gazéification va entraîner l'apparition d'un second pic de CO (vers 600°C). Les débits gazeux calculés en sortie du creuset sont tout à fait comparables aux profils expérimentaux (non quantitatifs) observés par IR-TF ou spectrométrie de masse. D'autre part, la formation de carbone élémentaire en parallèle à la réaction est quantifiée, mais les résultats simulés restent trop élevés en fin de réaction par rapport aux mesures expérimentales : un « défaut de gazéification » semble en être la cause, peut être dû aux paramètres cinétiques utilisés ou à la description simplifiée de la décomposition thermique. Enfin, le modèle permet de calculer l'évolution des teneurs locales en carbone élémentaire au sein de la poudre au cours de la conversion, mettant en évidence l'apparition d'un gradient de composition dans le lit : la quantité de carbone élémentaire est plus importante vers le fond du creuset que vers la surface de la poudre. Les profils de composition gazeuse sont également calculés et montrent l'existence de gradients verticaux, que ce soit au sein du lit de poudre ou dans le gaz dans la partie supérieure du creuset au-dessus du lit.

La prise en compte des phénomènes de transport au sein du lit de poudre, en plus des réactions chimiques, permet donc de mettre en évidence une variation locale des paramètres (concentrations

gazeuses et composition du solide notamment). Ces variations spatiales (transport en phase gazeuse, « effet de lit ») impactent peu la conversion dans le cas simplifié traité mais elles influent beaucoup sur la formation du carbone élémentaire. Il apparaît donc nécessaire de discrétiser les bilans au niveau du lit de poudre pour simuler correctement les gradients spatiaux des différents paramètres, ce que ne permettrait pas une description « zéro dimension » du lit.

La confrontation des résultats de la simulation à ceux obtenus expérimentalement nous permet d'être relativement confiants quant à la validité du modèle développé. Des tests ont donc été réalisés afin de comprendre l'influence de la variation de certains paramètres opératoires : épaisseur du lit de poudre, géométrie, porosité apparente de la poudre et régime de diffusion rapide.

Une augmentation de l'épaisseur du lit entraîne un dégagement proportionnellement plus important de gaz de calcination (car il y a plus de matière) et, d'après le calcul, la formation d'une quantité légèrement plus importante de carbone élémentaire, avec des gradients locaux au sein de la poudre plus étalés (la teneur en carbone est quasi nulle en surface).

En géométrie « plane », avec un lit de faible épaisseur directement au contact du gaz de balayage, l'évacuation des gaz de calcination est accélérée. Cela a pour conséquence de minimiser les interactions gazeuses : peu de CO se dismute, donc une quantité plus faible de carbone élémentaire se forme par rapport à la configuration de référence, pour laquelle les pressions partielles de CO et CO₂ en surface de la poudre sont plus élevées. De plus, le carbone est complètement éliminé dans une partie conséquente en surface de la poudre par gazéification.

Plus la porosité du lit diminue et plus le phénomène de dismutation, qui dépend directement du volume accessible aux gaz, est réduit : une quantité moins importante de carbone élémentaire est formée et, comme le phénomène de gazéification ne dépend pas de la porosité, la teneur résiduelle en carbone dans les oxydes diminue également.

Afin de simuler un régime de diffusion rapide, les coefficients de diffusion des espèces gazeuses ont artificiellement été augmentés. Dans ce cas, les gaz produits sont immédiatement évacués et leur concentration dans le lit de poudre est très faible. La réaction de Boudouard est alors fortement ralentie, donc moins de CO se dismute, formant très peu de carbone élémentaire qui peut être totalement consommé par gazéification. Une telle situation pourrait se rencontrer dans un lit de faible épaisseur bien balayé par le gaz inerte ou dans une pluie de poudre chutant d'un releveur de four tournant.

Des expériences préliminaires de calcination d'oxalate de cérium sous balayage d'hélium contenant des quantités croissantes de CO ou de CO₂ ont permis de montrer que la présence de CO entraînait la présence de carbone résiduel dans les oxydes en fin de calcination en quantités beaucoup plus importantes que sous hélium pur, tandis qu'à l'inverse la présence de CO₂ permettait de diminuer sensiblement la teneur en carbone résiduel dans les oxydes. Ces résultats n'ont pu, faute de temps, être confirmés par la modélisation. Dans les deux cas, l'équilibre de Boudouard est déplacé dans un sens ou dans l'autre : il serait intéressant d'introduire de faibles teneurs en CO₂ au sein du gaz de balayage inerte lors de la calcination d'oxalate mixte d'actinides contenant de l'uranium afin de diminuer les teneurs en carbone résiduel dans les oxydes sans pour autant provoquer une oxydation de l'uranium et donc une démixtion de la phase solide.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Conclusions et perspectives

Le recyclage du combustible nucléaire usé sous la forme d'un nouveau combustible à base d'actinides (uranium et plutonium principalement) est la clé des concepts des systèmes nucléaires de nouvelles générations (III et IV). En effet, une meilleure utilisation des ressources naturelles motive notamment la séparation des actinides valorisables, non consommés ou produits au sein du combustible, et leur réutilisation au sein d'un nouveau matériau combustible. L'opération de coconversion des actinides en oxyde, étape-clé dans cette démarche de traitement et de recyclage du combustible, constitue une des évolutions récentes largement partagée au niveau international pour les systèmes nucléaires du futur. Cette étape permet de produire en fin du traitement du combustible, à partir de solutions purifiées d'actinides en mélange, un précurseur oxyde mixte du nouveau matériau combustible.

Depuis quelques années, le CEA en partenariat avec AREVA NC propose un nouveau procédé de coconversion en oxyde, basé sur la coprécipitation d'un composé oxalate mixte à base d'actinides puis son traitement en température jusqu'à l'obtention d'un précurseur oxyde aux qualités requises pour la céramisation. Ainsi, le plutonium et l'uranium en mélange dans une solution d'acide nitrique, sont insolubilisés *via* une première étape de coprécipitation oxalique conduisant à une structure cristalline mixte. Le précurseur moléculaire ainsi synthétisé est ensuite transformé lors d'une opération de calcination en oxyde qui s'accompagne d'une évolution complexe de la phase solide, jusqu'à un précurseur oxyde dont les caractéristiques physico-chimiques doivent être parfaitement contrôlées (composition, structure cristalline, granulométrie, surface spécifique, teneur en impuretés...).

Dans la continuité des programmes de recherches menés au CEA, afin d'accompagner l'évolution des procédés de fabrication de combustible nucléaire et en relation avec le développement de nouveaux réacteurs pour les systèmes nucléaires de futures générations, ces travaux de thèse ont servi l'objectif principal d'apporter une meilleure connaissance de cette opération de calcination, à travers une compréhension plus aboutie des transitions réactionnelles du précurseur moléculaire oxalate en une phase oxyde ciblée, avec pour finalité de proposer une première modélisation numérique de cette opération-clé de procédé. Pour cela, une méthodologie de résolution des mécanismes réactionnels au travers de l'identification structurale des phases solides intermédiaires, la détermination des cinétiques de chaque étape élémentaire et l'acquisition des chaleurs de réaction, a été déployée progressivement de manière à découpler les différents phénomènes pouvant influencer sur la réaction de décomposition thermique.

Des composés modèles inactifs à base de lanthanides ont tout d'abord été utilisés, afin de mettre en évidence l'influence des propriétés redox des cations métalliques sur le comportement en température des oxalates. Pour cela, le néodyme, qui reste au degré d'oxydation +III, et le cérium, qui passe au degré d'oxydation +IV au cours de la calcination, ont été choisis afin de cerner l'impact potentiel du comportement redox du plutonium dans la décomposition de l'oxalate mixte uranium-plutonium. Le couplage de différentes techniques analytiques (analyses thermiques par ATG-ATD/DSC, analyse des gaz en ligne par IRTF ou SM, identifications des intermédiaires par IR, DRX, MEB et analyse carbone) a permis de déterminer et de comparer les mécanismes de décomposition thermique des oxalates de néodyme, de cérium et de plutonium trivalents, sous atmosphères inerte (argon) et oxydante (air). Il est apparu que bien que ces trois composés soient isomorphes, leur comportement en température diffère : la première phase est toujours une déshydratation endothermique, avec un nombre d'étapes variable suivant le composé, puis la phase de décomposition des groupements oxalate, endothermique sous argon mais pouvant apparaître exothermique sous air par superposition avec des phénomènes d'oxydation des gaz émis au cours de la réaction, diffère fortement suivant la nature du cation métallique. Quelle que soit l'atmosphère, l'oxalate de plutonium est converti en oxyde en une seule étape. Par contre, l'oxalate de cérium se décompose en une étape sous air mais en deux sous argon, entraînant l'apparition d'une

intermédiaire carbonaté. Enfin, l'oxalate de néodyme se décompose en oxyde en plusieurs étapes élémentaires quelle que soit l'atmosphère, et plusieurs intermédiaires carbonatés se forment.

L'influence des propriétés redox du cation métallique se distingue lors de la phase de décomposition des groupements oxalate : celle-ci est plus lente pour l'oxalate de néodyme, qui reste trivalent, que pour l'oxalate de cérium, qui est accélérée par l'oxydation du cation métallique, passant du degré d'oxydation +III au degré d'oxydation +IV au cours de la dernière étape réactionnelle. La décomposition de l'oxalate de plutonium en oxyde, impliquant également une oxydation III→IV, est elle-même plus rapide que celle de l'oxalate de cérium, à tel point que les groupements carbonate ne sont pas formés, même sous argon. Cette transition apparaît fortement exothermique sous air et se fait à une température plus basse que sous argon.

De plus, ces travaux ont permis de mettre en évidence l'importance des interactions gazeuses en lien avec la phase solide : des gaz carbonés (CO et CO₂) sont dégagés lors de la décomposition des groupements oxalate. Alors que sous air CO est généralement oxydé en CO₂, sous argon des interactions entre espèces carbonées interviennent à travers l'équilibre de Boudouard. Ainsi, dans un premier temps CO, thermodynamiquement instable, va se dismuter partiellement et former du carbone élémentaire. Puis au-delà d'une certaine température, la réaction s'inverse et le carbone élémentaire préalablement produit est gazéifié par CO₂, quand celui-ci est émis ou présent dans la poudre (sorption), reformant du CO. La vitesse de chauffe, le flux de gaz de balayage et le volume de poudre ont ainsi un impact sur la quantité de carbone résiduel au sein de l'oxyde.

L'étude complémentaire de composés oxalate contenant lanthanides et hydrazine au sein de leur structure a confirmé que les interactions gaz-gaz et solide-gaz orientaient de manière déterminante les mécanismes de décomposition thermique, expliquant non seulement la formation de certaines espèces gazeuses, mais également l'apparition de phases solides concomitantes à l'oxyde attendu en fin de calcination.

Par la suite, afin de résoudre les mécanismes de décomposition thermiques des oxalates mixtes d'actinides, plus complexes et difficiles à appréhender, une analyse simultanée des données expérimentales recueillies sur différents systèmes a été choisie : en plus du système réel uranium-plutonium, les composés uranium-cérium et uranium-thorium ont été examinés, le cérium simulant le comportement du plutonium et le thorium simplifiant les phénomènes de par son invariance redox (contrairement à l'uranium où cette invariance n'est pas acquise). Cela présente l'avantage de pouvoir comparer un plus large panel de résultats expérimentaux, puisque les techniques analytiques disponibles en boîte à gants pour la manipulation des composés à base de plutonium sont limitées en nombre et dans leur temps d'utilisation. Le couplage des résultats obtenus pour les différents systèmes oxalates mixtes d'actinides (analyse thermique par ATG-ATD/DSC, analyse des gaz de calcination par SM ou μ -CPG, caractérisation des intermédiaires réactionnels par IR, UV-vis, DRX, MEB et analyse carbone) a permis de proposer un mécanisme réactionnel général, comportant cinq étapes principales, capable de décrire de manière globale la décomposition thermique sous atmosphère inerte des systèmes oxalate étudiés. La première étape correspond à une phase de déshydratation, suivie d'une étape de décomposition partielle des groupements oxalate entraînant une perte de la cristallinité, puis une décomposition massive en deux temps des groupements oxalate subsistants aboutissant à la formation d'un intermédiaire oxycarbonaté, qui se décompose en oxyde lors de la dernière étape réactionnelle. Sous air, cinq étapes principales se distinguent également, proches de celles observées sous argon mis à part i) une décomposition des groupements oxalate accélérée en présence d'oxygène du fait du redox du carbone (lui-même influencé dans une moindre mesure par le redox des cations métalliques) et ii) une démiction de la solution solide intervenant ensuite en présence d'uranium (formation de UO₃ puis U₃O₈ en parallèle de la phase cubique MO₂).

Si seule la nature des gaz de calcination observés pour chaque transition réactionnelle a pu être indiquée dans les mécanismes déterminés, les principaux gaz carbonés (CO et CO₂) ont quant à eux pu être quantifiés par μ -CPG. Les variations constatées sur les profils des gaz détectés lors de la calcination d'un même composé oxalate mixte à différentes vitesses de chauffe rendent d'autant plus difficile la formulation des interactions gaz-gaz et solide-gaz mises en jeu que celles-ci s'avèrent aussi dépendre fortement des paramètres opératoires extrinsèques (atmosphère de calcination, débit du gaz de balayage,

volume d'échantillon, géométrie du système, phénomènes de diffusion et de transport...). En plus de l'équilibre de Boudouard, les interactions gazeuses sont rendues plus complexes par la présence de gaz azotés. De nombreuses espèces gazeuses minoritaires sont formées en plus des principaux gaz de calcination, à savoir H_2O , CO , CO_2 , N_2 et NH_3 . Les gaz observés diffèrent donc suivant l'atmosphère de calcination, à l'image de la formation de HCN sous atmosphère inerte et celle de NO_2 sous atmosphère oxydante par exemple. Il a par ailleurs été montré que le protocole de synthèse et de conditionnement du précipité (lavage, séchage) a une influence notable sur la nature et les teneurs des gaz émis au cours de la calcination. Dans un effort de modélisation de l'opération de co-conversion en oxyde, la quantification plus précise des gaz de décomposition, ainsi que les subtilités propres à chaque système oxalate mixte, sont à envisager pour la poursuite des études.

Une fois les mécanismes de décomposition thermique déterminés pour les différents systèmes, les paramètres thermodynamiques (chaleurs de réaction) et cinétiques (énergie d'activation, facteur pré-exponentiels et fonction du modèle cinétique) correspondant à chaque étape élémentaire d'un mécanisme ont pu être calculés. L'étude cinétique a été réalisée à l'aide du logiciel *Netzsch Thermokinetics 3.1*® : à partir des courbes expérimentales d'ATG obtenues en conditions non-isothermes à au moins trois vitesses de calcination différentes, les paramètres cinétiques de mécanismes multi-élémentaires sont calculés et le comportement en température d'un système peut ensuite être simulé. Les paramètres cinétiques ainsi déterminés sont des grandeurs apparentes, englobant l'influence des différents phénomènes pouvant intervenir au cours d'une même étape élémentaire correspondant à un palier de courbe ATG : les phénomènes parallèles simultanés n'ont pas été distingués dans cette étude, qui vise à aboutir à une modélisation macroscopique de l'ensemble du processus de conversion et ne nécessite donc pas à ce stade de description plus fine des phénomènes, comme les mécanismes de nucléation-croissance. Les paramètres ainsi déterminés conduisent à une première étape de modélisation physico-chimique de la calcination, permettant entre autre de simuler les diagrammes de spéciation de la phase solide et les flux de chaleur en fonction de la programmation en température.

Pour finir, une étape supplémentaire vers l'élaboration d'un modèle « procédé » de la calcination d'un oxalate en oxyde a été franchie : au-delà des données fondamentales caractérisant le système, qui ont été acquises tout au long de cette étude et permettent de prédire l'évolution physico-chimique du composé en température, des considérations de phénomènes de transport ont été introduites afin de bâtir un premier modèle numérique capable de décrire le comportement thermique global d'un lit de poudre statique dans un creuset de thermobalance, représentatif des observations réalisées expérimentalement. Le code de calcul a été adapté d'un modèle précédemment développé à L'Institut Jean Lamour (le modèle « Boulet ») afin de décrire la calcination de l'oxalate de cérium sous atmosphère inerte, en prenant en compte les interactions solide-gaz en parallèle (équilibre de Boudouard), à l'origine de la présence de carbone élémentaire résiduel dans les oxydes. Des expressions originales ont notamment été proposées pour les équations de vitesse de dismutation et de gazéification, basées sur l'écart à l'équilibre des concentrations gazeuses, ainsi que pour le calcul des diffusivités effectives des gaz en mélange ternaire. Les équations de conservation ont été discrétisées par la méthode des volumes finis, en une dimension (verticale) avec contraction du volume de poudre au cours de la calcination, en régime transitoire, et les dérivées temporelles traitées en formulation implicite. Les résultats calculés sont les évolutions temporelles et spatiales de la composition du solide et du gaz, des densités de flux, des vitesses surfaciques et volumiques, de la conversion, etc.

Afin d'éprouver le code de calcul ainsi développé, les résultats calculés dans les conditions de référence (*i.e.* correspondant aux paramètres expérimentaux) ont été confrontés aux résultats expérimentaux. L'importance de l'équilibre de Boudouard sur les profils d'émission de gaz de calcination a pu être illustrée en comparant les profils obtenus en tenant compte ou non des interactions gazeuses : la réaction de décomposition produit deux fois plus de CO que de CO_2 , mais le phénomène de dismutation va dans un premier temps ($T < \sim 500^\circ\text{C}$) inverser les proportions de CO et CO_2 dégagées, puis le phénomène de gazéification va entraîner l'apparition d'une seconde émission de CO (vers 600°C). Les débits gazeux calculés en sortie du creuset sont ainsi comparables aux profils expérimentaux. Par contre, la quantité de carbone élémentaire résiduelle est surestimée par rapport aux teneurs mesurées

expérimentalement dans les oxydes : un « défaut de gazéification » semble en être la cause, imputable à des approximations utilisées dans le code de calcul.

La prise en compte des phénomènes de transport au sein du lit de poudre, en plus des réactions chimiques, a permis de mettre en évidence l'existence de gradients de composition du solide (teneur en carbone élémentaire) et également de composition de la phase gazeuse dans et au-dessus du lit, traduisant une variation locale des paramètres. Il est donc nécessaire de discrétiser les bilans au niveau du lit de poudre afin de simuler correctement des gradients spatiaux, qui impactent peu la conversion mais beaucoup plus la formation de carbone élémentaire.

Différents tests ont enfin été réalisés afin de comprendre l'influence de la variation de certains paramètres opératoires : épaisseur du lit de poudre, porosité totale de la poudre et régime de diffusion rapide. Une augmentation de l'épaisseur du lit entraîne un dégagement proportionnellement plus important de gaz de calcination (car il y a plus de matière) et, d'après le calcul, la formation d'une quantité légèrement plus importante de carbone élémentaire, avec des gradients locaux au sein de la poudre plus étalés (la teneur en carbone est quasi nulle en surface). D'autre part, plus la porosité du lit diminue et plus le phénomène de dismutation, qui dépend directement du volume accessible aux gaz, est réduit : une quantité moins importante de carbone élémentaire est formée et, comme le phénomène de gazéification ne dépend pas de la porosité, la teneur résiduelle en carbone dans les oxydes diminue également. Enfin, les coefficients de diffusion des espèces gazeuses ont artificiellement été augmentés afin de simuler un régime de diffusion rapide. Dans ce cas, les gaz produits sont immédiatement évacués et leur concentration dans le lit est très faible ; la réaction de Boudouard est alors fortement amoindrie, donc très peu de carbone élémentaire est formé par dismutation de CO, avant d'être quasi entièrement consommé par gazéification. Une telle situation, favorable à de faibles teneurs en impuretés carbonées au sein du produit fini de la calcination, pourrait se rencontrer dans un lit de poudre de faible épaisseur bien balayé par le gaz inerte ou dans une pluie de poudre chutant d'un releveur de four tournant.

Des recherches prospectives ont d'autre part mis en évidence une solution envisageable technologiquement afin de mieux contrôler l'élimination quantitative des espèces carbonées au cours de la calcination : la présence de CO₂ au sein du gaz de balayage inerte lors de la calcination de l'oxalate de cérium a en effet permis de diminuer sensiblement la teneur en carbone résiduel dans les oxydes, provoquant un déplacement de l'équilibre de Boudouard dans le sens de la gazéification. Il serait donc intéressant de tester l'introduction de faibles teneurs en CO₂ au sein du gaz de balayage inerte lors de la calcination d'oxalate mixte d'actinides contenant de l'uranium afin de diminuer les teneurs en carbone résiduel dans les oxydes sans pour autant provoquer une oxydation de l'uranium et donc une démixtion de la phase solide.

Concernant la poursuite des études, il s'avèrera sans doute nécessaire d'affiner les résultats obtenus au cours de ces travaux de thèse avant de parvenir à modéliser quantitativement l'opération de calcination d'un oxalate mixte d'actinides en oxyde.

Des calculs thermodynamiques extensifs, associés à la quantification des gaz de calcination par couplage MS-IRTF-μCPG, pourraient notamment lever certaines questions subsistant quant à la nature des espèces gazeuses observées en fonction des conditions opératoires, et ainsi permettre de simuler les différents profils de gaz émis au cours de la calcination. Concernant la modélisation du comportement de la poudre dans un réacteur (lit en fond de four, dans un releveur, ou pluie de poudre chutant de celui-ci dans un four tournant par exemple), l'approche retenue pourrait être appliquée à d'autres systèmes que l'oxalate de cérium et la description des phénomènes améliorée. On gagnerait par exemple à tenir compte des chaleurs de réaction et des transferts thermiques, d'une décomposition en plusieurs étapes, de la réaction du gaz à l'eau, voire d'un gradient de pression interne dû à la formation des gaz.

Enfin, pour simuler plus finement les transitions réactionnelles pour prévoir l'évolution des propriétés physico-chimiques de l'oxyde et adapter les paramètres procédés (rapport oxygène sur métal, teneur en impuretés carbonées, granulométrie, surface spécifique...), des démarches complémentaires pourront être entreprises, selon la même approche expérimentale que celle développée au cours de cette étude, en précisant les mécanismes régissant l'évolution géométrique de la surface réactionnelle et donc la cinétique « microscopique » des étapes déterminantes, *i.e.* induisant de grandes variations des propriétés du solide, tel le passage carbonate → oxyde.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- Agarwala K.P. and Naik M.C., *Analytica Chimica Acta* (1961) **24**, p.128.
- Akhtar M.N. and Smith A.J., *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* (1975) **31** (MAY15), p.1361.
- Altas Y., Eral M., et al., *Journal of Nuclear Materials* (2001a) **294** (3), p.344.
- Altas Y. and Tel H., *Journal of Nuclear Materials* (2001b) **298** (3), p.316.
- Ananthasivan K., Anthonysamy S., et al., *Journal of Nuclear Materials* (2002) **306** (1), p.1.
- Arab-Chapelet B., Grandjean S., et al., *Journal of Alloys and Compounds* (2007) **444**, p.387.
- Arab-Chapelet B., Grandjean S., et al., *Journal of Nuclear Materials* (2008) **373** (1-3), p.259.
- Arab-Chapelet B., Welcomme E., et al. (2011) *Synthèse des essais 2008-2010 dédiés à l'étude paramétrique de l'opération de calcination du procédé de co-conversion oxalique U(IV)/Pu(III) en (U,Pu)O₂*, CEA, **NT DRCP/SCPS/2011-à paraître**.
- Awasthi S.K., Chawla K.L., et al., *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* (1973) **35** (11), p.3805.
- Aybers M.T., *Journal of Nuclear Materials* (1998) **252** (1-2), p.28.
- Balboul B.A.A. and Myhoub A.Y.Z., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2010) **89** (1), p.95.
- Bataille T., Louer M., et al., *Journal of Solid State Chemistry* (2000) **150** (1), p.81.
- Bernitt D.L., Hartman K.O., et al., *Journal of Chemical Physics* (1965) **42** (10), p.3553.
- Bertrand M. and Grandjean S. (2007) *Evolution de la surface spécifique PuO₂ sur l'atelier T4 : bilan de la R&D et perspectives*, CEA, **NT DRCP/SCPS/2007/27**.
- Bessonov A.A., Afonaseva T.V., et al., *Soviet Radiochemistry* (1989) **31** (5), p.530.
- Bezdenezhnykh G.V., Krylov E.I., et al., *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* (1971) **16** (11), p.2943.
- Bharadwaj D.S. and Murthy A.R.V., *Indian Journal of Chemistry* (1964) **2** (10), p.391.
- Bigda R. and Mianowski A., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2006) **84** (2), p.453.
- Borchardt H.J. and Daniels F., *Journal of the American Chemical Society* (1957) **79** (1), p.41.
- Borda G., Duhamet J., et al. *Procédé et dispositif de précipitation d'un soluté*, **Brevet d'invention FR 06 53535**.
- Boudouard O., *C.R. Acad. Sci. Paris* (1899), p.130.
- Braibanti A., Dallavalle F., et al., *Inorganic Chemistry* (1968) **7** (7), p.1430.
- Bressat R., Claudel B., et al., *Bulletin De La Societe Chimique De France* (1963) (3), p.464.
- Breysse M., Claudel B., et al., *Bulletin De La Societe Chimique De France* (1965) (1), p.201.
- Brodkey R.S. and Hershey H.C. *Transport phenomena - A unified approach*, (1988) USA.
- Brown D.B., Donner J.A., et al., *Inorganic Chemistry* (1979) **18** (10), p.2635.
- Brown M.E., Maciejewski M., et al., *Thermochimica Acta* (2000) **355** (1-2), p.125.
- Burney G.A. and Smith K. (1984), EI du Pont de Nemours et Co., Savannah River Laboratory, Aiken, Sc, **DOE Report DP-1689**.
- Burnham A.K., *Thermochimica Acta* (2000) **355** (1-2), p.165.
- Chadha A.K., Mudher K.D.S., et al., *Thermochimica Acta* (1991) **191** (2), p.323.
- Chapelet-Arab B. (2005a) *Etude fondamentale des mécanismes réactionnels intervenant lors de la synthèse par coconversion oxalique de composés oxyde à base d'actinides*, USTL.
- Chapelet-Arab B., Duvieubourg L., et al., *Journal of Solid State Chemistry* (2006) **179** (12), p.4029.
- Chapelet-Arab B., Nowogrocki G., et al., *Journal of Solid State Chemistry* (2005b) **178** (10), p.3055.
- Chapelet-Arab B., Nowogrocki G., et al., *Journal of Solid State Chemistry* (2005c) **178** (10), p.3046.

- Charushnikova I.A., Krot N.N., et al., *Radiochemistry* (1998) **40** (6), p.558.
- Coats A.W. and Redfern J.P., *Nature* (1964) **201** (491), p.68.
- Cossonnet C. and Pasquiou J.Y. (1989) *Influence des paramètres chimiques sur la granulométrie et la filtrabilité de l'oxalate d'uranium IV*, Note SEP/SCPR/89/10, CEA.
- Criado J.M., Gonzalez M., et al., *Thermochimica Acta* (1995) **254**, p.121.
- D'Eye R.W.M. and Sellman P.G., *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* (1955) **1** (1-2), p.143.
- Dash S., Krishnan R., et al., *Journal of Nuclear Materials* (2001) **295** (2-3), p.281.
- Daudon J.-L. *Thermogravimétrie*, (2001), Techniques de l'ingénieur.
- De Almeida L., Grandjean S., et al., *Inorganic Chemistry* (2012a) **submitted**.
- De Almeida L., Grandjean S., et al., *European Journal of Inorganic Chemistry* (2012b), doi: 10.1002/ejic.201200469.
- DEN M. *Treatment and recycling of spent nuclear fuel: Actinide partitioning – Application to waste management*, (2008) Paris, Le Moniteur.
- Dollimore D., *Thermochimica Acta* (1987) **117**, p.331.
- Dollimore D., Evans T.A., et al., *Thermochimica Acta* (1992) **198** (2), p.249.
- Dollimore D. and Griffiths D.L., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (1970) **2** (3), p.229.
- Dollimore D., Tong P., et al., *Thermochimica Acta* (1996) **283**, p.13.
- Duvieubourg-Garela L., Vigier N., et al., *Journal of Solid State Chemistry* (2008) **181** (8), p.1899.
- El-Houte S. and Ali M.E., *Journal of Thermal Analysis* (1991) **37** (5), p.907.
- Favas M.C., Kepert D.L., et al., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* (1983) (3), p.571.
- Flynn J.H., *Thermochimica Acta* (1992) **203**, p.519.
- Flynn J.H. and Wall L.A., *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A-Physics and Chemistry* (1966) **A 70** (6), p.487.
- Freeberg F.E., Hartman K.O., et al., *Journal of Physical Chemistry* (1967) **71** (2), p.397.
- Freeman E.S. and Carroll B., *Journal of Physical Chemistry* (1958) **62** (4), p.394.
- Fuller M.J. and Pinkstone J., *Journal of the Less-Common Metals* (1980) **70** (2), p.127.
- Gabelica Z., Katihabwa J., et al., *Thermochimica Acta* (1976) **16** (2), p.213.
- Gajapathy D., Govindarajan S., et al., *Thermochimica Acta* (1983a) **60** (1), p.87.
- Gajapathy D., Govindarajan S., et al., *Polyhedron* (1983b) **2** (9), p.865.
- Galwey A.K., *Thermochimica Acta* (2003) **399** (1-2), p.1.
- Galwey A.K., *Thermochimica Acta* (2004) **413** (1-2), p.139.
- Galwey A.K. and Brown M.E., *Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences* (1995) **450** (1940), p.501.
- Galwey A.K. and Brown M.E., *Thermochimica Acta* (1997) **300** (1-2), p.107.
- Gao X. and Dollimore D., *Thermochimica Acta* (1993) **215**, p.47.
- Gao Z.M., Amasaki I., et al., *Thermochimica Acta* (2002) **385** (1-2), p.95.
- Gencova O. and Siftar J., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (1999) **57** (2), p.591.
- Génin A. (2004) *Modélisation des phénomènes de transport dans une thermobalance*, Saint-Etienne, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, **Doctorat**.
- Glasner A., *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* (1964) **26** (8), p.1475.
- Glasner A. and Steinberg M., *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* (1961) **22** (1-2), p.39.
- Grandjean S. (2008) *Le développement des procédés de co-conversion des actinides en composés oxyde, carbure ou nitrure, précurseurs de combustibles et/ou cibles*, Atelier GEDEPEON-PARIS, Avignon.
- Grandjean S. (2009a) *Surface spécifique: retour aux mécanismes élémentaires et actions R&D envisageables*, La Hague.

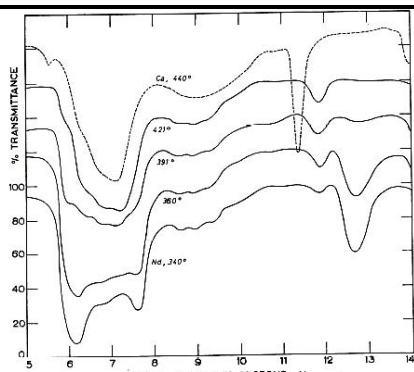
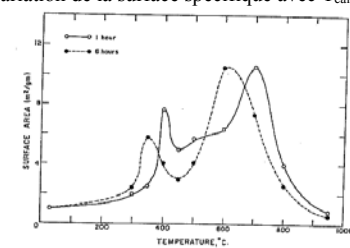
- Grandjean S. (2009b) *Chimie de la conversion des actinides en précurseurs céramiques, pour la conception, la modélisation et le développement de procédés dédiés au recyclage des combustibles nucléaires*, USTL.
- Grandjean S., Arab-Chapelet B., et al. (2009c), The oxalic process for the conversion of Pu into PuO₂ and the coconversion of U and Pu into (U,Pu)O₂, Paper 9441, *Global 2009*, Paris, France.
- Grandjean S., Arab-Chapelet B., et al., *Journal of Nuclear Materials* (2009d) **385** (1), p.204.
- Grandjean S., Bérès A., et al. (2004a) *Procédé de co-précipitation d'actinides à des états d'oxydation distincts et de préparation de composés mixtes d'actinides*, CEA, France, **Brevet FR/04 51058**.
- Grandjean S., Conte A., et al. (2004b) *Co-conversion en oxyde du plutonium et du neptunium et/ou de l'uranium : démonstration de la faisabilité scientifique de la voie par co-précipitation oxalique plutonium(III)-actinide(IV)*, CEA, **NT DRCP/SCPS/2004/15**.
- Grandjean S., De Almeida L., et al. (2012) *New insights on the reaction mechanisms of conversion of Pu-based oxalates into oxide*, Plutonium Futures, Cambridge, U.K.
- Grigor'ev M.S., Charushnikova I.A., et al., *Radiochemistry* (1997) **39** (5), p.420.
- Hartman K.O. and Hisatsun.Ic, *Journal of Physical Chemistry* (1967) **71** (2), p.392.
- Hashimoto Y., Takahashi M., et al., *Journal of Solid State Chemistry* (1996) **125** (1), p.37.
- Heesink A.B.M., Prins W., et al., *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal* (1993) **53** (1), p.25.
- Heintz J.M. and Bernier J.C., *Journal of Materials Science* (1986) **21** (5), p.1569.
- Hingant N., Clavier N., et al., *Journal of Nuclear Materials* (2009) **385** (2), p.400.
- Hinode H., Sharma R., et al., *Journal of Solid State Chemistry* (1990) **84** (1), p.102.
- Hussein G.A.M. and Ismail H.M., *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* (1995) **95** (1), p.53.
- Ingier-Stocka E. and Maciejewski M., *Thermochimica Acta* (2005) **432** (1), p.56.
- Jenkins I.L., Moore F.H., et al., *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* (1965) **27** (1), p.81.
- Jenkins I.L. and Waterman M.J., *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* (1964) **26** (1), p.131.
- Jeyaraj G.L. and House Jr J.E., *Thermochimica Acta* (1983) **71** (3), p.345.
- Joseph K., Sridharan R., et al., *Journal of Nuclear Materials* (2000) **281** (2-3), p.129.
- Kahwa I.A., Fronczek F.R., et al., *Inorganica Chimica Acta-Articles and Letters* (1984) **82** (2), p.161.
- Kanellakopulos B., Kim J.I., et al., *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie* (1986) **323** (8), p.818.
- Karelin A.I., Krot N.N., et al., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Articles* (1990) **143** (1), p.241.
- Katz J.J., Seaborg G.T., et al. *The chemistry of the actinide elements*, (1986) New York, NY (USA), Chapman and Hall Ltd.
- Kharitonov Y.Y., Molodkin A.K., et al., *Russian Journal of Inorganic Chemistry* (1969) **14** (2), p.174.
- Kissinger H.E., *Analytical Chemistry* (1957) **29** (11), p.1702.
- Koga N. and Tanaka H., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (1994) **41** (2), p.455.
- Kozlova R.D., Karelin A.I., et al., *Soviet Radiochemistry* (1984a) **26** (3), p.292.
- Kozlova R.D., Karelin A.I., et al., *Soviet Radiochemistry* (1984b) **26** (2), p.165.
- Kuppusamy K. and Govindarajan S., *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* (1995) **32** (10), p.997.
- L'Vov B.V., *Thermochimica Acta* (2001) **373** (2), p.97.
- L'Vov B.V., *Thermochimica Acta* (2002) **389** (1-2), p.199.
- Lee M., Park Y., et al., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (2007) **273** (2), p.375.
- Lindsay J.W., Robinson H.N., et al., *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* (1970) **32** (5), p.1559.
- MacCallum J.R. and Tanner J., *European Polymer Journal* (1970) **6** (6), p.907.
- Maciejewski M., *Thermochimica Acta* (2000a) **355** (1-2), p.145.

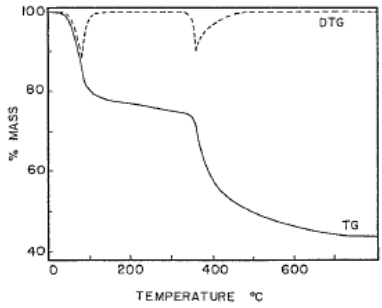
- Maciejewski M., Ingier-Stocka E., et al., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2000b) **60** (3), p.735.
- Manche E.P. and Carroll B., *Thermochimica Acta* (1978) **25** (1), p.77.
- Marchon B., Tysoe W.T., et al., *Journal of Physical Chemistry* (1988) **92** (20), p.5744.
- Markin T.L., *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* (1958) **7** (3), p.290.
- Markin T.L. and Street R.S., *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* (1967) **29** (9), p.2265.
- Martin P., Grandjean S., et al., *Journal of Alloys and Compounds* (2007) **444-445**, p.410.
- Martin P.M., Robisson A.C., et al. (2009), Homogeneity at molecular scale of (U,Pu)O₂ solid solutions probed by XAS, *Actinides 2009*, San Francisco, USA.
- Mohanty S.R. and Ray M.N., *Indian Journal of Chemistry* (1969) **7** (3), p.264.
- Moosath S.S., Abraham J., et al., *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* (1963a) **324** (1-2), p.103.
- Moosath S.S., Abraham J., et al., *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* (1963b) **324** (1-2), p.90.
- Mudher K.D.S., Khandekar R.R., et al. (1982) *Thermal and radiolytic decomposition of americium(III) oxalate*, Radiochemistry and radiation chemistry symposium, p.CT14.
- Mudher K.D.S., Krishnan K., et al., *Thermochimica Acta* (1997) **297** (1-2), p.169.
- Myers M.N. (1956) *Thermal decomposition of plutonium(IV) oxalate and hydrofluorination of plutonium(IV) oxalate and oxide*, General Electric Co. Hanford Atomic Products Operation, Richland, Wash., **HW-45128**, p.30.
- Nair K.G., Sreerajan V.V., et al., *Thermochimica Acta* (1980) **39** (3), p.253.
- Nakamoto K. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds - Part B*, (2009), Wiley.
- Nissen D.A., *Journal of Thermal Analysis* (1980) **18** (1), p.99.
- Okamoto H., *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* (2009) **30** (6), p.663.
- Ollendorf W. and Weigel F., *Inorganic & Nuclear Chemistry Letters* (1969) **5** (4), p.263.
- Opfermann J., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2000) **60**, p.641.
- Ozawa T., *Bulletin of the Chemical Society of Japan* (1965) **38** (11), p.1881.
- Padmanabhan V.M., Saraiya S.C., et al., *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* (1960) **12** (3-4), p.356.
- Patankar S.V. *Numerical heat transfer and fluid flow*, (1980) USA, Hemisphere Publishing Corporation.
- Patisson F. (2005) *Contribution à la modélisation des réactions et des réacteurs gaz-solide*, Science et ingénierie des matériaux, Nancy, INPL, **HDR**.
- Patisson F., Francois M.G., et al., *Chemical Engineering Science* (1998) **53** (4), p.697.
- Pijolat M. and Soustelle M., *Thermochimica Acta* (2008) **478** (1-2), p.34.
- Pijolat M., Valdivieso F., et al., *Thermochimica Acta* (2005) **439** (1-2), p.86.
- Raje N. and Reddy A.V.R., *Thermochimica Acta* (2010) **505** (1-2), p.53.
- Rankin D.T., Burney G.A., et al., *American Ceramic Society Bulletin* (1977) **56** (5), p.478.
- Rao G.S., Subramanian M.S., et al., *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* (1963) **25** (10), p.1293.
- Rao V.V.S., Rao R.V.G., et al., *Journal of the American Ceramic Society* (1964) **47** (7), p.356.
- Rao V.V.S., Rao R.V.G., et al., *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* (1965) **27** (12), p.2525.
- Rao V.V.S., Rao R.V.G., et al., *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* (1966) **28** (2), p.415.
- Reading M., Dollimore D., et al., *Journal of Thermal Analysis* (1984) **29** (4), p.775.
- Rejitha K.S. and Mathew S., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2010) **100** (3), p.909.
- Roduit B., *Thermochimica Acta* (2000) **355** (1-2), p.171.
- Romero S., Mosset A., et al., *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* (1995) **32** (11), p.1053.

- Rouquerol J., *Thermochimica Acta* (1989) **144** (2), p.209.
- Sali S.K., Noronha D.M., et al., *Nuclear Technology* (2005) **151** (3), p.289.
- Sali S.K., Sampath S., et al. (2000), National Symposium on Thermal Analysis, India, p.148.
- Sathyanarayana D.N. and Nicholls D., *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (1978) **34** (3), p.263.
- Sbaffo F., Patisson F., et al., *Revue De Metallurgie-Cahiers D Informations Techniques* (2000) **97** (12), p.1463.
- Scherer V. and Fochler M., *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* (1968) **30** (6), p.1433.
- Slaoui S. and Bounahmidi T., *Comptes Rendus Chimie* (2004) **7** (5), p.559.
- Srivastava O.K. and Vasudevan A.R., *Journal of Scientific & Industrial Research* (1962) **B 21** (11), p.525.
- Subramanian K.S., Singh R.N., et al., *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* (1969) **31** (12), p.3789.
- Thomas L.H. (1949) *Elliptic Problems in Linear Differential Equations over a Network*, Watson Sci. Comput. Lab Report, New York, Columbia University.
- Trombe J.C., Thomas P., et al., *Solid State Sciences* (2001) **3** (3), p.309.
- Ubal dini A., Artini C., et al., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2006) **84** (1), p.207.
- Ubal dini A., Artini C., et al., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2008) **91** (3), p.797.
- Vasilyev V.I., Kalevich E.S., et al., *Soviet Radiochemistry* (1989) **31** (6), p.651.
- Vasilyev V.I., Kalevich E.S., et al., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Articles* (1990) **143** (1), p.269.
- Venault L., Dauby J., et al. (2006) *Décomposition thermique des oxalates d'actinides*, NT CEA DRCP/SCPS/2006-10.
- Venault L. and Vermeulen J. (2011) *Analyse des gaz de calcination des oxalates mixtes d'actinides*, CEA, **NT DRCP/SCPS/2011/03**.
- Vigier N. (2007a) *Etude des transitions de phase au cours du traitement thermique de la co-conversion oxalique d'actinides en oxyde*, USTL.
- Vigier N., Grandjean S., et al., *Journal of Alloys and Compounds* (2007b) **444**, p.594.
- Viswanathan B. (2008) *Appropriateness of Arrhenius equation for kinetic analysis of solid state reactions*, National workshop on Thermal analysis, IGCAR.
- Vlaev L., Nedelchev N., et al., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2008) **81** (2), p.253.
- Volchkov G.N., Krylov E.I., et al., *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* (1970) **15** (1), p.41.
- Vyazovkin S., *Journal of Computational Chemistry* (1997) **18** (3), p.393.
- Vyazovkin S., *Thermochimica Acta* (2000) **355** (1-2), p.155.
- Vyazovkin S. and Wight C.A., *International Reviews in Physical Chemistry* (1998) **17** (3), p.407.
- Waterbury G., Douglass R.M., et al., *Analytical Chemistry* (1961) **33** (8), p.1018.
- Weigel F. and Termeer N., *Zeitschrift Fur Naturforschung Part B-Chemie Biochemie Biophysik Biologie Und Verwandten Gebiete* (1971) **B 26** (6), p.504.
- Wendlandt W.W., George T.D., et al., *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* (1961) **17** (3-4), p.280.
- Wilburn F.W., *Thermochimica Acta* (2000) **354** (1-2), p.99.
- Zhang G.J., Shen Z.R., et al., *Journal of Physical Chemistry B* (2006) **110** (51), p.25782.
- Zhang X.J., Xing Y.H., et al., *Inorganica Chimica Acta* (2009) **362** (4), p.1058.
- Zhirov A.I., Dunaeva K.M., et al., *Sov. Radiochem.* (1974) **16** (2), p.210.

ANNEXES

Annexe A.1 : Mécanismes de décomposition thermique proposés pour $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Réf.	Conditions expérimentales et techniques d'analyse	Mécanismes	Remarques																																										
[Glasner 1961]	Déshydratation : 300°C, quelques h M _{échr} ≈ 6-12mg Chauffe : sous vide, T constante (320-440°C), 6h IR	$\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \longrightarrow \text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.8}(\text{CO}_3)_{1.2} \longrightarrow \text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{CO}_3)_2$ $\longrightarrow \text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \longrightarrow \text{Nd}_2\text{O}_{0.6}(\text{CO}_3)_{2.4}$ $2 \text{ CO} \longrightarrow \text{C} + \text{CO}_2 \text{ (taux de dismutation représenté par le ratio R)}$ TABLE 6.—TEMPERATURES, °C, AT WHICH THE STABLE INTERMEDIATES WERE PRODUCED, AND THE RATIO R <table><thead><tr><th></th><th>A</th><th>B</th><th>C</th><th>D</th><th>R</th></tr></thead><tbody><tr><td>La</td><td>340</td><td>360-391</td><td>410</td><td>420</td><td>1.20</td></tr><tr><td>Ce</td><td>—</td><td>340-360</td><td>375-410</td><td>420</td><td>1.30</td></tr><tr><td>Pr</td><td>340</td><td>360-375</td><td>391</td><td>—</td><td>1.05</td></tr><tr><td>Nd</td><td>340-375</td><td>391</td><td>420</td><td>—</td><td>0.93</td></tr><tr><td>Sm</td><td>360</td><td>375-400</td><td>420</td><td>440</td><td>0.82</td></tr><tr><td>Gd</td><td>—</td><td>375-400</td><td>420</td><td>440</td><td>0.77</td></tr></tbody></table> $A = \text{M}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{CO}_3)_2; B = \text{M}_2(\text{CO}_3)_3; C = \text{M}_2\text{O}_{0.6}(\text{CO}_3)_{2.4}; D = \text{M}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2; R = \frac{\mu\text{CO}_2}{\mu\text{CO}}$		A	B	C	D	R	La	340	360-391	410	420	1.20	Ce	—	340-360	375-410	420	1.30	Pr	340	360-375	391	—	1.05	Nd	340-375	391	420	—	0.93	Sm	360	375-400	420	440	0.82	Gd	—	375-400	420	440	0.77	 FIG. 4.—Infrared spectra of $\text{Nd}_2\text{O}_{0.6}(\text{CO}_3)_{2.4}$ residues obtained at the temperatures indicated. The topmost spectrum is that of a CaCO_3 obtained by heating CaC_2O_4 in vacuum at 440°C. The scale on the ordinate has been shifted upwards for each successive spectrum.
	A	B	C	D	R																																								
La	340	360-391	410	420	1.20																																								
Ce	—	340-360	375-410	420	1.30																																								
Pr	340	360-375	391	—	1.05																																								
Nd	340-375	391	420	—	0.93																																								
Sm	360	375-400	420	440	0.82																																								
Gd	—	375-400	420	440	0.77																																								
[Moosath 1963b]	ATG sous air statique Chauffe : 4°C/min M _{échr} ≈ 1.13g	$\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{100-600^\circ\text{C}} \text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{730-870^\circ\text{C}} \text{Nd}_2\text{O}_3$	Déshydratation complète vers 350-390°C, pas de sous-hydrate ou de composé anhydre stable : décomposition rapide Formation d'un intermédiaire carbonate basique																																										
[Rao V. V. S. 1965]	ATG 30-1100°C sous air et CO ₂ M _{échr} ≈ 600mg Rampe 6°C/min	$\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{100-350^\circ\text{C}} \text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{400-550^\circ\text{C}} \text{Nd}_2\text{O}_3$ $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \xrightarrow{700-740^\circ\text{C}} \text{Nd}_2\text{O}_3$	Présence de C élémentaire soupçonnée à 600°C sous air (poudre noire, excédent de poids)																																										
[Rao V. V. Subbal 1966]	BET ATG sous air statique IR DRX Densités	$\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{<300^\circ\text{C}} \text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{\approx 450^\circ\text{C}} \text{Nd}_2\text{O}_3$ $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \xrightarrow{700-740^\circ\text{C}} \text{Nd}_2\text{O}_3$ pas de modification structurale majeure pendant la déshydratation décomposition de l'oxalate à partir de 300°C, mais chute de la surface spécifique par frittage (par diffusion de surface et adhésion) présence de carbonate jusqu'à 600°C, couleur noire aux premiers stades de décomposition et jusqu'à 500°C (présence de C formé par dismutation du CO émis) ; les gaz émis créent en s'échappant une surface interne importante (vélocité proportionnelle au gradient thermique) changement de phase de l'oxyde de néodyme vers 600°C : cubique → hexagonal, accroît la surface spécifique augmentation de la taille des cristallites au-delà de 700°C, diminution de la surface spécifique (frittage par diffusion dans le réseau cristallin)	Variation de la surface spécifique avec T _{cal} :  FIG. 1.—Specific surface area vs. temperature of calcination for neodymium oxalate.																																										
[Bezdenzhnykh 1971]	ATG-ATD sous air statique, 9.5°C/min M _{échr} = 93.5mg Analyses chimiques IR DRX	$\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{160^\circ\text{C}} \text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{240^\circ\text{C}} \text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{410^\circ\text{C}} \text{Nd}_2\text{O}_3$ $\text{Nd}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \xrightarrow{660^\circ\text{C}} \text{Nd}_2\text{O}_3$	6 molécules d'eau liées à l'atome central (sphère interne) et 4 sont liées par liaisons H (sphère externe) aux O des oxalates Effets endothermiques à 160, 240 et 660°C : déshydratations et décomposition de l'oxycarbonate de Nd Effets exothermiques : 410 et 580°C : décomposition des groupes oxalates et formation de C résiduel puis combustion du C et élimination des résidus oxalate ou carbonate																																										

[Fuller 1980]	Analyses chimiques	<i>Déshydratation décahydrate :</i>	Pour la plupart des oxalates de Ln décahydrates n'ayant pas de décomposition des groupements oxalate prématurée, un épaulement ou petit pic exothermique est observé vers 340-390°C
	ATG-ATD sous air statique	<i>Perte des molécules d'eau de cristallisation (75-95%) en un endotherme centré sur 160-173°C, puis perte de molécules d'eau supplémentaires autour de 210-230°C ; intermédiaires sesqui- et héli-hydrates</i>	Lorsque le rayon ionique diminue (Z augmente), la tendance initiale de l'eau à être éliminée vers 160-170°C change pour un intervalle de T plus large et plus d'eau dégagée (4-6) vers des T plus basses (140-110°C), les dernières 2-3 molécules d'eau étant fortement retenues
	M _{échant} = 100-150mg DRX	L'oxalate anhydre de Nd est instable : la fin de déshydratation coïncide avec le début de la décomposition, le plateau de l'héli-hydrate est observable entre 220 et 290°C (mieux défini qu'en chauffage dynamique)	Comme les décahydrates sont isomorphes, l'eau doit être liée de manière similaire et la différence des comportements lors de la déshydratation doit provenir de la contraction des Ln
[Nair 1980]		<i>Décomposition décahydrate :</i> Exotherme intense suivi par un exotherme plus fin et parfois un endotherme : le 1 ^{er} exotherme sous air peut devenir un endotherme sous atmosphère inerte (oxydation du CO catalysée par la surface), l'endotherme final montre la décomposition d'un intermédiaire carbonate, le 2 nd exotherme est certainement dû à la combustion du C résiduel déposé $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{390-420^\circ\text{C}} \text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3 + 2 \text{CO}_2 + 3 \text{CO}$ (plusieurs étapes : intermédiaires dioxyoxalates ? Carbonylcarbonates ?) $2x \text{CO} \xrightarrow{390-420^\circ\text{C}} x \text{CO}_2 + x \text{C}$ $(3-2x) \text{CO} + (1,5-x) \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 \text{ (fortement exothermique sous air)}$ $x \text{C} + x \text{O}_2 \xrightarrow{500-650^\circ\text{C, sous O}_2} x \text{CO}_2$ $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{>500^\circ\text{C}} \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$ Exothermes de combustion du C : 500-650°C avec un pic vers 600±30°C, qui se superpose à la décomposition du dioxycarbonate	Quand le paramètre de maille diminue, l'eau retenue par liaison H part plus facilement mais l'eau coordonnée est plus retenue Stabilité du dioxycarbonate décroît avec la diminution du rayon ionique
	ATG-ATD-DTG sous air statique, 4°C/min m _{échant} ≈ 30 mg	$\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{150-230^\circ\text{C}} \text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{250-290^\circ\text{C}} \text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{390-460^\circ\text{C}} \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2$ $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \xrightarrow{460-530^\circ\text{C}} \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2$ $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \xrightarrow{590-680^\circ\text{C}} \text{Nd}_2\text{O}_3$	Déshydratation en deux étapes endothermiques, décomposition en trois étapes exothermiques (et non pas endothermiques comme sous azote) : cela peut s'expliquer par des processus d'oxydation (comme la combustion du CO libéré en CO ₂) superposés à la décomposition des oxalates sous atmosphère oxydante (air statique)
	ATG/DTG sous atmosphère dynamique de N ₂	$\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{30-130^\circ\text{C}} \text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 10 \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{335-730^\circ\text{C}} \text{Nd}_2\text{O}_3 + 3 \text{CO}_{2(\text{g})} + 3 \text{CO}_{(\text{g})}$	
[Hinodé 1990]	ATG sous air Rampe 15°C/h jusqu'à 900°C m _{échant} ≈ 40-90 mg DRX, DRX-HT MEHR	$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{51^\circ\text{C}} \text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{95^\circ\text{C}}$ $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \xrightarrow{413^\circ\text{C}} (\text{NdO})_2\text{CO}_3 \text{ -I} \xrightarrow{500^\circ\text{C}}$ $(\text{NdO})_2\text{CO}_3 \text{ -I} + (\text{NdO})_2\text{CO}_3 \text{ -II} \xrightarrow{600^\circ\text{C}}$ $(\text{NdO})_2\text{CO}_3 \text{ -II} + (\text{NdO})_2\text{CO}_3 \text{ -I} \xrightarrow{700^\circ\text{C}} \text{Nd}_2\text{O}_3 \text{ -C}$ $\text{Nd}_2\text{O}_3 \text{ -A} + \text{Nd}_2\text{O}_3 \text{ -C}$	Intermédiaire oxymonocarbonate : - type I : tétragonal - type II : hexagonal Oxyde : - type A : hexagonal - type C : cubique $(\text{NdO})_2\text{CO}_3 \text{ -I} \longrightarrow \text{Nd}_2\text{O}_3 \text{ -C}$ $(\text{NdO})_2\text{CO}_3 \text{ -II} \longrightarrow \text{Nd}_2\text{O}_3 \text{ -A}$

ATG/ATD sous air
dynamique,
10°C/min
 $M_{\text{échant}} \approx 10\text{-}15\text{ mg}$
DRX
IR (pastilles KBr)
MEB / MET
BET

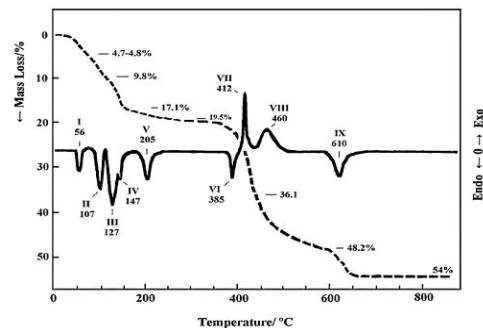
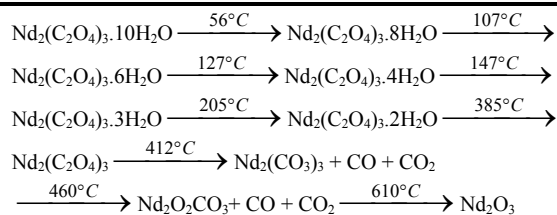


Fig. 1. TG (---) and DTA (—) curves obtained on heating (at 10°C/min) $\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ under streaming ($20\text{ cm}^3/\text{min}$) air.

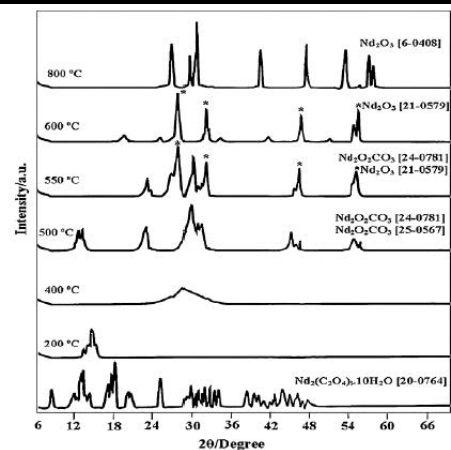
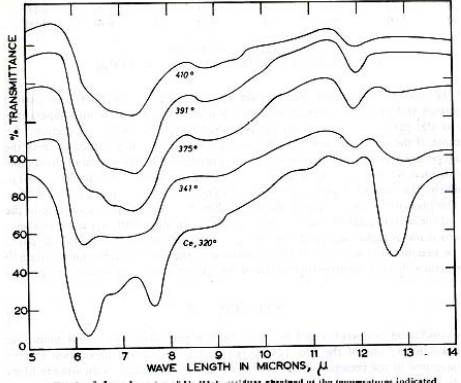


Fig. 3. X-ray powder diffractograms for NdOx and its decomposition products at the temperatures indicated for 1/2 h in atmosphere of air.

Tableau XXXV – Mécanismes de décomposition thermique de l'oxalate de néodyme (III) $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ décrits dans la littérature

Annexe A.2 : Mécanismes de décomposition thermique proposés pour $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Réf.	Conditions expérimentales et techniques d'analyse	Mécanismes	Remarques
[Agarwala1961]	ATG 6°C/min ATD 5°C/min Sous air statique	$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{90-220^\circ\text{C}} \text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{268-365^\circ\text{C}} \text{Ce}_2\text{O}_3 + 3 \text{CO} + 3 \text{CO}_2$ $\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2 \text{CeO}_2$ $3 \text{CO} + 3 \text{O} \rightarrow 3 \text{CO}_2$	/
[Glasner1961]	Déshydratation : 300°C, quelques h $M_{\text{échant}} \approx 6-12\text{mg}$ Chauffe : sous vide, T constante (320-440°C), 6H IR	$\text{Sous air} : \text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{500^\circ\text{C}} \text{CeO}_2$ $\text{Sous vide} : \text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{340^\circ\text{C}} \text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ $\rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_{0.6}(\text{CO}_3)_{2.4} \xrightarrow{570^\circ\text{C}} \text{Ce}_2\text{O}_3$ 2 CO $\rightarrow$ C + CO₂ : dismutation du CO maximale pour l'oxalate de Ce (comparé à d'autres oxalates de Ln) ; l'oxalate de Ce est le moins stable (se décompose à plus basse température)	 Fig. 3.—Infrared spectra of $\text{Ce}_2(\text{UO}_4)_3$ residues obtained at the temperatures indicated. The absorption due to an oxalate is transformed into that due to a carbonate with rise of temperature. The scale on the ordinate has been shifted upwards for each successive spectrum.
[Srivastava1962]	ATD Chauffe : 23-25°C/min (rapidité augmente l'amplitude mais perte de résolution)	$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: 3 pics endothermiques de déshydratation (80-240°C) + 1 pic endothermiques de décomposition de l'oxalate (260-340°C) + 1 pic endothermique (?) + 1 pic exothermique (CO ₂)	Tout endothermique sauf oxydation du carbone exothermique
[Moosath 1963a]	ATG-ATD $M_{\text{échant}} = 1.0156\text{g}$ (Ce)	$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{120-300^\circ\text{C}} \text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ $\xrightarrow{300-400^\circ\text{C}} \text{CeO}_2$	/

[Rao V. V. S. 1964]	ATG statique sous air de 30 à 1000°C ATD sous air, 24°C/min BET IR DRX	$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \rightarrow \text{CeO}_2 + \text{CO} + \text{CO}_2$ $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \rightarrow \text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{CO} + \text{CO}_2$ $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \rightarrow \text{CeO}_2 + \text{CO}_2$ $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	2 mécanismes compétitifs existent à une T donnée : - fissuration causée par la différence de volume spécifique entre réactif et produit : augmente la surface spécifique - frittage (par diffusion) : réduit la surface spécifique, dominant quand T augmente Le temps de chauffe (1 à 6 h) ne change pas la surface spécifique - De 30 à 300°C : perte de la majorité de l'eau d'hydratation (pics endothermiques entre 80 et 240°C), surface spécifique constante - De 300 à 350°C : décomposition des oxalates (pics endothermiques entre 260 et 340°C), brusque augmentation de la surface spécifique (max à 350°C où la majorité de l'oxalate est transformée en oxyde, traces d'oxalates et carbonates détectées) ; cette augmentation est due à une forte augmentation du nombre de particule, à cause de la grande différence de volume molaire entre $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ et CeO_2 - De 450 à 650°C : augmentation rapide de la surface spécifique (max à 650°C), due à la décomposition des carbonates dispersés dans l'oxyde et à la combustion du C résiduel qui dégagent des gaz créant des pores et tunnels en se dégageant de la matrice solide - De 650 à 1000°C : diminution de la surface spécifique par frittage et cristallisation du produit (pic endothermique à 635°C)
[Rao V. V. S. 1965]	ATG 30-1100°C sous air et CO_2 $M_{\text{échant}} \approx 600\text{mg}$ Rampe 6°C/min	$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{100-275^\circ\text{C}} \text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ $\xrightarrow{275-375^\circ\text{C}} ? \xrightarrow{375-525^\circ\text{C}} \text{CeO}_2$	Sous CO_2 , l'intermédiaire est : $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2$
[Dollimore 1970]	TG ATD $M_{\text{échant}} = 800\text{mg}$ à 10% dans l'alumine calcinée à 1200°C Sous O_2 ou N_2 secs, 100 mL/min Analyses chimiques DRX	<u>Sous N_2 :</u> $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{109-159^\circ\text{C, endo}} \text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ $\xrightarrow{372-390^\circ\text{C, endo}} \text{CeO}_2$ <u>Sous O_2 :</u> $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{113-159^\circ\text{C, endo}} \text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ $\xrightarrow{358-388^\circ\text{C, exo}} \text{CeO}_2$	La déshydratation est toujours endothermique Les pics de décomposition primaires sous oxygène sont exothermiques quelque soit le produit (oxyde ou carbonate) Tous les pics de décomposition primaires sous azote sont endothermiques Les pics de décomposition du carbonate en oxyde sont endothermiques sous azote et oxygène et ont une forme caractéristique (souvent caché par l'oxydation du produit ou du CO) L'exothermicité de l'oxydation peut accélérer la décomposition et abaisser la température de décomposition sous O_2 par rapport à celle sous N_2 Le produit de déshydratation est souvent amorphe et peut ensuite subir une recristallisation exothermique ; sous vide ou faible $P_{\text{H}_2\text{O}}$ le produit de déshydratation peut être amorphe alors qu'il serait cristallin sous $P_{\text{H}_2\text{O}}$ plus élevée
[Fuller 1980]	Analyses chimiques ATG-ATD sous air statique 4°C/min $M_{\text{échant}} = 100-150\text{mg}$ DRX	➔ Déshydratation décahydrate : Perte des molécules d'eau de cristallisation (75-95%) en un endotherme centré sur 160-173°C L'oxalate anhydre de Ce est instable : la fin de déshydratation coïncide avec le début de la décomposition ➔ Décomposition décahydrate : Exotherme intense suivi par un exotherme plus fin et parfois un endotherme : le 1 ^{er} exotherme sous air peut devenir un endotherme sous atmosphère inerte (oxydation du CO catalysée par la surface), l'endotherme final montre la décomposition d'un intermédiaire carbonate, le 2 nd exotherme est certainement dû à la combustion du C résiduel déposé	Anomalies de comportement en T à cause des changements d'oxydation CeO_2 formé à 350°C, décomposition en 3 exothermes entre 290 et 360°C (3^{ème} = combustion du C accélérée par l'oxydation de la structure cristalline) Maximum de perte de masse pour le 2 nd pic de Ce : le premier doit correspondre à l'oxydation du Ce(III) en Ce(IV)

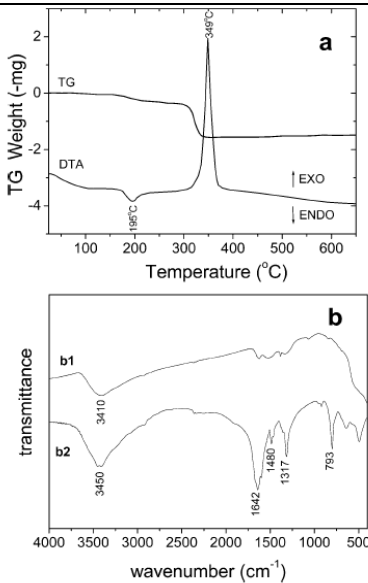
[Nair1980]	ATG-ATD-DTG sous air statique, 4°C/min $m_{\text{écht}} \approx 30$ mg	$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{170-250^\circ\text{C}} \text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{270-370^\circ\text{C}} \text{CeO}_2$	Déshydratation en une étape endothermique (comparé à deux étapes pour Nd : capacité de coordination / énergie d'hydratation plus faible) Décomposition oxydante en une étape fortement exothermique : l'oxalate anhydre est directement converti en oxyde de Ce(IV) sans qu'un intermédiaire oxycarbonate ne soit détecté
[Vasilyev1989] & [Vasilyev1990]	ATG-ATD Sous He $M_{\text{écht}} = 7-35$ mg 0,7°C/s DRX	<i>Sous He :</i> $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{130, 150 \text{ et } 205^\circ\text{C}} \text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ $\xrightarrow{400, 425 \text{ et } 470^\circ\text{C}} \text{CeO}_2$	/
[El-Houte1991]	ATG-ATD sous air 5, 10, 15 et 20°C/min DRX	$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{130^\circ\text{C}} \text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ $\xrightarrow{275^\circ\text{C}} \text{CeO}_2$	Décalage des paliers vers les plus hautes T lorsque la vitesse de chauffe augmente
[Altas2001b]	ATD/ATG DRX Calcination CeOx 24h à 300, 350, 400, 500, 700 et 900°C Sous air Rampe : 10°C/min $M_{\text{écht}} \approx 27$ mg Méthode BET	$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{130^\circ\text{C}, \text{endo}} \text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{320^\circ\text{C}, \text{endo}} \text{CeO}_2$ Les densités (tap&bulk) du CeO ₂ augmentent avec la T de calcination ⇒ Meilleure réactivité si calcination à 400°C mais plus de C retenu dans l'oxyde à cette T (interfère avec le frittage), donc calcination 24h à 900°C retenue Ce pour simuler Pu : propriétés thermodynamiques et cristallographiques similaires	
[Zhang G.J.2006]	ATG-ATD sous air 20°C/min DRX IR, Raman MEB, MET XPS BET	$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{195^\circ\text{C}} \text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ $\xrightarrow{349^\circ\text{C}} \text{CeO}_2$	

Figure 1. (a) TG and corresponding DTA curves of the cerium oxalate precursor; (b) FT-IR spectra for cerium oxalate (curve b2) and calcined samples (curve b1).

Figure 1. (a) TG and corresponding DTA curves of the cerium oxalate precursor; (b) FT-IR spectra for cerium oxalate (curve b2) and calcined samples (curve b1).

Tableau XXXVI – Mécanismes de décomposition thermique de l'oxalate de cérium (III) $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ décrits dans la littérature

Annexe A.3 : Mécanismes de décomposition thermique proposés pour $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

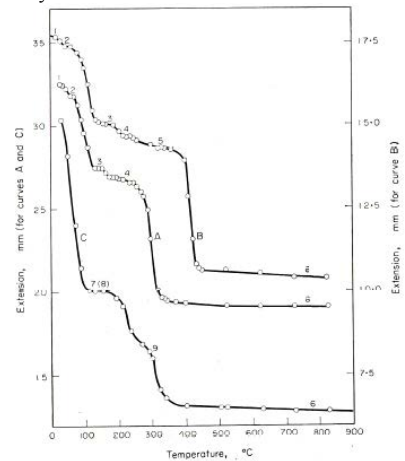
Réf.	Conditions expérimentales et techniques d'analyse	Mécanismes	Remarques
[Rao G.S. 1963]	ATG Rampe 5°C/min Sous air et Ar $M_{\text{échant}} \approx 10 \text{ mg}$ Analyses chimiques	<u>Sous air :</u> $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{40-55^\circ\text{C}} \text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $\xrightarrow{70-125^\circ\text{C}} \text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{150-175^\circ\text{C}}$ $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{195^\circ\text{C}} \text{PuO}_2$	Echantillons gardés 2 semaines à sec ou sous argon Oxalate anhydre non isolé sous air
	DRX	<u>Sous Ar :</u> $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{25-40^\circ\text{C}} \text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $\xrightarrow{60-150^\circ\text{C}} \text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{175-215^\circ\text{C}}$ $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{235-300^\circ\text{C}} \text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ $\xrightarrow{350^\circ\text{C}} \text{PuO}_2$	 FIG. 1.—Thermogravimetry of plutonium oxalates. A—Pu(III) Oxalate in Air B—Pu(III) Oxalate in argon C—Pu(IV) Oxalate in air 1. $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 2. $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 3. $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 4. $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 5. $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$; 6. PuO_2; 7. $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$; 8. $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 9. $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{CO}_2)_{0.5}$
[Subramanian 1969]	ATD sous air 10°C/min $M_{\text{échant}} \approx 35 \text{ mg}$ Analyses chimiques	$\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{183^\circ\text{C}} \text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{331^\circ\text{C}} 2 \text{ PuO}_2 + 2 \text{ CO}_2 + 4 \text{ CO}$	/
[Kozlova 1984b]	DSC, TG, ATD sous air sec $M_{\text{échant}} = 87 \text{ mg}$ Rampe : 5°C/min De 20 à 1000°C Analyses chimiques IR Spectrophotométrie CPG	$\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{60^\circ\text{C}, \text{endo}} \text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{120^\circ\text{C}, \text{endo}} \text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{190^\circ\text{C}, \text{endo}} \text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{280^\circ\text{C}, \text{endo}} \text{PuO}_2$	Décomposition en 4 étapes - Endothermes à 60, 120 et 190°C, exotherme à 280°C - Perte d'1 H_2O, puis de 7, puis d'1, suivi de la décomposition du monohydrate (sans oxydation en Pu^{IV}) T réactions + élevées sous atmosphère inerte Influence du mode de chauffe (dynamique ou isotherme) sur les intermédiaires formés
[Saliz 2005]	Analyses chimiques ATG-ATD : 723K à 1123K, sous O_2 , pendant 3 à 8h DRX	$\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{373\text{K}} \text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\xrightarrow{423\text{K}} \text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{723\text{K}} \text{PuO}_2$	Ajout d'acide ascorbique pour réduire Pu(IV) en Pu(III) Lorsque le temps de chauffe augmente (entre 3 et 8h) : - la teneur en C résiduel diminue (idem entre 6 et 8h : décomposition oxalate complète) - la teneur en Pu de l'oxyde augmente légèrement (reste 3.5% d'humidité à 723K qui est éliminée à 1473K) - le taux d'humidité diminue légèrement (idem entre 6 et 8h) - la surface spécifique diminue (de 56 à 45m²/g, peut être dû à un léger frittage de PuO_2) Lorsque la température de chauffe augmente (entre 723 et 1123K, 6h) : - la teneur en Pu augmente (élimination de l'humidité) - la surface spécifique chute (44 à 0.75m²/g)

Tableau XXXVII – Mécanismes de décomposition thermique de l'oxalate de plutonium (III) $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ décrits dans la littérature

Annexe A.4 : Mécanismes de décomposition thermique proposés pour $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$

Réf.	Conditions expérimentales et techniques d'analyse	Mécanismes	Remarques
[Wendlandt 1961]	ATD sous air Chauffe : 10°C/min $M_{\text{échant}} \approx 75\text{-}85\text{ mg}$	$U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O \xrightarrow{125^\circ C} U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O + 4H_2O$ $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{185^\circ C} U(C_2O_4)_2 \cdot H_2O + H_2O$ $U(C_2O_4)_2 \cdot H_2O \xrightarrow{290^\circ C} U_3O_8$	3 pics endothermiques
[Bressat 1963]	ATG-ATD 1 à 10°C/min Sous N_2 (0,005% O_2), sous air ou sous vide Thermogravimétries sélectives : sous N_2 « sec », 4°C/min Trompe à chute Analyses chimiques DRX CPG	$U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O + 4H_2O$ $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow U(C_2O_4)_2 \cdot H_2O + H_2O$ $U(C_2O_4)_2 \cdot H_2O \rightarrow UO_{2+x} + (2-x)CO_2 + (2+x)CO + H_2O \quad 0,67 < x < 1$ <i>Cappellina, Carassiti & Fabbri</i> <i>Wendlandt & al.</i> <u>Sous azote:</u> $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow U(C_2O_4)_2 \cdot H_2O \rightarrow U(C_2O_4)_2 \rightarrow UO_2$ <u>Sous vide:</u> $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow U(C_2O_4)_2 \cdot H_2O \rightarrow U(C_2O_4)_2 \rightarrow UO_2$ <u>Sous air:</u> $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow U(C_2O_4)_2 \cdot H_2O \rightarrow U(C_2O_4)_2 \rightarrow U_3O_8$	<i>Sous N_2</i> : 3 déshydratations endothermiques + un pic endothermique de décomposition <i>Sous vide</i> : idem (quantités égales de CO et CO_2) <i>Sous air</i> : 3 déshydratations endothermiques + 1 pic exothermique Dégagement de CO_2 et un peu de CO (quelques vol%) <i>Influence régime de chauffe</i> : montée + rapide en T décale les phénomènes vers les hautes T <i>Influence de l'atmosphère ambiante</i> : décarbonation sous N_2 ou vide = 1 pic endothermique et sous air = 1 pic exothermique (soit $UO_2 \rightarrow U_3O_8$ soit oxydation catalytique de CO sur l'UO_2 formé)
[Bharadwaj 1964]	Décomposition sous vide + pompe Töpler (gaz) ATG-ATD BET DRX	<u>Sous air :</u> $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O \xrightarrow{140^\circ C} U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{200^\circ C} U(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$ $\xrightarrow{240-325^\circ C} U_3O_8$ <u>Sous CO_2 :</u> $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O \xrightarrow{140^\circ C} U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{200^\circ C} U(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$ $\xrightarrow{200^\circ C} U(C_2O_4)_2 \xrightarrow{300-400^\circ C} U_3O_8$ <u>Sous N_2 (99.9%: pas assez inerté) :</u> $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O \xrightarrow{140^\circ C} U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{200^\circ C} U(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$ $\xrightarrow{300-325^\circ C} U_3O_8$ <u>Sous vide :</u> $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O \xrightarrow{TA-120^\circ C} U(C_2O_4)_2 \cdot H_2O \xrightarrow{220^\circ C} U(C_2O_4)_2$ $\xrightarrow{300-375^\circ C} UO_2 + 2CO_2 + 2CO$ Trace de carbonates (basiques certainement) : $U(C_2O_4)_2 \rightarrow U(CO_3)_2 + 2CO \rightarrow UO_2 + 2CO_2$ <u>Rapport $CO_2/CO > 1$</u> : dismutation du CO $2CO \leftrightarrow C + CO_2$ (catalysé par UO_2)	Fin de la déshydratation et début de décarbonation se chevauchent (oxalate anhydre instable) Oxalate dihydraté pas isolable sous vide Solide sous vide = mélange d' UO_2 et de C résiduel Solide sous air, N_2 ou CO_2 = U_3O_8 Sous vide : rapport $CO/CO_2 \approx 1$ puis diminue quand T augmente (excès jusqu'à 20% de CO_2) Sous N_2 : 3 pics endothermiques (2 déshydratations à 165°C et 215°C + décomposition oxalate à 280°C) + 1 pic exothermique (combustion CO, oxydation du C et d' UO_2 à 345°C) Décomposition sous vide complète à 600°C, oxyde contient 6% du C initial (sous forme élémentaire) provenant de la dismutation de CO : brûlé sous O_2 puis compté en CO_2
La destruction du solide cristallin en poudre d'oxyde final s'accompagne par une augmentation de la surface spécifique : 2,3 m ² /g pour $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ contre 26,3 m ² /g pour le résidu à 200°C. Quand la température de décomposition augmente, le résidu de chaque étape a une surface spécifique plus faible : 25,7 m ² /g à 300°C contre 19,4 m ² /g à 350°C => certainement dû au frittage de l'oxyde à haute température Résidu peu cristallin à T < 500°C, mieux à 600°C Variations ATD : quantité d'échantillon utilisée, utilisation d'une coupelle inerte ou non, nature du bloc, géométrie de la cavité...			
[Subramanian 1969]	ATD sous air 10°C/min $M_{\text{échant}} \approx 35\text{ mg}$ Analyses chimiques	$U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O \xrightarrow{141^\circ C} U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O + 4H_2O$ $U(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{187^\circ C} U(C_2O_4)_2 + 2H_2O$ $U(C_2O_4)_2 \xrightarrow{406^\circ C} U_3O_8$	/

[Zhiron1974]	Analyses chimiques ATG-ATD sous N ₂ 5°C/min DRX	$[\text{UO}(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_2\text{H}_2\text{O}]_4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{120^\circ\text{C}} [\text{UO}(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_2\text{H}_2\text{O}] \xrightarrow{175^\circ\text{C}} \text{UO}(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_2 \xrightarrow{275^\circ\text{C}} \text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \xrightarrow{\quad} \text{UOCO}_3 \xrightarrow{370^\circ\text{C}} \text{UO}_2$	4 molécules d'eau non coordonnées partent en premier Une molécule d'eau est coordonnée à U et la dernière est liée aux oxalates : $[\text{UO}(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_2\text{H}_2\text{O}]_4\text{H}_2\text{O}$ Décomposition de l'oxalate anhydre : endothermique sous N₂ (pas d'oxydation « parasite ») Élimination de la dernière molécule d'eau accompagnée par la décomposition des oxalates Réactions décalées vers les plus hautes T lorsque la vitesse de chauffe augmente
[Atlas2001a]	Analyses chimiques ATG/DSC sous air IR DRX BET Tamis moléculaire (taille) Sédimentation (distribution taille)	$\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow[115, 190^\circ\text{C}]{\text{perte d'humidité}} \text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{331^\circ\text{C}} \text{U}_3\text{O}_8$	U(IV) oxalate : - bandes IR - taille particules < 40 µm, 80% entre 4 et 10 µm - taille moyenne : 6 µm - densités : 0,45 g/cm³ (bulk), 0,61 g/cm³ (tap) - surface spécifique: 5,9 m²/g - Coulabilité des oxalates : 0,5 g/s
[Vigier2007a]	ATG sous Ar 3 NI/h 2°C/min µ-CPG UV-vis DRX-HT IR	$\begin{aligned} \text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &\rightarrow \text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O} \\ \text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} &\rightarrow \text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \\ \text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} &\rightarrow \text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} \\ \text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 &\rightarrow \text{UO}_{1,5}(\text{CO}_3)_{0,5} + 2\text{CO} + 1,5\text{CO}_2 \\ \text{UO}_{1,5}(\text{CO}_3)_{0,5} &\rightarrow \text{UO}_2 + 0,5\text{CO}_2 \end{aligned}$	Stabilité de U ^{IV} confirmée par UV-vis
<i>Sous Ar</i> : Courbe ATG et suivi des gaz émis lors de la décomposition par µ-CPG			
[Duvieubourg-Garela2008]	DRX-HT ATG-ATD 5°C/min jusqu'à 700°C sous N ₂ -O ₂ (4 : 1 vol.), SM pour suivi des gaz 2°C/min sous Ar, µ-GC pour suivi des gaz UV-visible IR MEB	<i>ATG sous N₂-O₂ :</i> $\begin{aligned} \text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &\xrightarrow{30-80^\circ\text{C}} \text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{80-120^\circ\text{C}} \text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \\ \text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} &\xrightarrow{120-200^\circ\text{C}} \text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \xrightarrow{200-320^\circ\text{C}} \text{UO}_3 \\ &\xrightarrow{550^\circ\text{C}} \text{U}_3\text{O}_8 \end{aligned}$ <i>ATG sous Ar :</i> $\begin{aligned} \text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &\xrightarrow{80^\circ\text{C}} \text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{120^\circ\text{C}} \text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \\ &\xrightarrow{250^\circ\text{C}} \text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \xrightarrow{350^\circ\text{C}} \text{UO}_{1,5}(\text{CO}_3)_{0,5} \\ &\xrightarrow{350-600^\circ\text{C}} \text{UO}_2 \end{aligned}$	IR : montre carbonate et rôle différent des molécules d'eau UV-vis : montre stabilité d'U(IV) durant la déshydratation MEB : montre que la morphologie des précurseurs oxalates est préservée dans les oxydes, délamination pendant la 1ère phase de déshydratation dans le plan (001) car molécules d'eau s'échappent créant une direction de dégagement de CO et CO₂ privilégiée (ce qui préserve les particules malgré la calcination)
<i>Sous N₂-O₂ (4 : 1) :</i> (a) Courbes ATG-ATD, (b) Suivi par spectrométrie de masse de H ₂ O et CO ₂ émis			

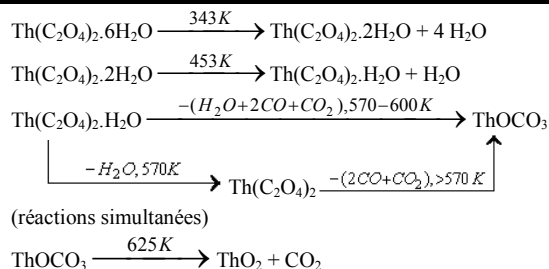
Tableau XXXVIII – Mécanismes de décomposition thermique de l'oxalate d'uranium (IV) $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ décrits dans la littérature

Annexe A.5 : Mécanismes de décomposition thermique proposés pour $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Réf.	Conditions expérimentales et techniques d'analyse	Mécanismes	Remarques
[D'eye 1955]	Chauffage isotherme : entre 270 et 900°C Sous air et N_2 DRX Pièges chimiques (eau, CO, CO_2)	$\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{270^\circ\text{C}} \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \xrightarrow{330^\circ\text{C}} \text{ThO}_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{CO}$ Ou : $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \xrightarrow{330^\circ\text{C}} \text{Th}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{CO}$ $\quad \quad \quad \searrow \text{ThO}_2 + 2\text{CO}_2$	320°C : ratio $\text{CO}/\text{CO}_2 > 1$ 420°C : ratio $\text{CO}/\text{CO}_2 \approx 0,3$ sous air Formation de C par dismutation de CO Excès de CO : décomposition pas uniquement selon 1 ^{er} mécanisme (les 2 ou seulement le 2 ^{ème}) Aucune caractérisation par DRX
[Padmanabhan 1960]	ATG-ATD Sous air Chauffe : 6°C/min $M_{\text{échant}} \approx 500$ mg	$\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{140^\circ\text{C}} \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{260^\circ\text{C}} \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \xrightarrow{360^\circ\text{C}} \text{ThO}_2 + 2\text{CO} + 2\text{CO}_2$	ATD : 2 pics endothermiques de déshydratation et 1 pic exothermique de décomposition Aucune caractérisation par DRX
[Wendlandt 1961]	ATD Sous air Chauffe : 10°C/min $M_{\text{échant}} \approx 75\text{-}85$ mg	$\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{145^\circ\text{C}} \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{270^\circ\text{C}} \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \xrightarrow{385^\circ\text{C}(\text{endo})+560^\circ\text{C}(\text{exo})} \text{ThO}_2 + 2\text{CO} + 2\text{CO}_2$	Températures déduites de l'ATD Déshydratation : 2 pics endothermiques Décomposition : 1 pic endothermique et 1 pic exothermique Aucune caractérisation par DRX
[Moosath 1963a]	ATG-ATD $M_{\text{échant}} = 1,1272$ g	$\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{120-340^\circ\text{C}} \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \xrightarrow{340-420^\circ\text{C}} \text{ThO}_2$ /	
[Mohanty 1969]	$M_{\text{échant}} \approx 100$ mg, irradié γ et non-irradié Intervalle étudié : 335-400°C (isothermes)	$2\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \xrightarrow{270^\circ\text{C}} \text{Th}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 4\text{CO} \xrightarrow{320^\circ\text{C}} 2\text{ThO}_2 + 4\text{CO}_2$ $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \rightarrow \text{ThO}_2 + 2\text{CO} + 2\text{CO}_2$ $\quad \quad \quad \rightarrow \text{Th}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{CO} \rightarrow \text{ThO}_2 + 2\text{CO}_2$	Ratio CO/CO_2 dépend de la température
[Kharitonov 1969]	ATG sous air IR	$\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{70-130^\circ\text{C}} \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{230-260^\circ\text{C}} \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{HC}_2\text{O}_4)\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{HC}_2\text{O}_4)\text{OH} \xrightarrow{>300^\circ\text{C}} \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \longrightarrow \text{carbonate de thorium (ou oxy-carbonate)}$ [intermédiaire carbonaté] $\xrightarrow{>600^\circ\text{C}} \text{ThO}_2$ Formation de carbonate et de C résiduel comme produits intermédiaires	Déshydratation endothermique La dernière molécule d'eau part en même temps que les oxalates commencent à se décomposer Effet exothermique vers 370-450°C (décomposition des oxalates) IR montre que liaisons oxalates-Th ont un caractère plus ionique que covalent Les 4 premières molécules d'eau à partir ne sont pas coordonnées, contrairement aux 2 autres La dernière molécule d'eau est certainement coordonnée mais dissociée (HO^- lié au Th + H^+ lié à un oxalate)

[Subramanian 1969]	ATD sous air 10°C/min $M_{\text{échant}} \approx 35$ mg Analyses chimiques	$\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{152^\circ\text{C}} \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{250^\circ\text{C}} \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \xrightarrow{406^\circ\text{C}} \text{ThO}_2 + 2 \text{CO}_2 + 2 \text{CO}$	Aucune caractérisation par DRX Pic endothermique à 385°C et pic exothermique large vers 560°C attribués à la décomposition de l'oxalate en oxyde
	TG ATD $M_{\text{échant}} = 800$ mg à 10% dans l'alumine calcinée à 1200°C Sous O ₂ ou N ₂ secs à 100 mL/min Analyses chimiques DRX	<u>Sous N₂</u> : $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{82-113^\circ\text{C}, \text{endo}} \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\xrightarrow{201-228^\circ\text{C}, \text{endo}} \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \xrightarrow{319-347^\circ\text{C}, \text{endo}} [\text{I}^*]$ $\xrightarrow{375-390^\circ\text{C}, \text{endo}} \text{ThO}_2$ <u>Sous O₂</u> : $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{88-107^\circ\text{C}, \text{endo}} \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\xrightarrow{8200-223^\circ\text{C}, \text{endo}} \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \xrightarrow{328-367^\circ\text{C}, \text{exo}} \text{ThO}_2$	Formation de C résiduel en plus de ThO ₂ sous N ₂ => [I*] = carbonate? Pic d'oxydation du C résiduel observé sous O ₂ en plus de la formation de ThO ₂
[Gabelica 1976]	ATG sous vide dynamique 150°C/h SM RPE (225 à 900°C)	$\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{20-310^\circ\text{C}} \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \xrightarrow{250-700^\circ\text{C}} \text{ThO}_2 + 2 \text{CO} + 2 \text{CO}_2$ $2 \text{CO} \xrightarrow{310-700^\circ\text{C}} \text{C} + \text{CO}_2$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{250-310^\circ\text{C}} \text{CO}_2 + \text{H}_2$ $\text{CO}_{(\text{g})} \xrightarrow{250-800^\circ\text{C}} \text{CO}_{(\text{adsorbé})}$ $\text{CO}_{(\text{adsorbé})} \xrightarrow{850-900^\circ\text{C}} \text{CO}_{(\text{g})}$	2 réactions secondaires en surface du résidu solide : réaction de CO avec la vapeur d'eau et à + haute T dismutation du CO et formation de C résiduel Oxalate anhydre pas isolé (point d'inflexion vers 290°C) Décomposition commence vers 260°C alors que la déshydratation n'est pas achevée Pas de formation d'intermédiaire carbonate Rétention de CO à la surface du résidu solide détectée par RPE (CO radicalaire neutre ou très faiblement chargé ⊕) mais pas de CO₂⁻ (peut-être à cause du dépôt de C) Plus de dégagement gazeux de 650 à 800°C Désorption massive de CO de 800 à 900°C, mais il reste du C résiduel après calcination à 900°C
[Kanelakopulos 1986]	ATG sous air 0,5°C/min IR	$\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{60^\circ\text{C}} \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{90^\circ\text{C}} \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{164^\circ\text{C}} \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{198^\circ\text{C}} \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{220^\circ\text{C}} \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \xrightarrow{320^\circ\text{C}} \text{ThOCO}_3 \xrightarrow{>500^\circ\text{C}} \text{ThO}_2$	Mesure des températures basée sur la position des pics de DTG
	ATG-ATD sous air 5°C/min $M_{\text{échant}} = 130,12$ mg DRX BET ICP-OES (impuretés)	$\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{180^\circ\text{C}} \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{280^\circ\text{C}} \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \xrightarrow{340^\circ\text{C}} \text{Th}(\text{CO}_3)_2 + 2 \text{CO}$ $\text{Th}(\text{CO}_3)_2 \xrightarrow{390^\circ\text{C}} \text{ThOCO}_3 + \text{CO}_2$ $\text{ThOCO}_3 \xrightarrow{410^\circ\text{C}} \text{ThO}_2 + \text{CO}_2$ <i>Bilan</i> : $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \longrightarrow \text{ThO}_2 + 2 \text{CO}_2 + 2 \text{CO}$	Déshydratation : 2 pics endothermiques Décomposition : 2 pics exothermiques Etapes du mécanisme de décomposition déterminées par les pics de variation de la surface spécifique (de 100 à 900°C), notamment distinction des décompositions de Th(CO ₃) ₂ et ThOCO ₃ (températures proches pas distinguable en DTA)

[Joseph2000]



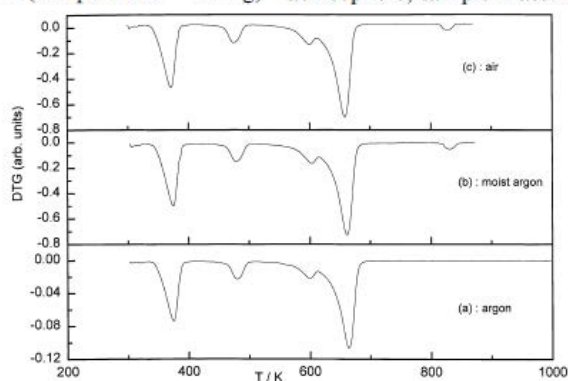
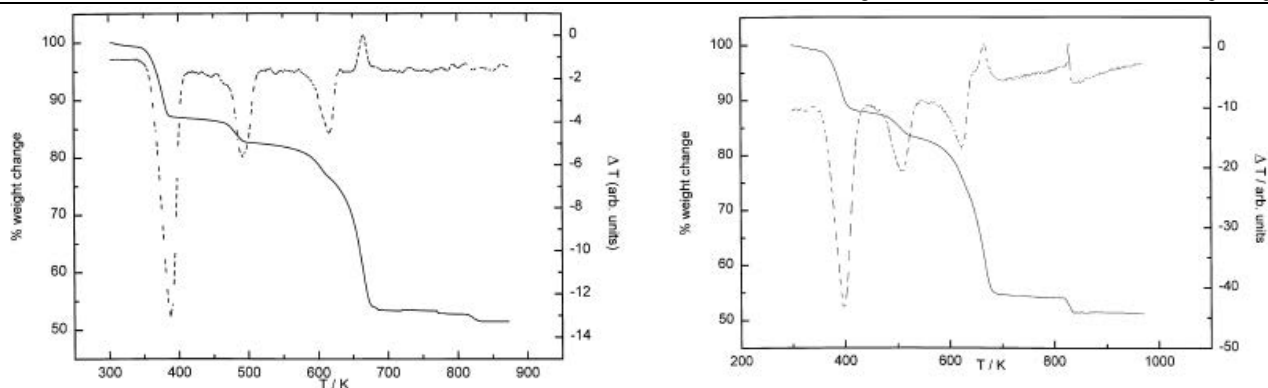
DSC semblables sous air et Ar sec ou humide sauf un petit pic supplémentaire vers 800 K pour l'air et l'Ar humide

Température de 1^{ère} déshydratation = 343 K à 15 mg, 1 K/min et 374 K à 85 mg, 10 K/min

Présence de C résiduel, consommé en CO₂ après 800 K sous air ou Ar humide (pic exothermique) mais pas sous Ar sec

Le dégagement de CO_2 crée des pores et c'est cet accroissement de la porosité qui explique l'augmentation de la surface spécifique observée par *Aybers* (mal attribuée)

Augmenter plus avant la température causerait un frittage et donc une diminution de la surface spécifique



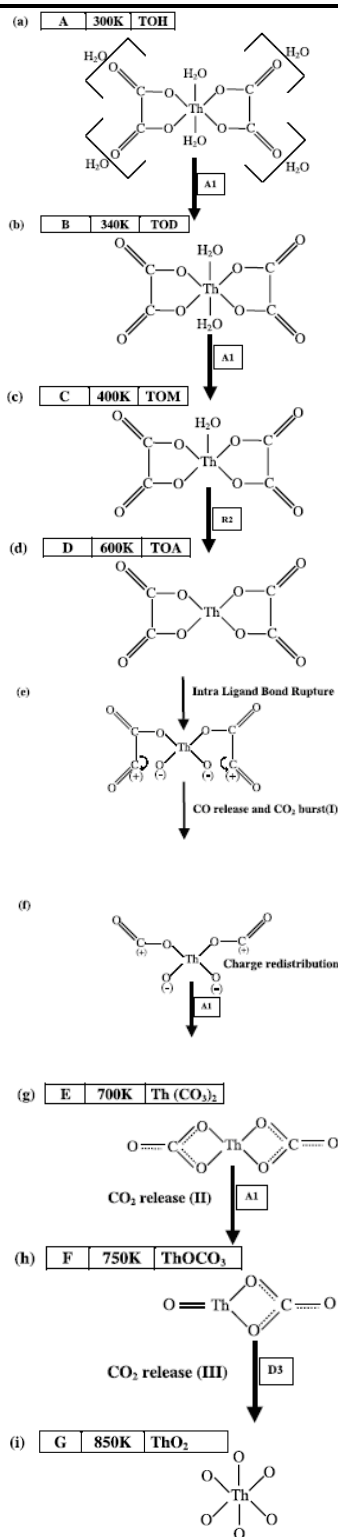
Microscope
optique à lumière
polarisée
(distribution taille
particules)

ICP-MS
(impuretés
métalliques)

EGA-MS

ATG/ATD
Sous He,
40 mL/min
Chauffe: 5°K/min
M_{échant} = 20 mg

DRX



Spectres de décomposition programmée en température : tracés à partir des signaux de détection multiple d'ions par spectrométrie de masse

Par calcul on en déduit les graphes de la fraction décomposée α en fonction de T
Déconvolution des profils de relâchement des gaz (ORIGIN, Peakfit)

Fit des signaux EGA-MS par des gaussiennes :
$$Y = a_0 \exp \left[- \left\{ 0.5 \left(\frac{x - a_1}{a_2} \right)^2 \right\} \right]$$

Fit des profils de perte de masse (ATG) :
$$Y = a_0 \left[1 - \frac{1}{1 + \exp \left\{ 1 - \left(\frac{x - a_1}{a_2} \right) \right\}} \right]$$

a_0 =amplitude ; a_1 =centre ; a_2 =largeur du pic

Suivi cinétique par utilisation de la fraction décomposée α : obtenue à partir du graphe ATG pour les premiers stades de la déshydratation puis à partir des graphes EGA-MS

Utilisation des méthodes cinétiques non-isothermes pour définir le mécanisme de réaction ($f(\alpha)$), l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel

Taille particules : $t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_{Bragg}}$ (équation de Scherrer)

Reaction mechanism, correlation coefficient, pre-exponential factor and activation energy

Sl. No	Conversion		Mechanism	Correlation coefficient	Pre-exponential factor (s ⁻¹)	Activation energy (kJ/mol)
	From	To				
1	TOH	TOD	A1	0.9908	1.4×10^{14}	99.379 ^a
2	TOD	TOM	A1	0.99899	2.14×10^3	38.564
3	TOM	TOA	R2	0.99993	8.9	21.048
4	TOA	Th(CO ₃) ₂	A1	0.99949	1.53×10^8	120.13
5	Th(CO ₃) ₂	ThOCO ₃	A1	0.99979	2.23×10^4	63.802
6	ThOCO ₃	ThO ₂	D3	0.99967	1.14×10^3	73.075

^aTGA value.

TOH : triclinique, 2 ligand oxalate bidentates et 2 H₂O liés au métal + 4 H₂O dans la structure cristalline » => coordination VI pour le Th

TOD et TOM : orthorhombiques (monohydrate a un + petit volume de cristal)

TO anhydre : orthorhombiques (+ grand volume de cristal : formation d'une structure cristalline + ouverte)

Th(CO₃)₂, ThOCO₃: amorphes (désordre des groupes CO₃)

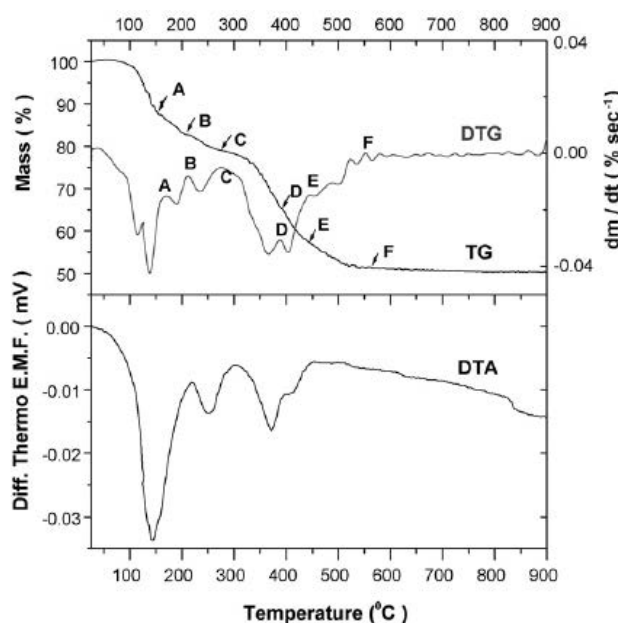
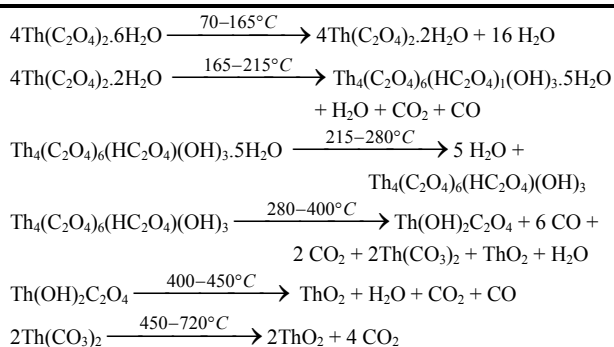
ThO₂ : structure fluorine, coordination octaédrique de Th

Relâchement de CO₂ et CO : rupture intra-ligand par transfert d'électrons et redistribution de charges

Intermédiaires carbonatés possèdent certainement plusieurs conformations distordues avec des contrastes topologiques distincts empêchant la cristallisation
Formation de larges sites actifs dus aux phénomènes d'amorphisation-re cristallisation permettent la nucléation de ThO₂ nanocristallin

Ces nanoparticules présentent de hauts taux de diffusion interatomique durant le traitement thermique (ce qui améliore la frittabilité) ; la taille réduite et les énergies de surface et interfaciale élevées assurent une meilleure micro-homogénéité pour la fabrication d'oxydes mixtes

ATG-ATD à
10K/min sous Ar
(80mL/min)
EGA-MS
 $M_{\text{échant}} \approx 100$ mg
DRX-HT
IR-FT



Step A : 70 – 165 °C, Step B : 165 – 215 °C, Step C : 215 – 280 °C,
Step D : 280 – 400 °C, Step E : 400 – 450 °C, Step F : 450 – 520 °C.

Fig. 1. TG-DTG-DTA curves for thorium oxalate hexahydrate.

Polymérisation lors de l'étape B (165-220°C)
confirmée par EGA-MS et IR-FT :

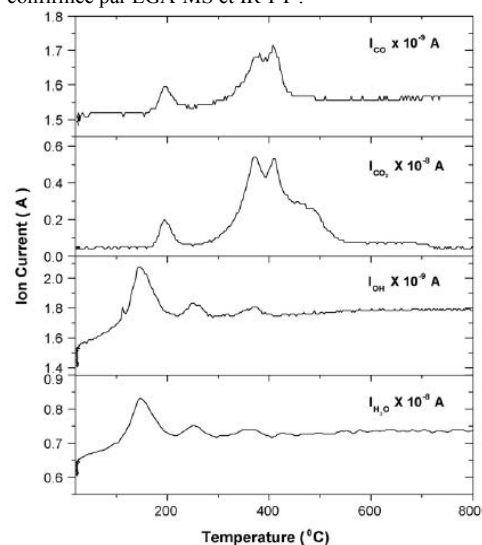


Fig. 2. EGA-MS curves recorded simultaneously with TG-DTA.

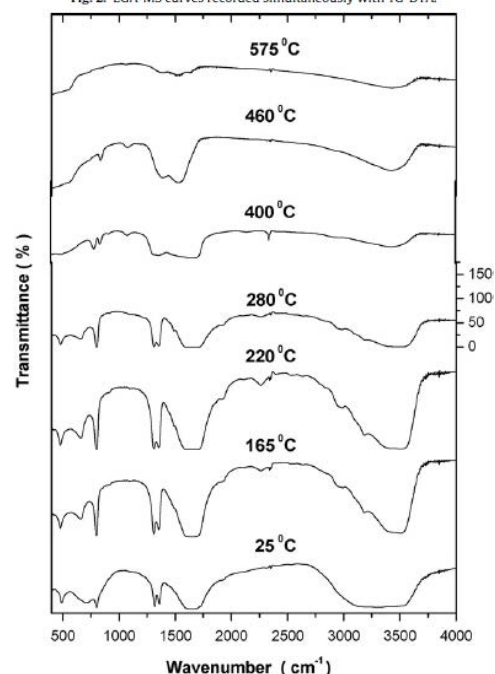
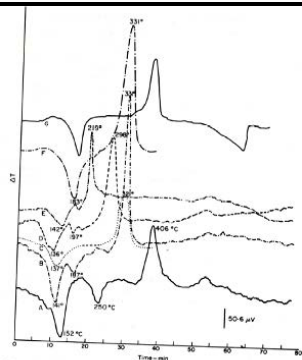


Fig. 4. IR spectra for thorium oxalate hexahydrate and intermediates.

Tableau XXXIX – Mécanismes de décomposition thermique de l'oxalate de thorium (IV) $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ décrits dans la littérature

Annexe A.6 : Mécanismes de décomposition thermique proposés pour $\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Réf.	Conditions expérimentales et techniques d'analyse	Mécanismes	Remarques
[Subramanian1969]	ATD sous air 10°C/min $M_{\text{échant}} \approx 35 \text{ mg}$ Analyses chimiques	$\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{137^\circ\text{C}} \text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \xrightarrow{321^\circ\text{C}} \text{NpO}_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{CO}$	 Fig. 1. DTA traces of the oxalates: A. $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; B. $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; C. $\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; D. $\text{Pa}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; E. $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; F. $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; G. $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.
	ATG – ATD Rampes : 2, 4, 6 et 10°C/min $M_{\text{échant}} = 25\text{-}75 \text{ mg}$ EGA : effluent gas analysis (MS) DRX IR solide Sous air, Ar ou Ar- O_2 (90-10)	Porter : $\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{90^\circ\text{C}} \text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \xrightarrow{330^\circ\text{C}} \text{NpO}_2$ <u>Sous atmosphère inerte :</u> $\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{45\text{-}120^\circ\text{C}} \text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{230^\circ\text{C}} \text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \longrightarrow \text{NpO}_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{CO} \text{ puis } 2\text{CO} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ Pas d'intermédiaire carbonate d'après IR! <u>Sous atmosphère oxydante :</u> $\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \longrightarrow \text{NpO}_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{CO}$ $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$	Déshydratation endothermique : 4 moles d'H_2O (45-130°C) Puis : -sous atmosphère inerte, 2 pics endothermiques : 230-300°C et 300-400°C -sous air, 1 pic endothermique mal défini (230-300°C) et un pic exo (300-430°C) Np en coordinence 6 (octaèdre), effondrement du réseau cristallin après départ de 2 H_2O Beaucoup de C élémentaire dans l'oxyde final obtenu à 540°C sous atmosphère inerte (15000 ppm), moins sous atmosphère oxydante (500 ppm sous air et 6000 ppm sous Ar-O_2)
[Lindsay1970]	Analyses chimiques ATG-ATD sous air 10°C/min $M_{\text{échant}} = 68 \text{ mg}$ IR CPG	$\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{80\text{-}90^\circ\text{C}} \text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{100\text{-}120^\circ\text{C}} \text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{190\text{-}200^\circ\text{C}} \text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \xrightarrow{280\text{-}300^\circ\text{C}} \text{NpO}_2 + 2\text{CO} + \text{CO}_2$ $\xrightarrow{280\text{-}300^\circ\text{C}} \text{Np}^{\text{IV}}\text{OCO}_3 + 2\text{CO} + \text{CO}_2$ $\text{NpOCO}_3 \xrightarrow{380\text{-}400^\circ\text{C}} \text{NpO}_2 + \text{CO}_2$	Stabilité monohydrate : 130-180°C Stabilité oxalate anhydre : 330-360°C Décomposition thermique commence à 45°C et est complète à 450°C Endothermes déshydratation à 90 (profond), 110°C (léger) et ~230°C, puis fort exotherme à ~300°C (formation du carbonate), et enfin léger endotherme à ~380°C (formation de l'oxyde) sous air et atmosphère inerte Oxalate anhydre instable : pas de séparation déshydratation-décomposition Libération de CO_2 sous atmosphère inerte ou oxydante dans la quatrième étape : indique la formation d'un intermédiaire carbonaté
[Kozlova1984a]			

[Bessonov 1989]	ATG isotherme	$\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	Absorption du Np(V) à 980nm Taux de conversion en Np^{V} maximal en chauffant 1-2h à 265°C : 74% (décomposition de l'oxalate très lente en dessous de 250°C, % Np^{V} diminue avec le temps de chauffe ou en augmentant la température au-delà de 265°C) Formation d'un intermédiaire carbonate en parallèle de $(\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4$, composé Np^{V} non stabilisé en Np_2O_5
	Sous air	$\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{265^\circ\text{C}} \frac{1}{2} (\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{CO}_2$	
	$M_{\text{échant}} = 20\text{-}40 \text{ mg}$	$\frac{1}{2} (\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4 \xrightarrow{350^\circ\text{C}} \text{Np}^{\text{IV}}\text{O}_2 + 4 \text{CO}_2$	
	IR UV-vis		
[Karelin 1990]	ATG-ATD sous air	$\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{90^\circ\text{C}} \text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$	Mise en évidence par UV-vis de l'oxydation du Np(IV) en Np(V) amorphe (de 270 à 330°C, non stabilisé en Np_2O_5 quand T augmente) % max en chauffe isotherme (1-2h à 265°C) mais diminue si le temps de chauffe ou la T augmentent Analyses IR montrent bandes d'absorption de CO_3 : formule $(\text{NpO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4$ douteuse
	IR	$\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{110^\circ\text{C}} \text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	
	CPG	$\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\sim 200^\circ\text{C}} \text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$	
	Spectrophotométrie	$\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \frac{1}{2} [(\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4] + 3 \text{CO}_2$	
		$\frac{1}{2} [(\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4] \longrightarrow \text{Np}^{\text{IV}}\text{O}_2 + \text{CO}_2$	

Tableau XL – Mécanismes de décomposition thermique de l'oxalate de neptunium (IV) $\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ décrits dans la littérature

Annexe A.7 : Mécanismes de décomposition thermique proposés pour $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Réf.	Conditions expérimentales et techniques d'analyse	Mécanismes	Remarques
[Myers 1956]	Analyses chimiques	<i>Sous atmosphère inerte (Ar) :</i>	Sous air ou O_2 , décomposition oxalate Pu(III) très exothermique (oxydation CO) : vitesse de réaction augmentée et élévation de la température de l'échantillon de plusieurs centaines de degrés
	ATG	$\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{80^\circ\text{C}} \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$	Peu de fissuration durant la réduction du Pu (O_2 accède seulement à la surface) mais forte fissuration pendant la décomposition de l'oxalate de Pu(III) (accroît la surface accessible à l' O_2)
	Sous Ar et sous O_2	$\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{150-160^\circ\text{C}} \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: fauve
	DRX	$\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \xrightarrow{160-200^\circ\text{C}} 1/2 \text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + \text{CO}_2$	$\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: marron chocolat
		$\frac{1}{2} \text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{260-275^\circ\text{C}} \text{Pu}_2\text{O}_2\text{C}_2\text{O}_4 ? \xrightarrow{300-500^\circ\text{C}} \text{PuO}_2 + 2\text{CO} + \text{CO}_2$	$\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$: marron clair
		<i>Sous air ou O_2 :</i>	$\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$: bleu turquoise
		$\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{80^\circ\text{C}} \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$	Intermédiaire : jaune
		$\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{80-150^\circ\text{C}} \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$	Réactivité de l'oxyde dépend fortement de la température de calcination mais très peu du temps (frittage et recristallisation à $T > 500^\circ\text{C}$)
		$\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \xrightarrow{130-150^\circ\text{C}} 1/2 \text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + \text{CO}_2$	Taille des cristallites d'oxyde augmente avec $T_{\text{calcination}}$
		$\frac{1}{2} \text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{150-200^\circ\text{C}} \text{intermédiaire : carbonate} + \text{C ou}$	Surface spécifique de l'oxyde diminue avec $T_{\text{calcination}}$
[Waterbury 1961]		$\text{Pu}_2\text{O}_2\text{C}_2\text{O}_4 ? \xrightarrow{300-500^\circ\text{C}} \text{PuO}_2 + 2\text{CO} + \text{CO}_2$	
	ATG, chauffe $\approx 100^\circ\text{C/h}$ Sous air, de 20 à 1250°C DRX poudre $M_{\text{éché}} \approx 0,7982-3,7928 \text{ g}$	$\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PuO}_{2+x}$ avec $0,010 < x < 0,014$ $\text{PuO}_{2+x} \xrightarrow{>1250^\circ\text{C}} \text{PuO}_2$	Meilleure résolution : petits échantillons et lente augmentation de T Oxyde pseudomorphe du parent oxalate (cristal ou agrégat)
[Rao G.S. 1963]			
	ATG sous air et Ar Rampe 5°C/min Analyses chimiques RX $M_{\text{éché}} \approx 10 \text{ mg}$	stable de 100 à 175°C $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ ou } \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \rightarrow \text{Pu}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{CO}_3)_{0,5} \rightarrow \text{PuO}_2$ stable de 250 à 280°C	Echantillons gardés 2 semaines à sec ou sous argon Formation d'un intermédiaire oxocarbonate par réduction du Pu au degré +III

[Jenkins1964]	ATG Sous air, O ₂ et N ₂ De 20 à 830°C, rampe manuelle M _{échant} = 1,5-3 g IR RX	<i>Myers :</i> $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{80^\circ\text{C}} \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{150-160^\circ\text{C}} \text{PuO}_2$ $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \xrightarrow{160-200^\circ\text{C}} \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{260-275^\circ\text{C}} \text{PuO}_2$ $\text{Pu}_2\text{O}_2\text{C}_2\text{O}_4 ? \xrightarrow{500^\circ\text{C}} \text{PuO}_2$ <i>Kartushora :</i> $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{100^\circ\text{C}} \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{170-200^\circ\text{C}} \text{PuO}_2$ $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{330^\circ\text{C}} \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{CO}_3)_{0.59} \xrightarrow{380^\circ\text{C}} \text{PuO}_2$ <i>Caldwell :</i> intermédiaire de décomposition Pu(CO₃)₂ stable à 280°C sous air et 300°C sous N₂ <u>Sous air :</u> $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \longrightarrow \text{Pu}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{CO}$ $\longrightarrow \text{PuO}_2 + 2\text{CO} + 2\text{CO}_2$ <u>Sous N₂ :</u> $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \xrightarrow{200-300^\circ\text{C}} \text{Pu}(\text{CO}_3)_2 + \text{C} + \text{CO}_2$	ATG dans les 5 jours pour minimiser la décomposition radiolytique des oxalates Exothermicité de l'oxydation du CO sous air permet décomposition du carbonate et oxydation en PuO₂ même à T_{four} < 310°C (élévation temporaire de T à 450°C) La dismutation CO, même catalysée, est extrêmement lente en dessous de 500°C Formation de C résiduel sous N₂
[Glasner1964]	/	$\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \text{ aq} \xrightarrow{<135^\circ\text{C}} \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \xrightarrow{\sim 150^\circ\text{C}} \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2-\delta}(\text{CO}_3)_\delta + \delta\text{CO} \text{ (extrêmement lent)}$ $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + \text{CO} \xrightarrow{\sim 150^\circ\text{C}, \text{catalytique}} \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{3/2} + \text{CO}_2 + \text{CO}$ <u>Sous atmosphère inerte :</u> $\text{Pu}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_{3/2} + \text{CO} \xrightarrow{>300^\circ\text{C}} \text{PuO}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{CO}$ en plusieurs étapes <i>Soit :</i> $\text{Pu}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_{3/2} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Pu}^{\text{IV}}\text{O}_{1/2}(\text{C}_2\text{O}_4)_{3/2}$ $\text{Pu}^{\text{IV}}\text{O}_{1/2}(\text{C}_2\text{O}_4)_{3/2} + \text{CO} \xrightarrow{\text{catalytique}} \text{Pu}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{O}_{1/2} + \text{CO}_2$ $\text{Pu}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{O}_{1/2} \longrightarrow \text{Pu}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{CO}_3)_{1/2}$ <i>Ou :</i> $\text{Pu}^{\text{IV}}\text{O}_{1/2}(\text{C}_2\text{O}_4)_{3/2} \xrightarrow{\sim 250^\circ\text{C}} \text{Pu}^{\text{IV}}\text{O}_{1/2}\text{CO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_{1/2} + \text{CO}$	Nouvelle analyse d'articles précédents Formation de C résiduel (dismutation CO) Sels de Pu^{III} stables jusqu'à 300°C en absence d'air ou si l'échantillon est enveloppé du CO₂ libéré Sous air avec un chauffage lent, on observe le cycle de ré-oxydation de Pu^{III} en Pu^{IV} <u>Attention</u> : artefact dû au manque d'accès libre à l'oxygène dans le solide Présence de C dans l'oxyde : $\text{CO} + \text{C}_2\text{O}_4 = \text{C}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$
[Subramanian1969]	ATD sous air 10°C/min M _{échant} ≈ 35 mg Analyses chimiques	$\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{136^\circ\text{C}} \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{197^\circ\text{C}} \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \xrightarrow{298^\circ\text{C}} \text{PuO}_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{CO}$	Calcul de données cinétiques et thermodynamiques (K, ΔH, Ea, n...)

[Nissen1980]	Sous Ar, air et O ₂ ATG Rampe : 2°C/min IR M _{échant} ≈ 30 mg	<u>Sous Ar :</u> $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{50-130^\circ\text{C}} \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{185-210^\circ\text{C}} \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{3/2} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{3/2} \xrightarrow{375-525^\circ\text{C}} \text{PuO}_2 + 2\text{CO} + \text{CO}_2$ <u>Sous air et O₂ :</u> (nature et stabilité des intermédiaires fonctions de pO₂ et de l'accessibilité : surface > cœur) $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{50-130^\circ\text{C}} \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{200-300^\circ\text{C}} \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{3/2} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (sous air) $\xrightarrow{200-300^\circ\text{C}} \text{PuOCO}_3 + 3\text{CO}_2 \text{ (sous O}_2\text{)}$ $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{3/2} + \text{O}_2 \xrightarrow{250-300^\circ\text{C}} \text{PuOCO}_3 + 2\text{CO}_2 \text{ (sous air)}$ $\text{PuOCO}_3 \xrightarrow{350-400^\circ\text{C}} \text{PuO}_2 + \text{CO}_2$ <u>Oxydation Pu^{III} en PuO₂ par CO₂ :</u> $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{3/2} \rightarrow \text{PuC}_2\text{O}_4(\text{CO}_3)_{1/2} + 1/2\text{CO}$ $\searrow 1/4\text{CO}_2 + 1/4\text{C}$ $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{3/2} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{PuO}_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{CO}$ $\searrow \text{CO}_2 + \text{C}$	Oxalate utilisé sous 3 jours (- de 5% converti en oxyde par radiolyse α) Pas d'intermédiaire Pu^{III} sous O₂ Vers 200-300°C, décomposition en solide hétérogène : mélange de Pu oxalate au centre et Pu carbonate(s) en surface Oxyde contient du C : 10000 ppm sous Ar, 5000-6000 ppm sous air et 1500 ppm sous O₂ IR appuie la dismutation du CO comme formateur de C Oxydation de CO exothermique : forte élévation de T accélère la réaction ; O₂ n'a accès qu'à la surface du solide donc au cœur la réaction est en milieu inerte d'où formation de C même sous atmosphère O₂
[Kozlova1984b]	DSC, TG, ATD Sous air et N ₂ M _{échant} = 60-130 mg Rampe : 5 - 10°C/min De 20 à 1000°C	<u>Milieu inerte :</u> $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{3/2} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{3/2} \rightarrow \text{PuO}_2 + 2\text{CO} + \text{CO}_2$ <u>Milieu oxydant :</u> $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{3/2} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ $\rightarrow \text{PuOCO}_3 + 3\text{CO}_2$ O₂ $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{3/2} + \text{O}_2 \rightarrow \text{PuOCO}_3 + 2\text{CO}_2$ $\text{PuOCO}_3 \rightarrow \text{PuO}_2 + \text{CO}_2$ <u>Réduction catalytique :</u> $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \rightarrow \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2-x}(\text{CO}_3)_x + x\text{CO}$ $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + \text{CO} \rightarrow \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{3/2} + \text{CO}_2 + \text{CO}$ <u>Oxydation en milieu inerte :</u> $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{3/2} \rightarrow \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{CO}_3)_{1/2} + 1/2\text{CO}$ $\searrow 1/4\text{CO}_2 + 1/4\text{C}$ $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{3/2} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{PuO}_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{CO}$	Pu(IV): 4 ou 5 étapes - endothermes à 95, 120, 195°C, exotherme à 300°C et léger endotherme à 300-380°C - 40-130°C : perte de 5 H₂O en 2 étapes (4 puis 1) - monohydrate stable à 130-150°C - 150-230°C : libération d'H₂O et de CO₂ quelle que soit l'atmosphère (pas de CO), déshydratation (endothermique) accompagnée de la réduction de Pu(IV) en Pu(III) (exo) ; fraction réduite diminue lorsque vitesse de chauffe augmente - 230-310°C : perte de masse dépend fortement des conditions (accès à O₂, vitesse de chauffe, masse d'échantillon), libération de CO et CO₂ sous atmosphère inerte mais seulement CO₂ sous atmosphère oxydante (à lieu à + basse T) - parfois 5^{ème} étape : décomposition de l'hydroxycarbonate ou désorption des oxydes de carbone - conversion en oxyde complète à 400°C T réactions + élevées sous atmosphère inerte Influence du mode de chauffe (dynamique ou isotherme) sur les intermédiaires formés
[Kanelakopoulos 1986]	ATG sous air 0,5°C/min Spectroscopie IR	<u>Autoradiolyse :</u> Pu(C₂O₄)₂.6H₂O → Pu(C₂O₄)₂.4H₂O → Pu(C₂O₄)₂.2H₂O → Pu(C₂O₄)₂ → PuOCO₃.3H₂O → PuOCO₃	

[Karelin 1990]	ATG-DSC-ATD	$\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{95^\circ\text{C}} \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ non isolable
	Sous air	$\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{110^\circ\text{C}} \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	Presque tout le Pu(IV) est réduit en Pu(III), de couleur bleue
	IR	$\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{190^\circ\text{C}} \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$	- 1 ^{ère} et 2 ^{nde} déshydratations endothermiques, se recouvrent partiellement
	CPG	$\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{190^\circ\text{C}} \text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{3/2} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	- Fin de la déshydratation et réduction partielle du Pu se recouvrent (fraction réduite diminue lorsque la vitesse de chauffe augmente)
	UV-visible	$\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \xrightarrow{290^\circ\text{C}} \text{PuO}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{CO}$	- Ensuite réduction qualitative en milieu inerte, (meilleure avec chauffe isotherme à 150-190°C) pour donner un produit de composition indéfinie
		$2\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$	- Recouvrement avec la 5 ^{ème} étape (n'a lieu que sous chauffe dynamique)
		$\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{3/2} + \text{O}_2 \xrightarrow{290^\circ\text{C}} \text{PuOCO}_3 + 2\text{CO}_2$	
		$\text{PuOCO}_3 \xrightarrow{300-380^\circ\text{C}} \text{PuO}_2 + \text{CO}_2$	
[Vigier 2007b]	ATG	<u>Sous air :</u>	Contrôle des propriétés de l'oxyde par la T max atteinte durant le traitement thermique : porosité, surface spécifique, concentration en carbone résiduel
	Sous air statique ou flux d'argon	$\text{Pu}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Atmosphere : static air, Heating rate : } 2^\circ\text{C/min}} \text{Pu}^{\text{IV}}\text{O}_2$	Les premières étapes de la décomposition peuvent influencer significativement le départ du carbone de la phase solide, la création de porosités et la formation potentielle de fractions solides
	Rampe : 2°C/min jusqu'à 700°C	$\text{Pu}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{60-100^\circ\text{C}} \text{Pu}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{100-120^\circ\text{C}} \text{Pu}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{120-180^\circ\text{C}} \text{Pu}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	Déshydratation suivie de la décomposition des oxalates et de leur remplacement successifs par des carbonates jusqu'à obtenir un oxycarbonate de Pu(IV)
	M _{échantillon} ≈ 40 mg		Réduction totale du Pu(IV) en Pu(III) même sous air, après déshydratation totale de l'oxalate et aussitôt que les structures oxalato-carbonate commencent à se former
	DRX	$\text{Pu}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \xrightarrow{180-210^\circ\text{C}} \text{Pu}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1/2}(\text{CO}_3)_{1/2}$	Après décomposition totale de l'oxalate, le Pu(III) est ré-oxydé en Pu(IV)
	Spectroscopie UV-visible		Mécanismes différents sous air et sous argon=> surfaces spécifiques significativement différentes (11 et 20 m ² /g)
	IR		Formation de l'oxyde complète à 400°C sous air et 600°C sous argon
	BET		La poudre obtenue à 650°C sous argon contient jusqu'à 1% de carbone élémentaire (dû au redox complexe sous atmosphère inerte du CO dégagé)
		<u>Sous Ar :</u>	
		$\text{Pu}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pu}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pu}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pu}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \xrightarrow{320-600^\circ\text{C}} \text{Pu}^{\text{IV}}\text{O}_2$	

ATG-DSC

Sous air statique ou

sous flux d'Ar

(3NL/h)

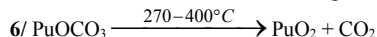
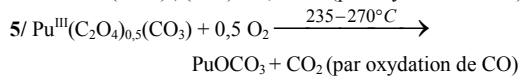
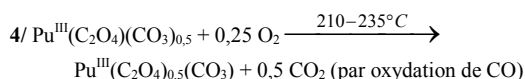
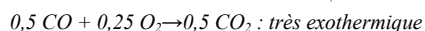
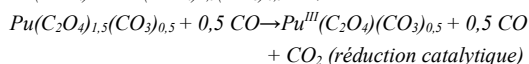
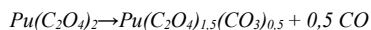
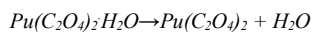
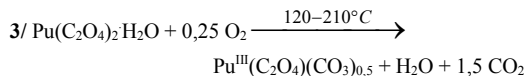
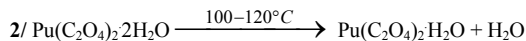
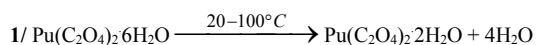
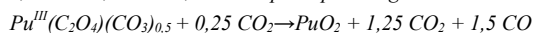
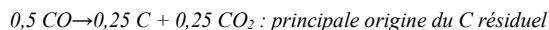
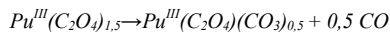
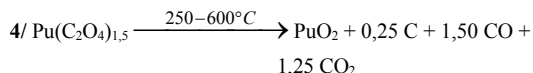
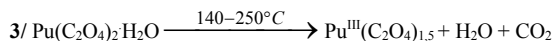
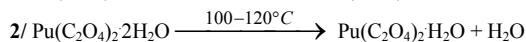
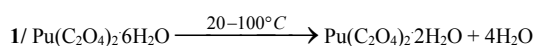
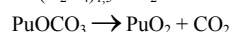
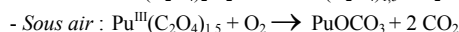
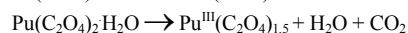
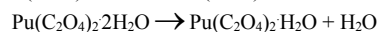
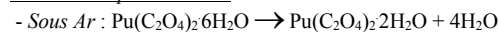
2°C/min

μ-CPG

DRX

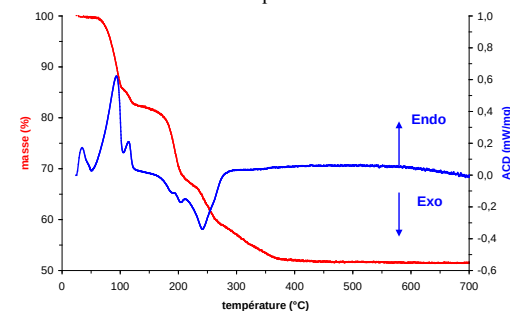
UV-vis

IR

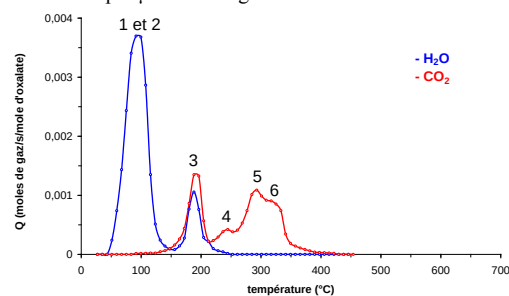
Sous air : 6 étapesSous Ar : 4 étapesSous "atmosphère mixte" :

⇒ Sous atmosphère mixte, pas de passage par un intermédiaire oxalato-carboné, et $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1,5}$ n'est pas formé sous air (mais si vitesse de chauffe + importante, beaucoup de gaz formés qui bloquent l'accès à l' O_2 d'où formation de l'intermédiaire)

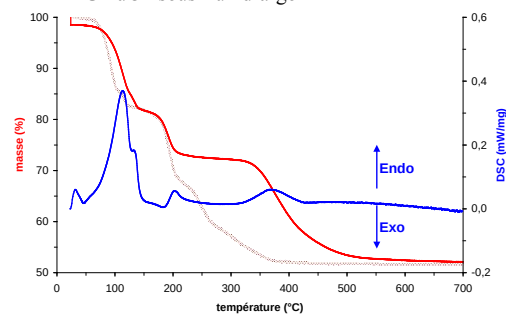
• ATG PuOx sous air statique



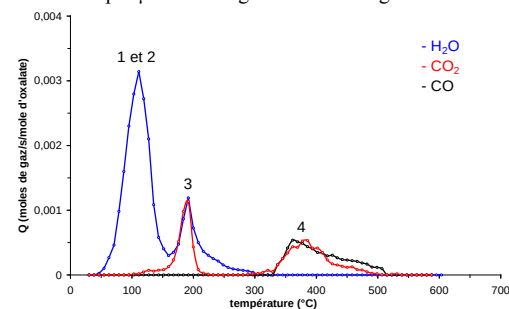
• Suivi par μ-CPG des gaz émis sous air



• ATG PuOx sous flux d'argon



• Suivi par μ-CPG des gaz émis sous argon



- Données cinétiques et thermodynamiques, diagrammes de spéciation et simulations

Tableau XLI – Mécanismes de décomposition thermique de l'oxalate de plutonium (IV) $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ décrits dans la littérature

Annexe A.8 : Mécanismes de décomposition thermique proposés pour $\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

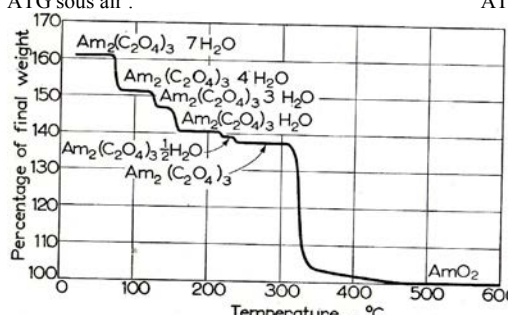
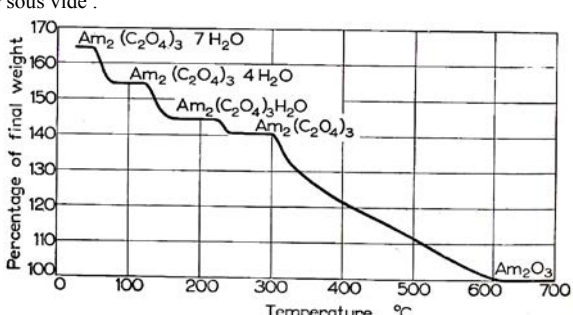
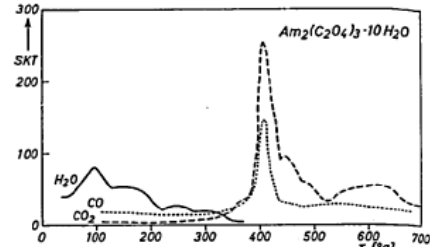
Réf.	Conditions expérimentales et techniques d'analyse	Mécanismes	Remarques
[Markin 1958]	Analyses chimique	<u>Sous air :</u>	Oxalate d'américium(III) initialement séché sous vide, d'où l'absence de 3 molécules d'eau Pas d'intermédiaire carbonate observé ici Am_2O_3 oxydé sous air à partir de 200°C
	ATG	$\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\sim 80^\circ\text{C}} \text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\sim 120^\circ\text{C}} \text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\sim 160^\circ\text{C}} \text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\sim 210^\circ\text{C}} \text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{\sim 240^\circ\text{C}} \text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{310-470^\circ\text{C}} \text{AmO}_2$	
	3°C/min	<u>Sous vide :</u>	
	Sous air et sous vide	$\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{50-80^\circ\text{C}} \text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{120-150^\circ\text{C}} \text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{210-240^\circ\text{C}} \text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{290-620^\circ\text{C}} \text{Am}_2\text{O}_3$	
[Weigel 1971]	ATG sous air		
	ATG sous vide	$\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{TA-50^\circ\text{C}} \text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{50-340^\circ\text{C}} \text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{390-430^\circ\text{C}} \text{Am}_2(\text{CO}_3)_3 \xrightarrow{430-470^\circ\text{C}} \text{Am}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \xrightarrow{470-520^\circ\text{C}} \text{Am}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{520-610^\circ\text{C}} \text{Am}_2\text{O}_3$	
	DRX	Dismutation du CO et formation de C résiduel : $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$	
			
[Mudher 1982]	ATG-ATD sous air et He	<u>Sous air :</u>	3 pics endothermiques de déshydratation : 70, 90 et 110°C 1 pic exothermique de décomposition : 375°C Décomposition auto-radiolytique observée, comparaison 0 à 10 jours
	4°C/min	$\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{140^\circ\text{C}} \text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{320-470^\circ\text{C}} \text{AmO}_2$	
[Vasilyev 1989] & [Vasilyev 1990]	ATG-ATD sous He et O ₂	<u>Sous He :</u> (mécanisme similaire à celui sous vide)	Déshydratation complète à 280°C quelle que soit l'atmosphère Décompositions exothermiques sous air et endothermiques sous hélium Sous hélium, formation d'intermédiaires dioxy-monocarbonate, l'épaulement du pic côté hautes T est dû à l'oxydation de l'intermédiaire en oxyde
	M _{échant} = 7-35 mg	$\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{fin: } 520^\circ\text{C}} \text{AmO}_{2-x}$	
	0,7°C/s	<u>Sous O₂ :</u>	
	DRX	$\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{190^\circ\text{C}} \text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{335-475^\circ\text{C}} \text{AmO}_2$ <u>Sous He :</u> $\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{120-230^\circ\text{C}} \text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{410-480^\circ\text{C, puis } 625^\circ\text{C}} \text{AmO}_2$	

Tableau XLII – Mécanismes de décomposition thermique de l'oxalate d'américium (III) $\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ décrits dans la littérature

Annexe A.9 : Mécanismes de décomposition thermique proposés pour $\text{Cm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Réf.	Conditions expérimentales et techniques d'analyse	Mécanismes	Remarques
[Scherer]1968]	ATG-SM 100°C/h Sous vide $M_{\text{échant}} \approx 100\mu\text{g}$	$\text{Cm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{60^\circ\text{C}} \text{Cm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{85^\circ\text{C}} \text{Cm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{100^\circ\text{C}} \text{Cm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{120^\circ\text{C}} \text{Cm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{140^\circ\text{C}} \text{Cm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{160^\circ\text{C}} \text{Cm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{175^\circ\text{C}} \text{Cm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{225^\circ\text{C}} \text{Cm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{250^\circ\text{C}} \text{Cm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{280^\circ\text{C}} \text{Cm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ $\text{Cm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{300^\circ\text{C}} \text{Cm}_2(\text{CO}_3)_{1.5}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5} + 1.5 \text{CO}$ $\xrightarrow{360^\circ\text{C}} \text{Cm}_2(\text{CO}_3)_2 + 0.5 \text{CO} + \text{CO}_2 \xrightarrow{420^\circ\text{C}} \text{Cm}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 + \text{CO}_2 \xrightarrow{510^\circ\text{C}} \text{Cm}_2\text{O}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 \xrightarrow{550^\circ\text{C}} \text{Cm}_2\text{O}_{3+x} + x \text{CO} + 1-x \text{CO}_2$ Oxydation partielle à 550°C: $\text{Cm}_2\text{O}_3 + x \text{CO}_2 \xrightarrow{590^\circ\text{C}} \text{Cm}_2\text{O}_{3+x} + \text{CO}$ $2 \text{Cm}_2\text{O}_{3+x} + \text{C} \xrightarrow{\approx 750^\circ\text{C}} 2 \text{Cm}_2\text{O}_{3+y} + (x-y) \text{CO}_2$	Oxalate anhydre instable Formation de C résiduel par dismutation du CO Environ 60% du CO se dismute en CO_2 et C pendant la première étape de décomposition Le mode de décomposition et les phases intermédiaires produites sont similaires à ceux des Ln
			Relative amount of carbon monoxide and carbon dioxide during decomposition.
[Vasilyev]1989] & [Vasilyev]1990]	ATG-ATD sous He et O_2 $M_{\text{échant}} = 7\text{-}35\text{mg}$ 0.7°C/s DRX	<u>Sous O_2 :</u> $\text{Cm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{170^\circ\text{C}} \text{Cm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ $\xrightarrow{365, 450 \text{ et } 535^\circ\text{C}} \text{CmO}_{2-x}$ $\text{Cf}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{150 \text{ puis } 190^\circ\text{C}} \text{Cf}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ $\xrightarrow{375\text{-}430^\circ\text{C}} \text{CfO}_2$ <u>Sous He :</u> $\text{Cm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{145^\circ\text{C}} \text{Cm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ $\xrightarrow{350\text{-}500, 570 \text{ et } 695^\circ\text{C}} \text{CmO}_2$ $\text{Cf}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{135 \text{ puis } 175^\circ\text{C}} \text{Cf}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ $\xrightarrow{415 \text{ et } 460^\circ\text{C}} \text{CfO}_2$ $\text{Bk}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{135 \text{ et } 220^\circ\text{C}} \text{Bk}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ $\xrightarrow{295, 310\text{-}400^\circ\text{C}} \text{BkO}_{2-x}$	Déshydratation complète à 280°C quelle que soit l'atmosphère Décompositions exothermiques sous air et endothermiques sous hélium Sous hélium, formation d'intermédiaires dioxy-monocarbonate pour Cm(III) et Cf(III), l'épaulement du pic côté hautes T est dû à l'oxydation de l'intermédiaire en oxyde Comportement particulier du Bk sous hélium : pic exothermique à 295°C précédant la décomposition du dioxy-monocarbonate endothermique – ce pic est dû à l'oxydation du Bk(III) en Bk(IV) par l'O des groupes oxalates (comme pour Ce) L'oxalate de Cm(III) se décompose sous auto-irradiation α après 160h

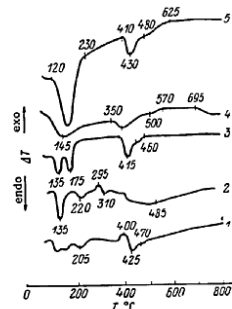


Fig. 1. DTA curves of hydrated oxalates of An(III) and Ce(III) in helium atmosphere: 1) $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 2) $\text{Bk}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 3) $\text{Cf}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 4) $\text{Cm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 5) $\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

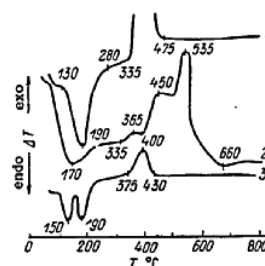


Fig. 2

Fig. 2. DTA curves of hydrated An(III) oxalates in oxygen: 1) $\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 2) $\text{Cm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 3) $\text{Cf}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Tableau XLIII – Mécanismes de décomposition thermique de l'oxalate de curium (III) $\text{Cm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ décrits dans la littérature

Annexe B : Techniques expérimentales

➤ Analyse thermogravimétrique (ATG), analyse thermique différentielle (ATD) et calorimétrie (DSC)

Le principe de l'analyse thermogravimétrique (ATG) est de mesurer de la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à une programmation de température. Cette technique de mesure globale des propriétés d'un solide peut aussi être couplée avec d'autres méthodes d'analyse effectuées simultanément, comme par exemple la calorimétrie (DSC) ou l'analyse thermique différentielle (ATD).

L'analyse thermique différentielle est une technique qui consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte (par exemple l'alumine), c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié. La calorimétrie différentielle à balayage (ACD ou DSC en anglais) permet quant à elle de mesurer les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence (grandeur plus quantitative que la simple mesure d'une température). Ces techniques se basent sur le fait que lors d'une transformation physique, une certaine quantité de chaleur est échangée avec l'échantillon pour être maintenu à la même température que la référence. Le sens de cet échange de chaleur entre l'échantillon et l'équipement dépend de la nature endothermique ou exothermique du processus de transition. Par intégration des signaux ATD ou DSC étalonnés, on peut calculer l'enthalpie de la réaction correspondante.

Ainsi, une canne ATG-ATD ou ATG-DSC montée dans une thermobalance permet l'acquisition simultanée des signaux de variation de masse en température et du flux de chaleur associé après étalonnage de l'appareil à l'aide de cinq métaux de référence, dont les températures de fusion sont réparties sur la gamme de température utilisée pour la calcination.

Les analyses thermiques en inactif ont été réalisées sur une thermobalance de marque Setaram Setsys 16/18 Supersonic. Les courbes ATG-ATD ont été enregistrées en chauffant de petites quantités de poudre (20-30 mg) de 20 à 1000 °C à différentes vitesses de chauffe linéaires (2, 5 et 10 °C/min) sous une atmosphère dynamique d'argon ou d'air (260 mL/min).

Les analyses thermogravimétriques en actif ont été réalisées sur plusieurs appareils différents, dans les conditions suivantes :

- rampes de température de 2, 5, 10 ou 20°C/min ;
- balayage dynamique d'air ou d'argon (3 NL/h) ;
- masse d'échantillon de 20 à 30 mg
- thermobalances : Netzsch STA 409C et Netzsch STA 449 (couplée à la μ -CPG) pour les échantillons uranium-plutonium, Setaram Setsys Evo et TA Instruments (couplée à la SM) pour les échantillons uranium-cérium.

➤ Analyse des gaz par spectrométrie de masse (SM), par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et par chromatographie gazeuse (μ -CPG)

Deux techniques d'analyse couplées à la thermogravimétrie ont été utilisées afin d'enregistrer en ligne les profils d'évolution de la phase gazeuse lors de la décomposition thermique : un spectromètre de masse de marque Pfeiffer QMA 400 (gaz protecteur : argon) et un spectromètre IR-TF de marque Thermo Scientific Nicolet 380 (gaz de balayage : azote).

Le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse repose sur l'action d'un champ électromagnétique sur une particule chargée. Après formation initiale d'ions à l'état gazeux à partir de l'échantillon, leur analyse, c'est-à-dire leur séparation en fonction de leur rapport masse/charge, est réalisée grâce à l'action soit d'un champ magnétique, soit d'un champ électrique, soit d'une combinaison des deux, chacun de ces champs pouvant être fixe ou variable. La spectrométrie de masse complète bien l'analyse thermogravimétrique car les indications fournies permettent de remonter aux masses molaires des molécules à l'origine des départs de masses mesurés. La connaissance des masses molaires des gaz dégagés, alliée à la connaissance chimique de l'échantillon, permet de déterminer quasi systématiquement la nature exacte de ces gaz. Des ambiguïtés peuvent néanmoins apparaître en cas de composés de même masse molaire (CO et N_2 de masses identiques 28 g.mol^{-1}).

Dans ce cas, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) peut apporter des réponses complémentaires. Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par la substance analysée. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans l'échantillon, et ainsi d'identifier les gaz de calcination. La figure ci-dessous regroupe les spectres des gaz de référence, utilisés pour identifier les composés gazeux émis au cours de la réaction.

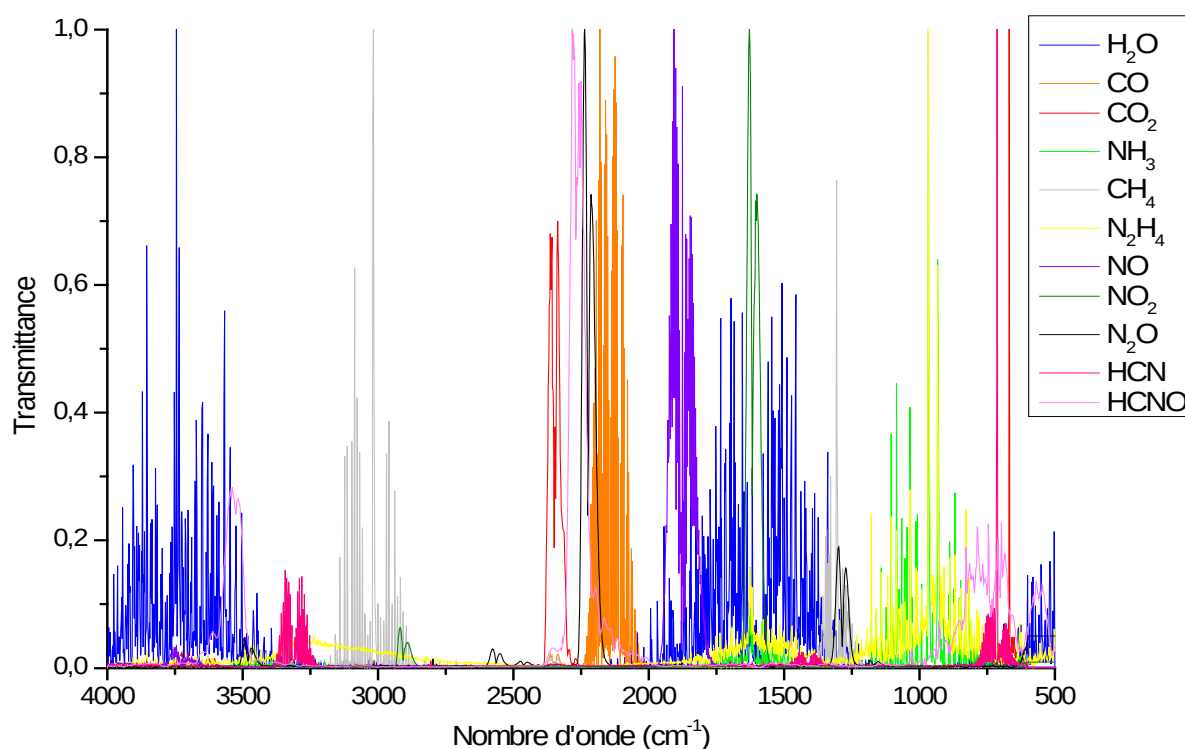


Figure 130 : Spectres IR des composés gazeux de référence

Le couplage ATG- μ -CPG a permis de quantifier uniquement les signaux de gaz carbonés (CO et CO_2) émis au cours de la calcination, car seuls ces derniers ont été étalonnés à ce jour.

➤ Diffraction des rayons X sur poudres (DRX) et en température (DRX-HT)

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre permet l'identification des phases cristallines, uniquement, composant un échantillon, à différents stades de calcination. En effet, une certaine phase cristalline va toujours donner lieu à des pics de diffraction dans les mêmes directions, suivant un certain angle incident, pour un certain rayonnement incident, afin de satisfaire la loi de Bragg. De plus, les

intensités relatives des pics de diffraction restent à peu près constantes d'une mesure d'échantillon à une autre. Ce diagramme de diffraction forme ainsi une véritable signature de la phase cristalline. Il est donc possible de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un mélange, en comparant les diffractogrammes obtenus aux bases de données existantes. Cependant, les phases amorphes ne peuvent pas être identifiées par ce biais.

Ainsi, les précipités oxalates, certains intermédiaires réactionnels obtenus au cours du traitement thermique et les poudres d'oxydes finales ont été analysés et identifiés d'un point de vue structural.

Les diagrammes de diffraction des rayons X à température ambiante ont été obtenus sur un diffractomètre de type Bruker AXS D8 Advance équipé d'un détecteur Lynx Eye. Le rayonnement monochromatique est produit par une anticathode de cuivre (tension : 40 kV ; intensité : 40 mA) à une longueur d'onde de 1,5418 Å correspondant à la raie $K\alpha$ du cuivre. Chaque échantillon est analysé suivant un intervalle de l'ordre de $0,02^\circ$ (en 2θ) et pour chaque angle de comptage, le temps de mesure est fixé à 0,5 secondes. A partir de scans dans le domaine $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, les raies obtenues ont été comparées à la base de données JCPDS afin d'identifier les phases en présence. Pour les échantillons radioactifs, une masse de quelques dizaines de mg de poudre est mélangée à un étalon interne (Si NIST 640b ou Au) puis enrobé dans une résine afin d'assurer le confinement de l'échantillon.

La diffraction des rayons X en température a été réalisée par chauffes successives des poudres sur un diffractomètre X'Pert PRO MPD Panalytical équipé d'une chambre en température sous atmosphère contrôlée. Le domaine angulaire utilisé était de 5° à 80° comme précédemment, et l'atmosphère gazeuse était soit de l'azote soit de l'air.

➤ Spectroscopie infrarouge (IR)

Des mesures par spectroscopie infrarouge ont été réalisées sur les poudres d'oxalate et de certains intermédiaires réactionnels jusqu'à l'oxyde.

La spectroscopie infrarouge exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires). Ces fréquences de résonance sont déterminées par la forme des surfaces d'énergie potentielle, les masses atomiques et par le couplage vibronique associé. Afin qu'un mode vibrationnel dans une molécule soit actif dans l'infrarouge, il doit être associé à des modifications du dipôle permanent. La fréquence de vibration peut être corrélée en première approche à la force de la liaison, et aux masses atomiques de terminaison, et ainsi associée à une liaison particulière. Il existe différents modes de vibration : étirements (stretching) symétriques et antisymétriques, cisaillement (scissoring), bascule (rocking), agitation hors du plan (wagging) et torsion (twisting).

Les spectres infrarouges ont été acquis de 400 à 4000 cm^{-1} , sur un spectromètre IR-TF de type Bruker Equinox 55 muni d'un ATR (réflexion totale atténuée) « Golden Gate », avec un cristal diamant permettant une mesure directe en réflexion sur une petite quantité de solide, sans pastillage préalable, avec comme référence l'air. Des tables permettent d'attribuer les bandes d'absorption observées aux différents groupes chimiques présents dans le matériau. Dans le cas plus précis des composés caractérisés au cours de cette étude, les attributions des principales bandes d'absorption observées expérimentalement sont récapitulées dans le tableau suivant.

Groupement	ν (cm ⁻¹)	Forme – Intensité	Vibration	Référence
H ₂ O	2600-3660	Large – Moyenne	ν_s OH	[Nakamoto2009]
C ₂ O ₄ ²⁻	1610	Large – Forte	ν_{as} CO	[Nakamoto2009]
	1460	Fine – Faible	ν_s CO	
	1350	Fine – Moyenne	ν_s CO + ν CC	
	1300	Fine – Moyenne	ν_s CO + δ OCO	
	940	Fine – Faible	ν_s CO + δ OCO	
	905	Fine – Faible	ν CC	
	790	Fine – Forte	δ OCO + ν MO	
CO ₃ ²⁻	1510	Large – Moyenne	ν_{as} CO	[Nakamoto2009]
	1360	Large – Moyenne	ν_{as} CO	
	1100	Large – Faible	ν_s CO	
	900	Large – Moyenne	π CO ₃	
	820	Fine – Faible	δ OCO	
N ₂ H ₅ ⁺	3330	Fine – Moyenne	ν NH ₂	[Sathyanarayana1978]
	3260	Fine – Moyenne	ν NH ₂	
	1590	Fine – Moyenne	δ NH ₂	
	1280	Fine – Faible	ω NH ₂	
	1170	Fine – Faible	τ NH ₂	[Heintz1986]
	1100	Fine – Faible	δ HNH	
	1080	Fine – Faible	τ NH ₂	
	1005	Fine – Faible	ν NN lié	[Braibanti1968]
	960	Fine – Faible	ν NN libre	[Brown D.B.1979]
	930	Fine – Faible	ν NN libre	[Kuppusamy1995]
CO ₂	2350	Fine – Moyenne	ν_{as} CO	[Nakamoto2009]
OCN ⁻	2190	Fine – Moyenne	ν OCN	[Bernitt1965]
CN ⁻	2010	Fine – Moyenne	ν CN	[Bernitt1965]

Tableau XLIV – Attribution des principales bandes d'absorption IR des oxalates étudiés

Ces caractérisations ont permis de mettre en évidence l'évolution des groupements oxalate, carbonate et hydrazinium au cours du traitement thermique et d'assurer également l'identification des espèces carbonées résiduelles présentes dans la poudre oxyde.

➤ Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Elle consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la topographie de la surface. À

partir des autres types de contraste issus des interactions électrons-matière, cette technique permet également d'obtenir des observations complémentaires (analytiques, cristallographiques, magnétiques et électriques) sur la surface observée.

Les observations microscopiques et les cartographies élémentaires ont été réalisées sur un microscope électronique à balayage environnemental de marque Quanta 600F Bruker AXS, équipé d'un détecteur d'électrons secondaires.

➤ **Analyseur carbone-soufre (C-S)**

Le pourcentage massique en carbone des composés à différents stades de leur décomposition thermique a été mesuré grâce à un analyseur carbone-soufre de marque Horiba EMIA-320V.

Ce dernier permet de mesurer le carbone et le soufre extraits de l'échantillon analysé par combustion sous flux d'oxygène dans un four à induction haute-fréquence programmable. Les oxydes gazeux ainsi formés sont quantifiés par un détecteur NDIR (non dispersive infrared gaz analyser). La précision des mesures est de 0.0002%(m/m) après calibration.

Annexe C : Utilisation du logiciel *Netzsch Thermokinetics 3.1*® pour l'analyse cinétique

Le logiciel *Netzsch Thermokinetics 3.1* est un module dédié à l'analyse cinétique de différents types de mesures thermiques, acquises expérimentalement par thermogravimétrie (ATG), analyse thermique différentielle (ATD), calorimétrie (DSC), spectrométrie de masse (MS en mode MID), infrarouge (IR-TF), dilatométrie, rhéométrie ou analyse diélectrique (DEA).

L'analyse cinétique permet de déterminer un jeu de paramètres cinétiques, par exemple le nombre d'étapes élémentaires, la contribution de chaque étape par rapport au processus total (e.g. palier d'ATG ou d'enthalpie), le type de réaction, l'énergie d'activation et l'ordre de la réaction pour chaque étape. Ces paramètres peuvent ensuite être utilisés pour faire des prédictions et de l'optimisation.

➤ Etapes de l'analyse :

1) Mesures :

Les données d'entrée pour l'analyse cinétique doivent se présenter sous forme d'un ensemble, soit de mesures dynamiques à différentes vitesses de chauffe (minimum 3), soit de mesures isothermes à différentes températures (minimum 3). Le logiciel est également capable d'analyser un jeu de mesures expérimentales dynamiques et isothermes, ce qui peut s'avérer nécessaire afin d'obtenir des informations complètes sur la cinétique d'un système. Les données expérimentales peuvent être obtenues à partir d'instruments Netzsch ou d'autres marques. La lecture de données provenant d'instruments différents est possible via l'interface générale de fichier ASCII.

2) Analyse cinétique :

Deux approches différentes pour l'analyse cinétique de processus chimiques sont possible : sans modèle (« model-free ») et avec modèle (« model-based »).

La première est assez simple et largement utilisée. L'approche sans modèle permet uniquement de calculer l'énergie d'activation des processus sans étapes parallèles ou compétitives, et ensuite de faire des prédictions. Par contre, elle ne permet pas de déterminer le nombre d'étapes élémentaires, leur contribution à l'effet total de la réaction ou l'ordre réactionnel de chaque étape.

A l'inverse, l'analyse avec modèle se base sur l'hypothèse de modèles cinétiques pour chaque étape élémentaire d'un processus, fait appel à des méthodes numériques poussées pour résoudre les systèmes d'équations différentielles et faire des comparaisons statistiques entre les différents modèles utilisés, afin de caractériser complètement la cinétique d'un processus complexe.

Le logiciel *Netzsch Thermokinetics* permet à l'utilisateur de réaliser ces deux types d'analyse (avec et sans modèle).

L'analyse sans modèle comprend des méthodes d'évaluation de type ASTM 698, analyse de Friedman et analyse d'Ozawa-Flynn-Wall.

L'analyse cinétique avec modèle se base sur des modèles incluant jusqu'à six étapes élémentaires, qui peuvent être indépendantes, parallèles, ou compétitives. Chaque étape élémentaire peut être décrite par l'un des types de réactions présentés dans le Tableau XLV, auquel correspond une fonction de modèle cinétique particulière $f(\alpha)$.

Code	$f(\alpha)$	Type de réaction
F1	$(1-\alpha)$	Réaction du premier ordre
F2	$(1-\alpha)^2$	Réaction du second ordre
Fn	$(1-\alpha)^n$	Réaction d'ordre n
R2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	Réaction interfaciale en 2 dimensions
R3	$3(1-\alpha)^{2/3}$	Réaction interfaciale en 3 dimensions
D1	$1/2\alpha$	Diffusion en 1 dimension
D2	$-1/\ln(1-\alpha)$	Diffusion en 2 dimensions
D3	$(3/2)(1-\alpha)^{1/3}/[(1-\alpha)^{-1/3}-1]$	Diffusion en 3 dimensions (type Jander)
D4	$(3/2)/[(1-\alpha)^{-1/3}-1]$	Diffusion en 3 dimensions (type Ginstling-Brounstein)
B1	$\alpha(1-\alpha)$	Equation de Prout-Tompkins simple
Bna	$(1-\alpha)^n \alpha^a$	Equation de Prout-Tompkins étendue (na)
C1 P	$(1-\alpha)(1+\alpha K_{cat})$	Réaction du premier ordre avec autocatalyse par le produit P
Cn P	$(1-\alpha)^n(1+\alpha K_{cat})$	Réaction d'ordre n avec autocatalyse par le produit P
A2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	Nucléation en 2 dimensions
A3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	Nucléation en 3 dimensions
An	$n(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{(n-1)/n}$	Nucléation en n dimensions (croissance des nucléi selon la loi d'Avrami-Erofeev)

Tableau XLV – Fonctions de modèles cinétiques du logiciel *Netzsch Thermokinetics 3.1* [Opfermann2000]

Pour chaque modèle, un jeu de paramètres cinétiques inconnus doit être déterminé, suivant le nombre d'étapes et les types de réactions associés, comme par exemple l'énergie d'activation, le facteur pré-exponentiel, l'ordre de la réaction, l'ordre d'autocatalyse (pour les réactions autocatalytiques), la contribution de chaque étape élémentaire, etc. Tous les paramètres inconnus sont calculés en confrontant les courbes expérimentales et les courbes simulées pour un modèle donné avec des types de réactions donnés. La comparaison statistique des simulations obtenues pour différents modèles permet de sélectionner le modèle le plus approprié avec le jeu de paramètres cinétiques correspondant.

Dès que l'analyse cinétique est complétée et que le modèle cinétique ainsi que tous les paramètres cinétiques associés sont déterminés, ces données peuvent être utilisées pour le deuxième volet du logiciel *Thermokinetics* : la prédiction et l'optimisation.

➤ Prédiction du comportement du système pour un nouveau programme de température :

L'utilisateur rentre le programme de température désiré et le logiciel fait une simulation du comportement du système sur la base des paramètres cinétiques précédemment calculés. Ainsi, il n'est pas nécessaire de réaliser de nouvelles acquisitions expérimentales pour chaque programmation en température que l'on souhaite tester. Les grandeurs suivantes peuvent être simulées :

- signal mesuré (TG, DTA, etc.) ;
- réactions partielles ;
- perte de masse partielle ;
- aire partielle, etc. ;
- concentration des réactifs.

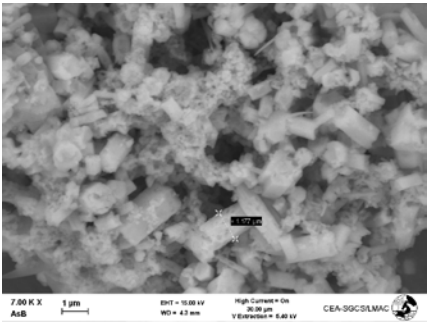
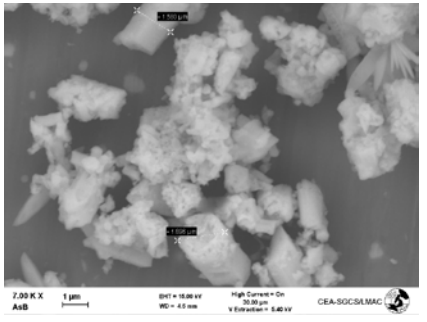
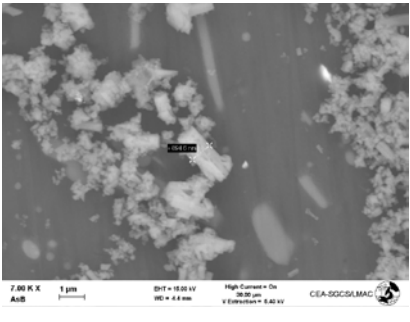
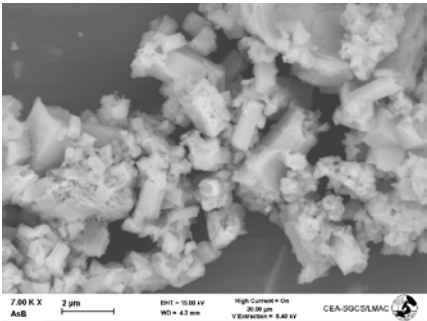
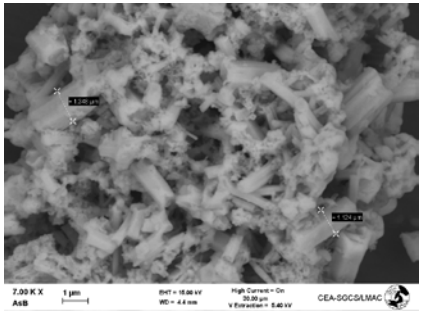
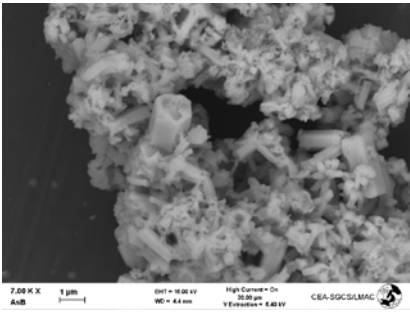
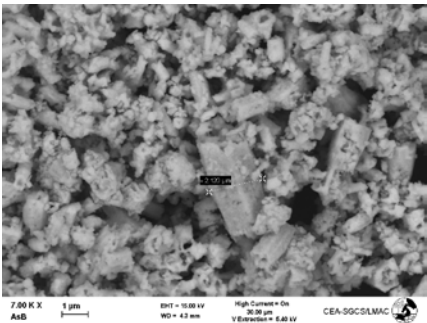
Les prédictions peuvent être faites pour une ou plusieurs mesure(s) isotherme(s), pour des mesures dynamiques comme la chauffe, pour des segments isothermes ou dynamiques avec des oscillations journalières de température et pour n'importe quelle séquence de tels segments de température.

Annexe D : Synthèse des poudres d'oxalates

➤ Oxalate d'uranium-cérium

L'oxalate mixte uranium-cérium utilisé dans cette étude provient d'un lot synthétisé en milieu triphasique selon un mode d'agitation en colonne pulsée [Borda], lors d'un essai mené au laboratoire DTEC/SGCS/LGCI.

L'évolution de la poudre au cours de la calcination sous air et sous argon a été suivie par microscopie MEB : les observations réalisées sont présentées ci-dessous, avec l'atmosphère et la température de calcination indiquées en légende.

UCeOx air 110°C 	UCeOx air 150°C 	UCeOx air 235°C 
UCeOx air 325°C 	UCeOx air 390°C 	UCeOx air 530°C 
UCeOx air 1000°C 		

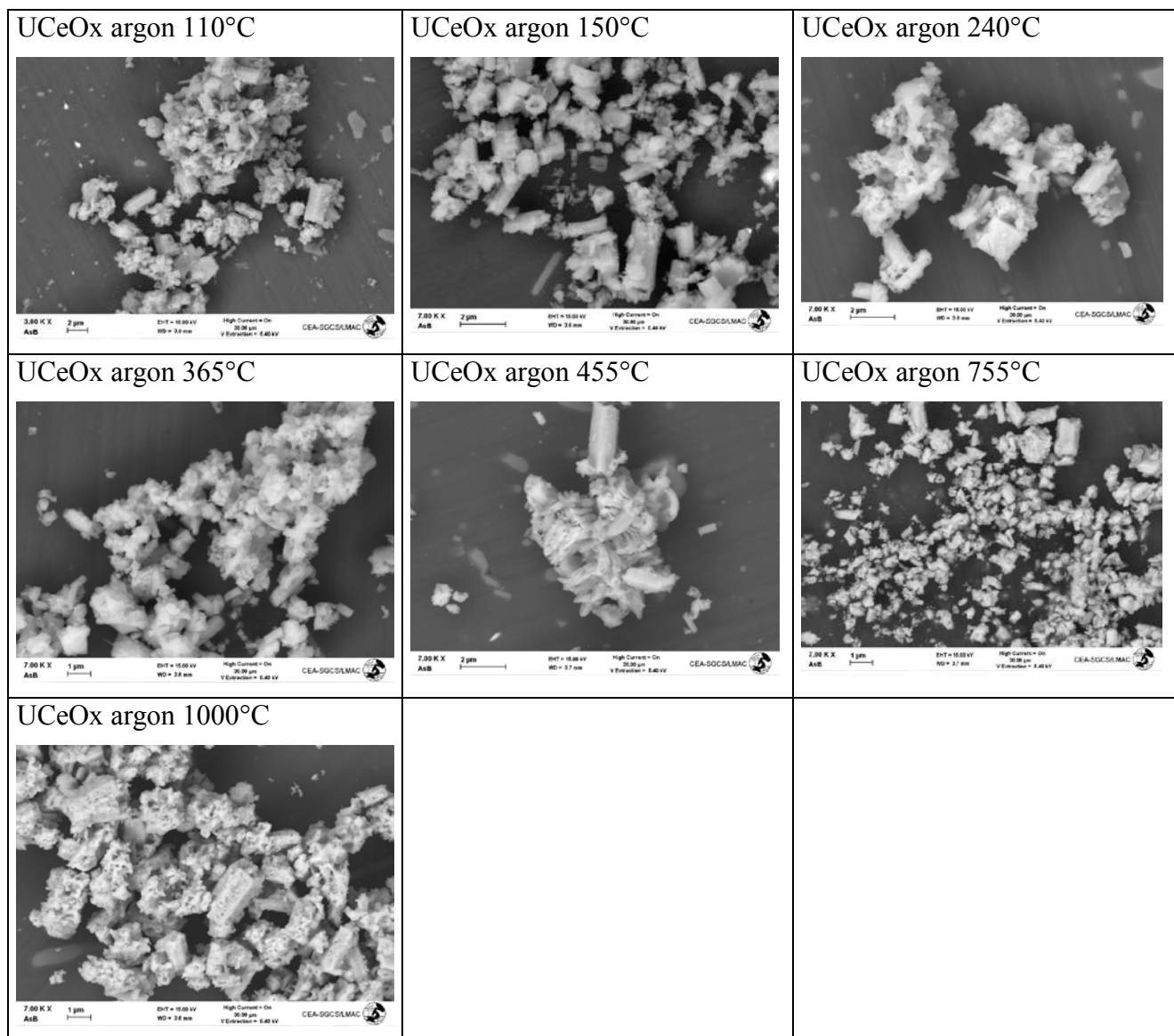


Tableau XLVI – Clichés MEB des intermédiaires de décomposition thermique de l’oxalate mixte uranium-cérium sous air et sous argon

➤ Oxalate d’uranium-plutonium

L’oxalate mixte uranium-plutonium a été synthétisé en réacteur à effet vortex (R.E.V., cf. Figure 131), en mélangeant une solution d’acide oxalique d’une part et une solution contenant du nitrate d’hydrazinium en plus des nitrates d’uranium(IV) et de plutonium(III) d’autre part. Ces réactifs sont ajoutés via une pompe péristaltique à débit constant au sein du réacteur contenant une solution tampon avec un léger excès d’oxalate d’hydrazinium, sous agitation. Le trop-plein sort du réacteur par la surverse et est filtré en continu sous vide (cf. Figure 131). Le précipité est ensuite rincé avec une aliquote de la solution tampon puis avec un mélange éthanol-eau (90:10) et, après avoir été divisé, il est séché à température ambiante pendant au moins une nuit.

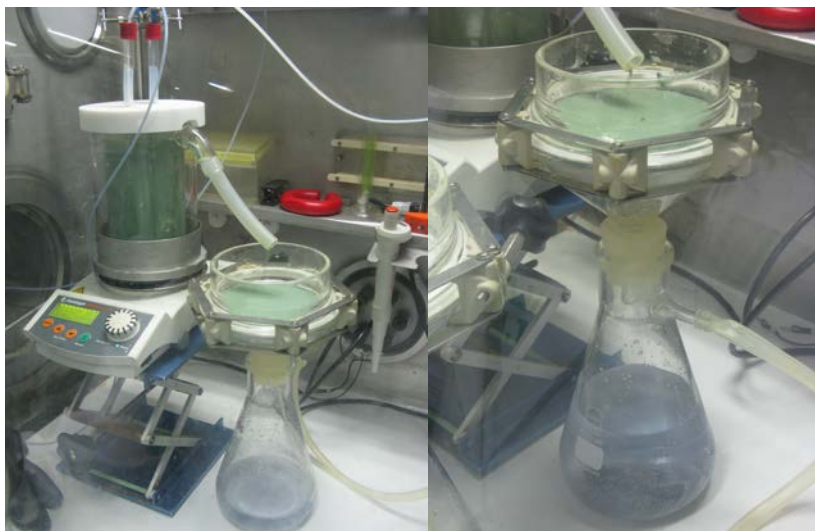


Figure 131 : Photos du montage expérimental pour la synthèse en REV de l'oxalate mixte uranium-plutonium

Le précipité oxalate mixte obtenu est caractérisé par granulométrie, DRX, UV-visible et IR-TF, avant calcination sous atmosphère contrôlée en four (cf. Figure 132) ou en thermobalance. L'oxyde est ensuite caractérisé en mesurant la teneur en carbone, la surface spécifique, les teneurs en U/Pu par TIMS, et plus ponctuellement par observations au MEB.

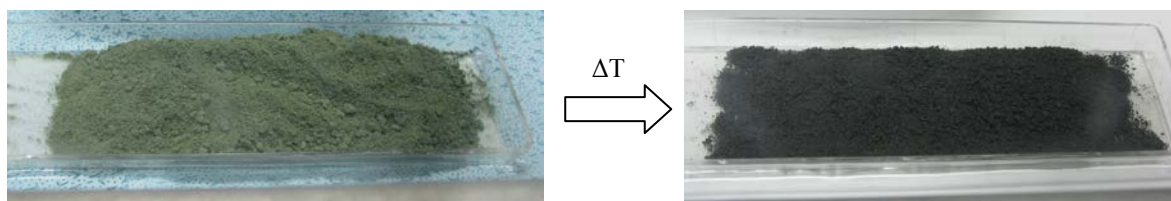


Figure 132 : Photos des nacelles contenant le précipité oxalate mixte uranium-plutonium avant calcination (vert) et après calcination en four sous atmosphère inerte (noir)

La figure suivante présente une observation au MEB du résidu oxyde, présentant la même morphologie que le précurseur oxalate initial.

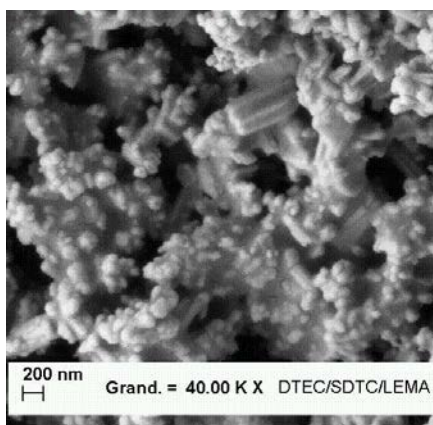


Figure 133 : Cliché MEB du résidu oxyde obtenu après calcination sous atmosphère inerte d'un oxalate mixte uranium-plutonium synthétisé en REV

Annexe E : Calcul des titres $x_{CO,eq}$ et $x_{CO_2,eq}$

Pour l'équilibre de Boudouard :



On a :

$$\begin{cases} x_{CO} + x_{CO_2} + x_{Ar} = 1 = x_{CO,eq} + x_{CO_2,eq} + x_{Ar,eq} \\ K_{eq} = \frac{x_{CO_2,eq}}{x_{CO,eq}^2} \\ n_{CO} - n_{CO,eq} = 2(n_{CO_2,eq} - n_{CO_2}) \\ n_{CO,eq} + n_{CO_2,eq} + n_{Ar,eq} = n_{t,eq} = \underbrace{n_{CO} + n_{CO_2} + n_{Ar}}_{n_{t0}} - \underbrace{(n_{CO_2,eq} - n_{CO_2})}_{\Delta n} \end{cases}$$

D'où :

$$\begin{cases} \frac{n_{CO}}{n_{t0}} - \frac{n_{t,eq}}{n_{t0}} \frac{n_{CO,eq}}{n_{t,eq}} = 2 \left(\frac{n_{CO_2,eq}}{n_{t,eq}} \frac{n_{t,eq}}{n_{t0}} - \frac{n_{CO_2}}{n_{t0}} \right) = 2\alpha \\ \beta = \frac{n_{t,eq}}{n_{t0}} = 1 - \frac{\Delta n}{n_{t0}} = 1 - \alpha \end{cases} \quad \text{en posant } \alpha = \frac{\Delta n}{n_{t0}} \text{ et } \beta = \frac{n_{t,eq}}{n_{t0}}$$

Soit :

$$\begin{cases} x_{CO} - \beta x_{CO,eq} = 2(\beta x_{CO_2,eq} - x_{CO_2}) \\ \beta x_{CO_2,eq} = \alpha + x_{CO_2} = 1 - \beta + x_{CO_2} \end{cases}$$

Ainsi :

$$\begin{cases} \beta x_{CO,eq} = x_{CO} - 2(1 - \beta) \\ K_{eq} x_{CO,eq}^2 = x_{CO_2,eq} = \frac{1 - \beta + x_{CO_2}}{\beta} \end{cases}$$

Alors :

$$\begin{cases} [x_{CO} - 2(1 - \beta)] K_{eq} x_{CO,eq} = 1 - \beta + x_{CO_2} \\ \beta(2 - x_{CO,eq}) = 2 - x_{CO} \end{cases}$$

On en déduit :

$$x_{CO} K_{eq} x_{CO,eq} - 2 \frac{x_{CO} - x_{CO,eq}}{2 - x_{CO,eq}} K_{eq} x_{CO,eq} = \frac{x_{CO} - x_{CO,eq}}{2 - x_{CO,eq}} + x_{CO_2} \text{ car } 1 - \beta = \frac{x_{CO} - x_{CO,eq}}{2 - x_{CO,eq}}$$

L'équation du second degré donnant $x_{CO,eq}$ est donc :

$$(2 - x_{CO})K_{eq}x_{CO,eq}^2 + (1 + x_{CO_2})x_{CO,eq} - (x_{CO} + 2x_{CO_2}) = 0$$

Les expressions de $x_{CO,eq}$ et $x_{CO_2,eq}$ sont ainsi déduites :

$$\begin{cases} x_{CO,eq} = \frac{-(1 + x_{CO_2}) + \sqrt{(1 + x_{CO_2})^2 + 4K_{eq}(x_{CO} + 2x_{CO_2})(2 - x_{CO})}}{2K_{eq}(2 - x_{CO})} \\ x_{CO_2,eq} = K_{eq} \left(\frac{-(1 + x_{CO_2}) + \sqrt{(1 + x_{CO_2})^2 + 4K_{eq}(x_{CO} + 2x_{CO_2})(2 - x_{CO})}}{2K_{eq}(2 - x_{CO})} \right)^2 \end{cases}$$

⇒ Dans le cas où il n'y a pas de gaz inerte, $x_{CO} + x_{CO_2} = 1$ donc en remplaçant dans les expressions ci-dessus, on retrouve bien :

$$\begin{aligned} x_{CO,eq} &= \frac{-(1 + (1 - x_{CO})) + \sqrt{(1 + (1 - x_{CO}))^2 + 4K_{eq}(x_{CO} + 2(1 - x_{CO}))(2 - x_{CO})}}{2K_{eq}(2 - x_{CO})} \\ &= \frac{-(2 - x_{CO}) + \sqrt{(2 - x_{CO})^2 + 4K_{eq}(2 - x_{CO})^2}}{2K_{eq}(2 - x_{CO})} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4K_{eq}}}{2K_{eq}} \end{aligned}$$

⇒ Dans le cas où il y a beaucoup de gaz inerte, x_{CO} et $x_{CO_2} \ll 1$, on a :

$$x_{CO,eq} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8K_{eq}(x_{CO} + 8x_{CO_2})}}{4K_{eq}}.$$

ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE D'OXALATES D'ACTINIDES EN OXYDES

Résumé

Les oxydes mixtes d'uranium et de plutonium sont les matières premières privilégiées des combustibles nucléaires de nouvelles générations. Les mécanismes de leur élaboration par décomposition thermique d'oxalates mixtes, précurseurs de référence, font l'objet des présentes recherches, en vue d'une maîtrise plus aboutie des caractéristiques physico-chimiques du solide produit. La décomposition thermique de différents précurseurs oxalates en oxydes a donc été analysée expérimentalement sous atmosphères inerte et oxydante, les processus réactionnels ont été clarifiés, les paramètres thermodynamiques et cinétiques déterminés et des modèles physico-chimiques prédictifs ont été proposés.

La méthodologie d'étude expérimentale de ce processus jusqu'à sa modélisation a tout d'abord été développée à l'aide de composés modèles à base de lanthanides, de complexité croissante. La conversion en oxyde des oxalates simples de Nd et Ce, comparée à celle de l'oxalate de Pu(III), a permis de cerner l'effet du redox du métal. Des oxalates doubles lanthanide-hydrazinium, par un comportement spécifique dû à leur structure cristallographique singulière, ont ensuite illustré de manière exacerbée l'importance des interactions gaz-gaz et solide-gaz en présence notamment de gaz réactifs azotés.

La résolution globale des mécanismes de décomposition des oxalates mixtes d'actinides en oxydes a bénéficié ensuite d'une approche comparative des systèmes U-Ce, Th-Pu et U-Pu, compte tenu d'analogies structurales ciblées. Un mécanisme général en cinq étapes élémentaires principales a été proposé, associé à des données thermodynamiques et cinétiques. Ceci a notamment permis de simuler les diagrammes de spéciation de la phase solide suivant différentes programmations de température (linéaire ou de type double-four industriel), aussi bien pour le système simulant U-Ce utilisé dans les essais systématiques d'optimisation technologique du procédé que pour le système d'intérêt U-Pu.

Enfin, une première ébauche de modèle « procédé » a été réalisée en considérant les phénomènes de transport associé à deux réactions-clés pour ces systèmes : l'étape de décomposition thermique de l'oxalate anhydre en oxyde et l'équilibre de Boudouard entre gaz carbonés. La réactivité du système et les phénomènes prépondérants concernant les flux de gaz de calcination dégagés et la formation de carbone élémentaire au sein d'un lit de poudre statique ont pu être simulés globalement.

Mots clés

Décomposition thermique / Modélisation / Oxalate / Actinide / Oxyde / Co-conversion

EXPERIMENTAL STUDY AND MODELLING OF THE THERMAL DECOMPOSITION OF ACTINIDE OXALATES INTO OXIDES

Abstract

Mixed uranium-plutonium oxides are preferential raw materials for new generation nuclear fuels. The research project presented herein deals with their elaboration process by thermal decomposition of mixed oxalates, as reference precursors, in order to improve the physicochemical characteristics of the resulting product.

The thermal decomposition of several oxalate precursors into oxides was thus experimentally studied under both inert and oxidizing atmospheres, the reaction mechanisms were determined, as well as the thermodynamics and kinetics, and predictive physicochemical models were proposed.

The methodology of the study up to the modelling was first developed using lanthanide model compounds with increasing complexity. The conversion into oxides of simple Nd and Ce oxalates, compared with Pu(III) oxalate, allowed to understand the role of the metal cation redox properties. Double lanthanide-hydrazinium oxalates, displaying a specific behaviour due to their peculiar crystallographic structure, underlined the importance of gas-gas and solid-gas interactions.

Then, the global resolution of the decomposition mechanisms of mixed actinide oxalates into oxides was carried out through a comparative approach of U-Ce, Th-Pu and U-Pu systems, given ... analogies. A general mechanism including five main steps was proposed, with the corresponding thermodynamic and kinetic parameters. This especially enabled to simulate the speciation diagrams of the solid phases according to different temperature programs (linear or double industrial oven) for the U-Ce surrogate system (used in systematic technological process optimisation tests) as well as for the U-Pu system of interest.

Finally, a first attempt at process modelling was undertaken, taking into account transport phenomena associated with two key-reactions for these systems: the thermal decomposition of anhydrous oxalate into oxide and the Boudouard equilibrium between carbonaceous species. The overall system reactivity and the predominant phenomena concerning evolved gas fluxes and elemental carbon formation, within a static powder bed, were simulated.

Keywords

Thermal decomposition / Modelling / Oxalate / Actinide / Oxide / Co-conversion