

UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole Doctorale « Science, Technologie et Santé » ED n°258

N° 59-2005

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Chimie, Chimie – Physique

Spécialité : Sciences des Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Damien BREGIROUX

Synthèse par voie solide et frittage de céramiques à structure monazite

Application au conditionnement des actinides mineurs

Présentée et soutenue publiquement le 16 novembre 2005 devant la commission d'examen :

<i>M. E. CHAMPION</i>	Professeur, SPCTS, Limoges	Président
<i>M. J.-M. HEINTZ</i>	Professeur, ICMCB, Bordeaux	Rapporteur
<i>M. R. BERJOAN</i>	Directeur de Recherche, PROMES-CNRS, Perpignan	Rapporteur
<i>M. R.J.M. KONINGS</i>	Chargé de Recherche, ITU, Karlsruhe, Allemagne	Examineur
<i>M. D. BERNACHE-ASSOLLANT</i>	Professeur, ENS des Mines, Saint Etienne	Directeur de thèse
<i>Mme F. AUDUBERT</i>	Chercheur, CEA, Cadarache	Co-encadrante

Remerciements

Dimanche 4 décembre 2005, dans un appartement place de la Cité à Limoges. Il est 13h22, et j'ai mal à la tête, la faute aux Dionysos qui font des concerts trop sportifs et à Fidj' qui sait trop bien recevoir ses amis...

J'en suis donc à l'écriture de ma page de remerciements, petit exercice qui impose une revue-bilan des personnes rencontrées lors des trois dernières années. Et je m'aperçois que, l'air de rien, j'en ai croisé du monde en trois ans !

Certains aiment garder le meilleur pour la fin. Moi, c'est le contraire. Je commence donc par remercier Fabienne Audubert, qui m'a suivi et soutenu dans mon travail avec une disponibilité et une gentillesse sans faille. Certains pensent que j'ai fait le bon choix en venant à Cadarache. Pour moi, la question ne se pose même pas, c'est une évidence que tout aurait été moins bien ailleurs.

Merci également à Didier Bernache-Assollant pour avoir dirigé cette thèse et pour ses précieux conseils de haute volée, aussi bien scientifiques qu'œnologiques.

Merci à Messieurs Jean-Marc Heintz, René Berjoan et Rudy Konings d'avoir accepté de juger ce travail. J'ai également été très heureux qu'Eric Champion soit président de mon jury de thèse.

Les 8 premiers mois de ma thèse se sont déroulés au SCPTS, à Limoges. Qu'on se le dise, c'est tout plein de gens formidables là-bas : David, Fidj', Nono, Laf, Eric, David, Etienne, Bernadette, Isa et Sylvie, sans oublier bien sûr Sandrine, qui m'a transmis le bébé monazite (et à qui je le donne maintenant ?).

Puis la suite s'est donc déroulée à Cadarache, où j'ai coulé pendant plus de deux années des jours heureux en la très bonne compagnie de Mathias, Christophe, et des Fabiennes, auxquels il faut ajouter une myriade de stagiaires, thésards, post-docs et autres DRT. J'adresse une mention spéciale à Loïc qui a travaillé 6 mois avec moi, et pour qui, je l'espère, cette expérience aura été aussi enrichissante que pour moi.

De nombreuses caractérisations n'auraient pu être réalisées sans le concours de nombreuses personnes. Que toutes reçoivent ici mes plus chaleureux remerciements : Hélène Rouquette pour tous les essais au Labo UO₂, Renaud Belin et Philippe Valenza pour les essais Pu et Am au Lefca, Isabelle Félines pour les caractérisations MEB, Ludivine Moga pour les mesures de chaleur spécifique à l'Ecole des Mines d'Albi, Benoît Naïtali pour les mesures de conductivité thermique au GEMH à l'ENSCI à Limoges, Mourad Benabdesselam pour les mesures de réflectance au LPES à Nice, Virginie Serin pour les caractérisations EELS au CEMES à Toulouse, et Thibault Charpentier enfin pour les analyses RMN au CEA-Saclay.

J'ai également énormément apprécié les réunions avec Nicolas Dacheux, Nicolas Clavier et Olivier Terra, le trio de choc, les trois mousquetaires, les 2 be 3 de l'IPN d'Orsay. Je suis vraiment très heureux de pouvoir bientôt y poser mes valises.

Enfin, c'est l'occasion de rappeler, ou d'annoncer, à tous mes proches, qu'ils soient de ma famille, amis de plus ou moins longue date, coloc', camarades de grimpe ou de régates, combien leur présence et leur soutien m'ont été et me seront toujours précieux.

Merci à tous...

Table des matières

Table des matières	i
Introduction	1
<hr/> <hr/>	
Partie A - Revue bibliographique	3
CHAPITRE I. CONTEXTE DE L'ETUDE	5
I.1. Introduction	5
I.2. Les déchets nucléaires	5
I.2.1. Définition	5
I.2.2. Provenance des déchets nucléaires	6
I.2.3. La radiotoxicité des déchets nucléaires	6
I.3. La gestion des déchets nucléaires	7
I.3.1. Classement des déchets nucléaires	7
I.3.2. La loi du 30 décembre 1991	8
I.3.3. Les différentes voies de recherche abordées concernant les HAVL	9
I.3.3.1. La séparation des radionucléides à vie longue	9
I.3.3.1.1. Principe	9
I.3.3.1.2. Les procédés pour la séparation poussée	9
I.3.3.2. La transmutation	10
I.3.3.3. Le conditionnement des radionucléides à vie longue	11
I.3.3.3.1. Principe	11
I.3.3.3.2. Propriétés requises pour une matrice de conditionnement de radionucléides	11
I.3.3.3.2.1. Résistance aux irradiations	11
I.3.3.3.2.2. Résistance à l'altération aqueuse	12
I.3.3.3.2.3. Autres propriétés	12
I.3.3.3.3. La vitrification des déchets	12
I.3.3.3.4. Le conditionnement spécifique dans des matrices céramiques	13
I.3.3.4. Le stockage en formation géologique profonde	13
I.4. Le conditionnement spécifique des actinides	13
I.4.1. La zirconolite	14
I.4.1.1. Description de la zirconolite	14
I.4.1.2. Elaboration des pastilles de zirconolite	14
I.4.1.3. Propriétés de la zirconolite	14
I.4.1.3.1. Résistance aux irradiations	14
I.4.1.3.2. Résistance à l'altération aqueuse	15

I.4.2.	<i>La britholite</i>	15
I.4.2.1.	Description de la britholite	15
I.4.2.2.	Elaboration des pastilles de britholite	15
I.4.2.3.	Propriétés de la britholite	16
I.4.2.3.1.	Résistance aux irradiations	16
I.4.2.3.2.	Résistance à l'altération aqueuse	16
I.4.3.	<i>Le phosphate - diphosphate de thorium (PDT)</i>	16
I.4.3.1.	Description du PDT	16
I.4.3.2.	Elaboration des pastilles de PDT	16
I.4.3.3.	Propriétés du PDT	17
I.4.3.3.1.	Résistance aux irradiations	17
I.4.3.3.2.	Résistance à l'altération aqueuse	17
CHAPITRE II.	LA MONAZITE	19
II.1.	Introduction	19
II.2.	Les orthophosphates de terres rares	19
II.2.1.	<i>Généralités</i>	19
II.2.2.	<i>Approche cristallographique</i>	19
II.2.3.	<i>Comportement thermique</i>	22
II.2.3.1.	Cas de la forme anhydre monazite	22
II.2.3.2.	Cas de la forme hydratée rhabdophane	22
II.3.	Les différentes voies de synthèse de la monazite	23
II.3.1.	<i>La voie liquide</i>	23
II.3.1.1.	Synthèse par précipitation dans l'urée fondue	23
II.3.1.2.	Synthèse à partir de nitrates ou de chlorures	23
II.3.1.3.	Synthèse par voie hydrothermale	24
II.3.1.4.	Synthèse par flash combustion en voie liquide	24
II.3.2.	<i>La voie solide</i>	24
II.3.3.	<i>La voie solide - liquide</i>	24
II.4.	Incorporation de cations tétravalents dans la structure monazite	25
II.4.1.	<i>Etude des minéraux naturels</i>	25
II.4.2.	<i>Synthèse de monazite contenant des terres rares tétravalentes</i>	26
II.5.	Synthèse de monazite contenant des actinides	28
II.6.	Frittage de composés à structure monazite	29
II.7.	Propriétés de la monazite	30
II.7.1.	<i>Propriétés chimiques</i>	30
II.7.1.1.	Stabilité chimique	30
II.7.1.2.	Résistance à l'altération aqueuse	30
II.7.2.	<i>Propriétés physiques</i>	31
II.7.2.1.	Propriétés mécaniques et thermiques	31
II.7.2.2.	Comportement sous irradiation	31

II.8. Conclusion : Positionnement du sujet	31
--	----

Partie B - Synthèse par voie solide de poudres à structure monazite 33

CHAPITRE III. SYNTHÈSE DE $TR^{3+}PO_4$	35
III.1. Introduction	35
III.2. Protocole	36
III.3. Etude des réactions de synthèse	36
III.3.1. Synthèse à partir de $TR^{3+}_2O_3$	36
III.3.1.1. Synthèse de $LaPO_4$	37
III.3.1.2. Comparaison avec les autres terres rares	39
III.3.1.3. Effet des écarts de pesée des réactifs de départ	42
III.3.2. Synthèse à partir de $TR^{4+}O_2$	43
III.3.2.1. Synthèse de $CePO_4$	44
III.3.2.2. Synthèse de $PuPO_4$ et $AmPO_4$	47
III.3.2.2.1. Résultats sous atmosphère oxydante	48
III.3.2.2.2. Résultats sous atmosphère neutre	49
III.3.3. Cas particulier du praséodyme	49
III.4. Caractérisation des poudres	51
III.4.1. Contrôle de la pureté des poudres par MAS ^{31}P -RMN	51
III.4.2. Caractérisation cristallographique	53
III.4.3. Caractérisation morphologique	56
III.4.4. Caractérisation de l'homogénéité des poudres : synthèse de monazites mixtes	59
III.4.4.1. Synthèse de $La_{0,5}Ce_{0,5}PO_4$	59
III.4.4.2. Synthèse de $La_{0,25}Ce_{0,25}Nd_{0,25}Gd_{0,25}PO_4$	62
III.4.5. Comportement des poudres sous auto – irradiation	66
III.5. Conclusion	68

CHAPITRE IV. INCORPORATION PAR VOIE SOLIDE DE CATIONS TETRAVALENTS DANS LA STRUCTURE MONAZITE	69
IV.1. Introduction	69
IV.2. Incorporation de Ce^{4+}	69
IV.2.1. Approche qualitative	69
IV.2.1.1. Protocole de synthèse	69
IV.2.1.2. Etude des réactions de synthèse	70
IV.2.1.3. Mise en évidence de la présence de cérium tétravalent dans les poudres	76

IV.2.1.3.1.	Analyse de la couleur des poudres	76
IV.2.1.3.2.	Analyse des poudres par spectrométrie de pertes d'énergies des électrons	78
IV.2.2.	<i>Approche quantitative</i>	82
IV.2.2.1.	Détermination du rapport Ce^{4+}/Ce^{3+} par diffraction des rayons X	82
IV.2.2.1.1.	Principe	82
IV.2.2.1.2.	Résultats	82
IV.2.2.2.	Détermination du rapport Ce^{4+}/Ce^{3+} par microanalyse par sonde électronique	84
IV.2.2.2.1.	Principe	84
IV.2.2.2.2.	Résultats	84
IV.2.3.	<i>Essais d'incorporation de Ce^{4+} dans la structure monazite par compensation par SiO_4^{4-}</i>	85
IV.3.	Incorporation de U^{4+}	86
IV.3.1.	<i>Protocole de synthèse</i>	86
IV.3.2.	<i>Caractérisation des poudres synthétisées</i>	87
IV.4.	Incorporation de Pu^{4+}	91
IV.4.1.	<i>Protocole de synthèse</i>	91
IV.4.2.	<i>Caractérisation des poudres synthétisées</i>	92
IV.4.3.	<i>Détermination de la quantité de Pu^{4+} incorporée dans la structure monazite</i>	93
IV.5.	Conclusion	95

Partie C - Elaboration de pièces en monazite _____ 97

CHAPITRE V.	BROYAGE DES POUDRES	99
V.1.	Introduction	99
V.2.	Les techniques de broyage utilisées	100
V.2.1.	<i>Le broyage par attrition</i>	100
V.2.2.	<i>Le vibro-broyage</i>	101
V.3.	Optimisation du vibro-broyage	102
V.3.1.	<i>Définition d'un plan d'expérience</i>	102
V.3.2.	<i>Choix des réponses – résultats</i>	104
V.4.	Conclusion : choix des conditions de broyage pour l'étude du frittage de poudres à structure monazite	115
CHAPITRE VI.	FRITTAGE DE COMPOSES A STRUCTURE MONAZITE	117
VI.1.	Introduction	117
VI.2.	Caractérisation des pièces crues	118
VI.2.1.	<i>Pression optimale de pastillage</i>	118
VI.2.2.	<i>Effet du broyage sur la densité à cru</i>	119

VI.3.	Etude non isotherme du frittage de LaPO ₄	120
VI.3.1.	Evolution de la surface spécifique de la poudre et de la densité des pastilles	120
VI.3.2.	Evolution de la microstructure des pastilles	121
VI.3.3.	Influence de la montée en température	123
VI.3.4.	Influence des phases secondaires	125
VI.4.	Etude isotherme du frittage de LaPO ₄	127
VI.4.1.	Cas des poudres attritées	127
VI.4.1.1.	Elimination de la porosité ouverte	127
VI.4.1.2.	Stade final du frittage	131
VI.4.1.2.1.	Grossissement des grains en fin de frittage	131
VI.4.1.2.2.	Elimination de la porosité fermée	136
VI.4.2.	Cas des poudres vibro-broyées	140
VI.4.2.1.	Densification	140
VI.4.2.2.	Grossissement des grains en fin de frittage	141
VI.4.3.	Cartes de microstructure	145
VI.5.	Effet des cations	147
VI.6.	Conclusion	149

CHAPITRE VII. PROPRIETES MECANIQUES ET THERMIQUES DE CERAMIQUES A STRUCTURE MONAZITE 151

VII.1.	Introduction	151
VII.2.	Propriétés thermiques	152
VII.2.1.	Coefficient de dilatation thermique	152
VII.2.1.1.	Définition	152
VII.2.1.2.	Mesure par dilatométrie	152
VII.2.1.3.	Mesure par diffraction des rayons X en température	154
VII.2.2.	Chaleur spécifique	157
VII.2.2.1.	Définition	157
VII.2.2.2.	Résultats	157
VII.2.3.	Conductivité thermique	158
VII.2.3.1.	Définition	158
VII.2.3.2.	Résultats	159
VII.3.	Propriétés mécaniques	161
VII.3.1.	Préparation des échantillons	161
VII.3.2.	Modules élastiques	164
VII.3.2.1.	Définition	164
VII.3.2.2.	Résultats	165
VII.3.3.	Résistance à la rupture et ténacité	169
VII.3.3.1.	Définitions	169
VII.3.3.2.	Résultats des essais de résistance à la rupture	170
VII.3.3.3.	Résultats des essais de micro – indentation	174

VII.3.3.3.1. Méthode de mesure de la dureté et de la ténacité	174
VII.3.3.3.2. Résultats	177
VII.4. Conclusion	179
Conclusion générale	181
Références bibliographiques	185
Liste des figures	193
Liste des tableaux	199
Annexe A : Détermination des densités	201
Annexe B : Caractérisation des microstructures des échantillons frittés par analyse d'images	205
Annexe C : Caractérisation des réactifs utilisés	209

Introduction

En France, ainsi que dans beaucoup d'autres pays, la part importante du nucléaire dans la production d'énergie, qui est par ailleurs appelée à augmenter au cours des prochaines décennies, pose la question sensible de la gestion des déchets nucléaires. Pour y répondre, le Parlement français a voté une loi en décembre 1991, dite « loi Bataille ». Cette loi fixe le cadre des recherches autour de trois grands axes, lesquels englobent différents thèmes majeurs comme la transmutation, la séparation poussée, le conditionnement et l'entreposage.

Actuellement, les radionucléides présents dans le combustible usagé après déchargement du réacteur demeurent à ce jour sans solution définitive de gestion. Parmi eux figurent les actinides mineurs (Np, Am et Cm) qui sont des radioéléments de haute activité et à vie longue (HAVL). Pour ces éléments, la transmutation est affichée comme étant la voie de référence. Cependant, si la faisabilité scientifique d'une telle solution a pu être démontrée, son passage à l'échelle industrielle est loin d'être acquis. Ainsi, le conditionnement spécifique dans des matrices cristallines spécifiques se positionne en solution alternative à la transmutation. Plusieurs matrices cristallines ont été envisagées à cette fin. Parmi elles, quatre ont été sélectionnées en vue d'études plus poussées, en particulier la détermination des propriétés des matériaux dopés au plutonium. Ces quatre matrices sont la zirconolite, la britholite, le phosphate-diphosphate de thorium (PDT) et la monazite, cette dernière faisant l'objet de l'étude présentée dans ce mémoire.

La monazite est un minéral naturel bien connu des géologues. Il contient très souvent des quantités non négligeables de thorium et d'uranium et ses qualités de résistance vis-à-vis des irradiations et de l'altération aqueuse en ont fait un candidat pour le conditionnement spécifique des actinides mineurs. Il est important désormais de vérifier la conservation de ces propriétés sur des matériaux de synthèse. Ceci sous-entend de parfaitement maîtriser toutes les étapes de l'élaboration de pièces de monazite, de la synthèse des poudres jusqu'à l'élaboration par frittage de pastilles à microstructure contrôlée. C'est dans ce cadre-là que s'intègre le travail présenté dans ce mémoire. Celui-ci s'articule autour de trois grandes parties.

La Partie A est dédiée à l'étude bibliographique. Le contexte de la gestion des déchets nucléaires et plus particulièrement de la voie séparation poussée – conditionnement spécifique fait l'objet du Chapitre 1. Le Chapitre 2 est consacré à la présentation du matériau monazite, qu'il soit naturel ou synthétique. Il y est présenté un état de l'art concernant tous les points qui seront abordés par la suite : synthèse, frittage propriétés...

L'étude de la synthèse des poudres de monazite est présentée dans la Partie B, elle-même divisée en deux chapitres. La compréhension des mécanismes de synthèse est primordiale puisque c'est à ce niveau là du processus de fabrication de la céramique que sont incorporés les radionucléides à conditionner. Dans un premier temps sont présentées les études concernant la synthèse de poudre de monazite $TR^{3+}PO_4$. Pour des raisons qui seront expliquées en introduction du Chapitre 3, le choix de la méthode de synthèse s'est porté sur la voie solide à haute température. Suite à plusieurs caractérisations, l'évolution du milieu réactionnel au cours de la calcination des réactifs est décrite, permettant finalement de présenter, sur la base de ces études,

un protocole d'élaboration de poudres de monazite contenant une ou plusieurs terres rares. La plupart des essais ont été réalisés sur des compositions références, dans lesquelles des lanthanides jouent le rôle d'analogues chimiques inactifs aux radionucléides. Des essais ont cependant pu être réalisés sur les compositions AmPO_4 et PuPO_4 .

Parmi les trois actinides à conditionner, le neptunium se distingue des autres car il se présente sous la forme tétravalente. Son incorporation dans la structure monazite est néanmoins possible, à condition d'incorporer une quantité équivalente d'un cation divalent, en l'occurrence le calcium, afin de satisfaire au principe d'électroneutralité de la structure. Cela pose cependant le problème du choix d'un analogue chimique inactif représentatif du neptunium. Parmi les lanthanides, seul le cérium peut jouer ce rôle, bien que cela soit sujet à discussion dans certaines publications. Parmi les actinides, l'uranium et le thorium intègrent la structure monazite sous la forme tétravalente. Seules les études concernant l'incorporation du cérium et de l'uranium par voie solide dans la structure monazite sont présentées dans le Chapitre 4, la manipulation du thorium n'étant pas autorisée dans le laboratoire. Cette étude est également étendue à l'incorporation du plutonium tétravalent.

Les études concernant l'élaboration de pièce céramiques à structure monazite fait l'objet de la Partie C. Le bon comportement en lixiviation d'un matériau impose que celui-ci possède une surface spécifique la plus faible possible, ce qui ne peut être obtenu que par une étape de frittage parfaitement maîtrisée. Les poudres de monazite synthétisées par voie solide n'étant pas suffisamment réactives en vue d'un frittage efficace, une étape préalable de broyage est nécessaire. Les contraintes particulières qu'impose la manipulation de poudres radioactives nous ont conduit à employer la technique de vibro-broyage pour l'obtention de poudres ultrafines frittibles. Cette technique, peu utilisée dans le cadre d'une telle application, a nécessité des essais d'optimisation, qui font l'objet du Chapitre 5. Le Chapitre 6 est quant à lui consacré à l'étude du frittage des poudres ainsi broyées. Le comportement au frittage de la monazite est décrit sur une poudre attritée servant par la suite de référence. Les mécanismes de diffusion responsables des phénomènes de densification et de grossissement des grains sont présentés. L'effet du vibro-broyage sur l'aptitude au frittage est également mis en évidence. Enfin, dans le Chapitre 7, l'influence de la microstructure, et par conséquent des différentes étapes d'élaboration du matériau, est observée sur les propriétés thermiques et mécaniques de la monazite.

Partie A - Revue bibliographique

Chapitre I. Contexte de l'étude

I.1. Introduction

Face à une demande mondiale énergétique en constante augmentation, l'utilisation de moyens de production d'énergie économiques et durables s'impose. Dans ce contexte, plusieurs pays, et notamment la France, ont choisi la voie du nucléaire, guidés par le désir d'indépendance énergétique et par le souci d'économiser des ressources épuisables à moyen terme. Néanmoins, l'activité nucléaire produit des déchets qui peuvent aussi bien être liquides, solides ou gazeux. En France, ils représentent, par an et par habitant, environ 1 kg, dont 20 g de déchets de radioactivité élevée. Il est important désormais de mettre au point des moyens de gestion sûrs de ces déchets. Dans certains domaines, notamment en ce qui concerne les déchets de faible activité et à vie courte, les recherches sont déjà bien avancées. Les problèmes apparaissent principalement pour les déchets de haute activité et à vie longue pour lesquels aucune décision définitive n'a encore été prise.

Dans un premier temps, les notions relatives aux déchets nucléaires (origine, influence sur l'homme et sur l'environnement...) sont rappelées. Les modes de gestion actuels ainsi que ceux envisagés pour l'avenir sont ensuite décrits. Le cas particulier des actinides, produits dans les réacteurs nucléaires, est abordé dans un dernier point.

Cette partie fait référence à l'ouvrage « Les Déchets Nucléaires, un Dossier Scientifique », de R. Turlay et édité par la Société Française de Physique (Turlay 1997).

I.2. Les déchets nucléaires

I.2.1. Définition

L'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA) considère comme déchet nucléaire toute matière contenant des radionucléides en concentration supérieure aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles dans les matériaux propres à une utilisation sans contrôle et pour laquelle aucun usage n'est prévu (IAEA 1989). Cette définition sous-entend que la qualité de déchet nucléaire d'une matière dépend de la politique du pays. Par exemple, aux Etats-Unis, le plutonium est considéré comme déchet nucléaire puisque aucun usage n'en est prévu alors qu'en France, il est valorisé en tant que combustible sous forme de MOX¹.

¹ MOX : Mixed OXide, combustible mixte d'oxyde d'uranium et d'oxyde de plutonium

I.2.2. Provenance des déchets nucléaires

La provenance des déchets nucléaires est diverse. Une faible quantité provient des mines d'extraction d'uranium, des laboratoires de recherche, des centres médicaux ainsi que des diverses industries du nucléaire qui réalisent les opérations de transformation de l'uranium, de fabrication des combustibles nucléaires et de maintenance des installations. Cependant, l'essentiel des radionucléides de haute activité provient de l'irradiation de pastilles d'oxyde d'uranium (UO₂) enrichies utilisées dans le parc de réacteurs nucléaires de la compagnie EDF. En France, environ 1000 tonnes de combustible irradié sont déchargées chaque année. La composition moyenne en fin de cycle du combustible, initialement enrichi en uranium 235 à 3,5%, d'un réacteur REP² est donnée dans le tableau I-1 (Sala 1995).

Radionucléides	Période (année)	Chargement (kg/an)	Déchargement (kg/an)
Uranium 235	7,08.10 ⁸	751	221
Uranium 236	2,34.10 ⁷		88
Uranium 238	4,47.10 ⁹	20734	20204
<i>Total uranium</i>		<i>21485</i>	<i>20513</i>
Plutonium 238	87,7		3,3
Plutonium 239	24119		123,1
Plutonium 240	6569		47,5
Plutonium 241	14,4		25,4
Plutonium 242	3,7.10 ⁵		10,5
<i>Total plutonium</i>			<i>209,8</i>
Neptunium 237	2,14.10 ⁶		8,8
Américium 241	432,2		4,4
Américium 243	7380		2,2
Curium 243	28,5		≈ 0
Curium 244	18,1		0,5
Curium 245	8500		0,06
<i>Total actinides mineurs</i>			<i>16</i>
Strontium 90	28		10,5
Césium 137	30		24,3
<i>Total PFVM³</i>			<i>34,8</i>
Sélénium 79	70000		0,11
Zirconium 93	1,5.10 ⁶		15,5
Technétium 99	2,1.10 ⁵		17,7
Palladium 107	6,5.10 ⁶		4,4
Étain 126	10 ⁵		0,44
Iode 129	1,57.10 ⁷		3,9
Césium 135	2.10 ⁶		7,7
Samarium 151	93		0,33
<i>Total PFVL⁴</i>			<i>50,1</i>

tableau I-1 : Inventaire des matières au chargement et au déchargement après 3 ans de fonctionnement d'un réacteur REP 900 ayant un taux de combustion de 33 GWj/t⁵

I.2.3. La radiotoxicité des déchets nucléaires

Le terme de radiotoxicité est employé pour désigner la capacité de nuisance d'une certaine quantité de matière radioactive. Elle est évaluée en la rapportant à la dose qui serait reçue par une personne ayant

² REP : Réacteur à Eau ordinaire sous Pression. Ce sont les réacteurs les plus répandus en France.

³ PFVM : Produits de Fission à Vie Moyenne (de l'ordre de 30 ans).

⁴ PFVL : Produits de Fission à Vie Longue (supérieure à 30 ans).

⁵ GWj/t : GigaWatt Jour par Tonne

totallement incorporé cette matière. Pour convertir l'activité du radionucléide en une dose à l'homme, exprimée en sievert (Sv), il faut la multiplier par un facteur de dose DPUI⁶ qui tient compte du métabolisme des radionucléides dans l'organisme, de la nature et de l'énergie des rayonnements, de la radiosensibilité des tissus... L'évolution de la radiotoxicité (ou inventaire radiotoxique) dans le temps d'un combustible irradié est donnée figure I-1 (Boullis 2002). Le plutonium est le principal contributeur à l'inventaire radiotoxique puisqu'il en représente plus de 80% après 300 ans. Viennent ensuite les actinides mineurs (AC mineurs), dont la radiotoxicité dépasse celle des produits de fission (PF) dès 100 ans.

Parmi les déchets issus du retraitement (opération d'extraction de l'uranium et du plutonium du combustible irradié), les produits de fission sont les principaux contributeurs à la radiotoxicité durant les 100 premières années. Ensuite, jusqu'à 100 000 ans, l'américium est le plus radiotoxique. Le neptunium, qui possède la plus longue période, est l'élément radiotoxique dominant après cette période (figure I-2, (Boullis 1997)).

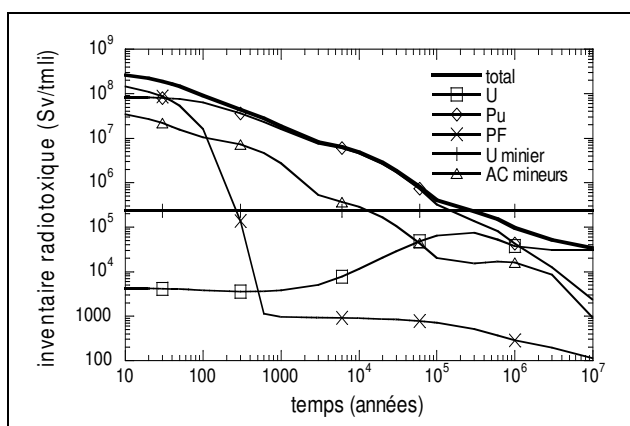


figure I-1 : Evolution au cours du temps de l'inventaire radiotoxique, exprimé en Sv/tmli⁷, d'un combustible irradié, enrichi initialement à 3,7 % en U²³⁵, déchargé à un taux de combustion de 45 GWj/t et refroidi 5 ans

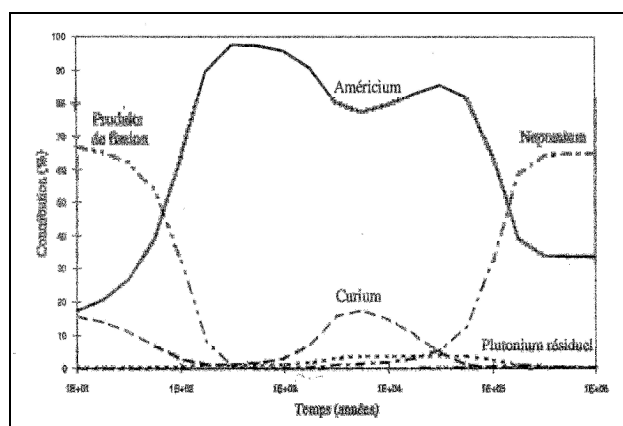


figure I-2 : Contribution des principaux radionucléides à la radiotoxicité des déchets issus du retraitement du combustible UO₂ (le plutonium a été extrait pour recyclage)

1.3. La gestion des déchets nucléaires

1.3.1. Classement des déchets nucléaires

Les déchets nucléaires sont classés, selon leur niveau d'activité et leur durée de vie, en différentes catégories présentant chacune des modes de gestion particuliers :

- *Déchets de type A* : Ce sont les déchets de faible activité et à vie courte (inférieure à 30 ans). Il s'agit pour l'essentiel de déchets provenant des installations nucléaires (objets contaminés : gants, filtres...), des laboratoires de recherche et de divers utilisateurs de radioéléments. Les déchets de type A représentent 90% du volume des déchets radioactifs produits en France, soit 28000 m³ annuels, et contiennent 4% de la radioactivité totale. Pour ce type de déchets, une solution industrielle de gestion existe : ils subissent un traitement qui consiste à diminuer leur volume par

⁶ DPUI : Dose Par Unité d'Incorporation.

⁷ Sv/tmli : Sievert par tonne de métal lourd initial.

incinération, évaporation, découpage et compactage. Le produit obtenu est ensuite conditionné dans des fûts spéciaux eux-mêmes placés dans des centres de stockage en surface gérés par l'ANDRA⁸ (le centre de la Manche et le centre de l'Aube).

– *Déchets de type B* : Ce sont les déchets de moyenne activité et à vie longue. Ces déchets contiennent des quantités significatives de radioéléments à période longue (supérieure à 30 ans). Ils proviennent principalement des usines du cycle du combustible (effluents, coques et embouts). Les déchets B constituent 10% du volume total. Ils sont aujourd'hui entreposés en surface dans des bâtiments spécialement aménagés sur leur site de production (Cogema à La Hague et Marcoule, CEA⁹ à Cadarache).

– *Déchets de type C* : Ce sont les déchets de haute activité et à vie longue (HAVL). Ils contiennent des radioéléments émetteurs alpha, bêta et gamma dont la période peut s'étendre sur plusieurs milliers voire millions d'années. Ils proviennent essentiellement du traitement du combustible usé issu des centrales nucléaires. Les principaux éléments présents dans les combustibles usés sont, par ordre de radioactivité décroissante, le plutonium, l'uranium, les actinides mineurs (américium, curium et neptunium) et certains produits de fission (technétium 99, césium 135...). Le plutonium et l'uranium réintègrent la filière du combustible et n'entrent donc pas dans la catégorie des déchets nucléaires. Les autres sont actuellement vitrifiés dans du verre de type R7T7.

1.3.2. La loi du 30 décembre 1991

L'orientation des recherches concernant la gestion des déchets a été fixée par une loi, votée le 30 décembre 1991, connue sous le nom de "loi Bataille", du nom du député chargé du rapport par le Gouvernement français (Journal Officiel 1991). Cette loi fixe un moratoire de 15 ans sur toute décision concernant le devenir à long terme des déchets de haute activité et à vie longue. Elle fixe les grandes lignes du programme de recherche et stipule que le Parlement doit se voir remettre un rapport global au cours de l'année 2006 (Foucher 2005). Cette loi s'articule autour de trois axes complémentaires qui prennent en compte toute la chaîne de gestion des déchets, du tri jusqu'au stockage. Ils se définissent ainsi :

– *Axe 1 : La séparation poussée et la transmutation des déchets*, dont l'objectif est de trier et de transformer certains déchets à vie longue en d'autres déchets, moins toxiques et à durée de vie plus courte.

– *Axe 2 : Le stockage en formation géologique profonde*, dont l'objectif est de mettre au point des moyens de stockage définitif en sous-sol, en privilégiant les concepts permettant la réversibilité. Cette recherche passe par la création de laboratoires souterrains.

– *Axe 3 : Le conditionnement et l'entreposage de longue durée*, dont l'objectif est de mettre au point les conditionnements des déchets radioactifs et leurs modalités d'entreposage de longue durée.

Les premier et troisième axes de recherche sont pilotés par le CEA. Parallèlement, les études sur le stockage en formation géologique profonde sont menées par l'Andra (CEA 2002).

⁸ ANDRA : Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs.

⁹ CEA : Commissariat à l'Energie Atomique.

I.3.3. Les différentes voies de recherche abordées concernant les HAVL

I.3.3.1. La séparation des radionucléides à vie longue

I.3.3.1.1. Principe

Une des raisons de la complexité du traitement des déchets nucléaires réside dans la très grande diversité des radionucléides, tant du point de vue de leurs propriétés physico-chimiques que de leur activité et de la nature de leur rayonnement. Séparer ces radionucléides permettrait d'envisager des solutions spécifiques à chacun et ainsi de réduire considérablement le volume des colis de déchets de haute activité à vie longue. Le tri du combustible usé se fait en deux étapes (figure I-3). La première consiste à extraire ce qui peut être valorisé énergétiquement comme le plutonium et l'uranium. Il subsiste alors les déchets ultimes, qui peuvent subir une séparation plus poussée en vue d'une gestion sélective.

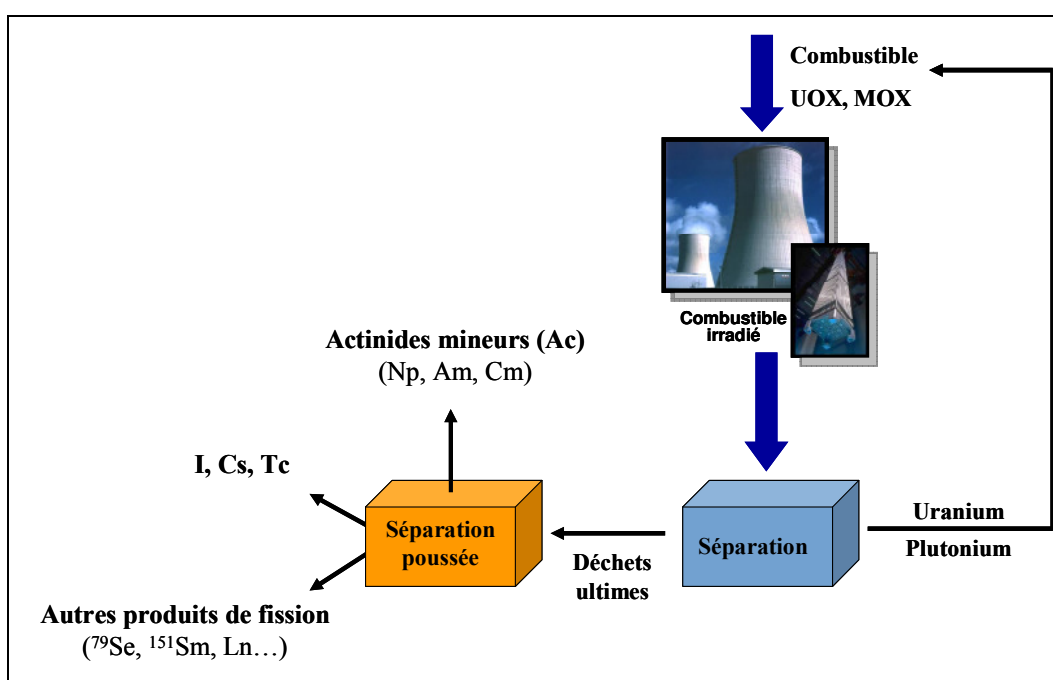


figure I-3 : Schéma de principe du retraitement-recyclage-séparation poussée du combustible usé

I.3.3.1.2. Les procédés pour la séparation poussée

Les techniques utilisables pour la séparation des déchets peuvent être très diverses : procédés physiques ou procédés chimiques. La voie d'exploration principale pour la séparation des radionucléides à vie longue est celle utilisant les procédés hydrométallurgiques consistant à extraire les radioéléments à partir d'une solution dans laquelle les déchets ont été préalablement dissous (Madic et al. 2002). La figure I-4 présente le schéma de principe de la séparation des radionucléides à vie longue.

L'extraction s'effectue à l'aide de molécules présentant des affinités sélectives pour les radionucléides. Ainsi, l'extraction de l'uranium et du plutonium est réalisée grâce au procédé PUREX¹⁰ qui tire partie de l'affinité du phosphate de tributyle (TBP) pour ces deux éléments. Par ailleurs, les recherches montrent qu'il est possible d'utiliser les propriétés d'extraction du TBP pour l'iode, le technétium et le

¹⁰ PUREX : Plutonium Uranium Refining by EXtraction

neptunium. Le combustible usé ne se retrouve plus alors composé que de produits de fission, de lanthanides et d'actinides mineurs.

L'extraction des produits de fission met en jeu le procédé DIAMEX¹¹ qui emploie des molécules de la famille des diamides. De ces produits de fission, il est nécessaire de retirer le césium, dont deux des isotopes posent problème. Le ¹³⁵Cs possède une période élevée (2,3 millions d'années) tandis que le ¹³⁷Cs possède une période faible (30 ans) mais présente un très fort pouvoir thermogène. L'extraction du césium des autres produits de fission est réalisée par emploi des molécules calixarènes.

La séparation de l'américium et du curium du reste des déchets, constitués d'un mélange actinides + lanthanides, s'effectue en deux étapes supplémentaires.

La première a pour but la séparation lanthanides - actinides par le procédé SANEX¹² qui met en jeu l'utilisation d'agents extractants discriminants (bis-triazinyl-pyridine par exemple).

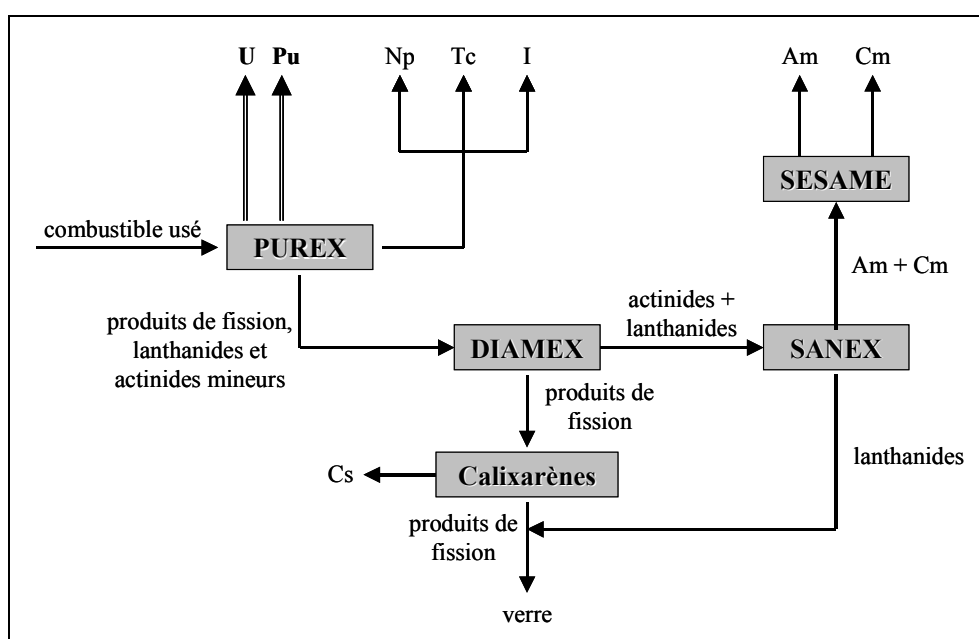


figure I-4 : Schéma de principe de la séparation poussée des radionucléides à vie longue

Enfin, le procédé SESAME¹³, basé sur une oxydation et une complexation sélective de l'américium, permet la séparation américium - curium.

1.3.3.2. La transmutation

La transmutation est un traitement qui a pour but de transformer les radionucléides de haute activité à vie longue en éléments de période plus courte et d'activité plus faible. La transmutation concerne les actinides mineurs (neptunium, américium et curium) et peut être étendue à certains produits de fission (technétium 99, l'iode 129 et césium 137 par exemple).

La transmutation consiste à bombarder le noyau cible avec des particules. Le neutron est la particule la plus favorable à la transmutation puisque elle est non chargée et qu'elle se trouve en très grande quantité

¹¹ DIAMEX : DIAMide EXtraction

¹² SANEX : Séparation des ActiNides par EXtraction

¹³ SESAME : Séparation par Extraction Sélective de l'Américium par des Moyens Electrochimiques

dans les réacteurs nucléaires. De ce fait, il est envisageable de transmuter les éléments radioactifs dans les réacteurs mêmes où ils sont produits.

La transmutation se fait :

- par capture neutronique pour les produits de fission,
- par fission pour les actinides mineurs.

1.3.3.3. Le conditionnement des radionucléides à vie longue

1.3.3.3.1. Principe

Le conditionnement a pour objet de mettre le déchet sous forme solide et stable afin de confiner sa radioactivité. Il consiste à placer les radionucléides dans une matrice dont les qualités de confinement et de résistance aux agressions, externes aussi bien qu'internes, peuvent être garanties durant toute la durée du risque, durée qui dépend de la période et de l'activité des éléments radioactifs considérés. On distingue deux types de matrices de conditionnement : les matrices globales comme les verres, à l'intérieur desquelles sont incorporés les radioéléments non séparés, et les matrices spécifiques comme les céramiques, destinées au conditionnement des radionucléides purs issus des étapes de la séparation poussée.

1.3.3.3.2. Propriétés requises pour une matrice de conditionnement de radionucléides

1.3.3.3.2.1. Résistance aux irradiations

Les effets des irradiations sur un matériau sont différents selon le matériau et le type de rayonnement (Ewing et al. 1994, Weber et al. 1998). Dans le cas de matériaux cristallins, l'irradiation des matériaux provoque principalement deux phénomènes :

– *une désorganisation de la structure cristalline par déplacement des atomes sous l'effet de bombardements particuliers* : ce phénomène est surtout induit par les radiations alpha, principal mode de désintégration des actinides mineurs. Une désintégration alpha produit trois événements :

- l'émission d'une particule α de 4 à 6 MeV qui dissipe la majeure partie de son énergie sous forme d'ionisation. Quelques centaines de déplacements atomiques sont créés en fin de parcours,
- la production d'un noyau de recul de 0,1 MeV qui dissipe son énergie par collisions élastiques. Plusieurs milliers de déplacements atomiques sont produits sur quelques dizaines de microns. De par sa masse élevée, le noyau de recul est responsable de 96% des déplacements atomiques lors d'une émission α ,
- la production d'un noyau d'hélium par la particule α qui capture deux électrons en fin de parcours.

– *une augmentation de la température* : Si l'on ne considère que le comportement sous irradiation du matériau, l'augmentation de la température est bénéfique car elle permet de recuire les défauts d'irradiations. On parle « d'autoguérison » des dégâts d'irradiations. Les températures de recuit dépendent du matériau (100°C pour l'apatite (Carpéna 1990), 300°C pour le zircon $ZrSiO_4$ et la monazite (La, Ce, Y)PO₄ (Kariotis et al. 1981)).

Les nombreux déplacements atomiques générés par les désintégrations α ont une influence très importante sur les propriétés physico-chimiques de la matrice. Une amorphisation partielle ou totale (métamictisation) de la matrice cristalline peut se produire (Ewing et Haaker 1980). Les énergies de liaison sont moins importantes et la matrice perd en qualité de confinement. Si la diffusion vers l'extérieur de l'hélium est mauvaise, l'accumulation de poches de gaz peut générer l'apparition de microfissures qui font chuter les propriétés mécaniques et augmenter la surface spécifique du matériau, donc les vitesses de dissolution.

1.3.3.2.2. *Résistance à l'altération aqueuse*

Le rôle d'une matrice de conditionnement d'un radionucléide est de confiner l'élément pendant toute la durée du risque, durée liée à la période de désintégration du radionucléide. La matrice doit évidemment posséder de bonnes propriétés intrinsèques d'un point de vue de la résistance à l'altération aqueuse, mais le procédé d'élaboration doit également permettre d'aboutir à des pièces sans phase secondaire et dont la porosité résiduelle est exclusivement de la porosité fermée. Dans le cas contraire :

- si la phase secondaire contient le radionucléide à conditionner et que celle-ci est soluble, il en découle un relargage important des radionucléides dans l'environnement,
- si la phase secondaire ne contient pas le radionucléide et qu'elle est soluble, il se produit alors une augmentation de la surface d'échange entre le matériau et la solution d'altération par création de porosité ouverte. Par conséquent, les vitesses de dissolution de la matrice croissent également.

1.3.3.2.3. *Autres propriétés*

Le principal critère de sélection des matrices de conditionnement des radionucléides est leur résistance aux irradiations et à l'altération aqueuse. Cependant, d'autres propriétés sont importantes :

- *la tenue mécanique* : les matériaux contenant les radionucléides, même s'ils ne sont pas destinés à des applications thermomécaniques, doivent posséder des propriétés mécaniques suffisamment élevées pour être manipulés sans risque d'endommagement. La résistance à l'initiation et à la propagation de fissures (ténacité) est un paramètre important puisque la fissuration a pour conséquence l'augmentation de la surface spécifique du matériau et donc de sa surface d'échange avec le milieu extérieur.
- *la stabilité thermique* : comme il a été précisé précédemment, certains rayonnements sont responsables de l'augmentation de la température du colis. Une augmentation de température du matériau peut être rédhibitoire si elle fait chuter ses propriétés (résistance à l'altération aqueuse principalement) mais permet d'un autre côté la guérison des dégâts d'irradiation. Il est également indispensable que le matériau ne subisse aucune transformation structurale, fusion ou décomposition dans sa gamme de température d'utilisation.

1.3.3.3. La vitrification des déchets

La vitrification des déchets nucléaires est un procédé de confinement mis en place dès les années 60. Le verre, de par sa structure désordonnée, est en mesure d'accueillir tous les éléments présents dans les déchets issus du traitement par le procédé PUREX. A ce niveau du traitement, les déchets sont composés de produits de fission et d'actinides mineurs. Le confinement dans les verres se déroule en deux étapes : évaporation – calcination des solutions de produits de fission suivie de la vitrification du calcinat obtenu. En

France, le verre utilisé est le verre R7T7, composé à environ 80% de SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 et Na_2O . Le taux d'incorporation d'oxyde de produits de fission varie de 12 à 18 % (CEA 2002).

1.3.3.4. Le conditionnement spécifique dans des matrices céramiques

Pour les actinides mineurs, principaux contributeurs à l'inventaire radiotoxique, mais également pour l'iode et le césium, éléments difficilement confinables du fait de leur très grande mobilité, des procédés de conditionnement spécifique sont envisagés. A l'issue de l'étape de séparation poussée, ces éléments sont disponibles sous forme de composés purs (oxalates et oxydes pour les actinides mineurs, iodure de sodium pour l'iode et nitrates pour le césium). Il est alors possible de les incorporer dans des matrices minérales. L'intérêt est que le radioélément fait partie intégrante de la structure cristallographique de la matrice. La nature et l'énergie des liaisons ainsi formées sont une garantie de la stabilité à long terme du colis (Trocellier 2000, 2001).

1.3.3.4. *Le stockage en formation géologique profonde*

Le stockage en formation géologique profonde est une solution alternative à la transmutation envisagée aujourd'hui pour les déchets de haute activité et à vie longue. Cela permet de placer les colis dans un environnement stable sur des échelles de temps géologiques et ainsi de s'affranchir de la surveillance humaine qu'il est impossible de garantir sur de si longues périodes. Le principe du stockage en formation géologique profonde repose sur un concept multibarrière : le colis dans lequel est présent le radionucléide constitue la première barrière. Vient ensuite la barrière ouvragée, faite de matériaux rapportés (argiles compactées, bétons...). Enfin, la roche même constitue la troisième barrière ou barrière géologique. Le rôle de ces trois barrières est de retarder l'arrivée de l'eau, de retenir les radioéléments afin qu'ils n'intègrent pas la biosphère et aussi d'éviter toute intrusion humaine ou animale, accidentelle ou volontaire.

1.4. Le conditionnement spécifique des actinides

En sortie de réacteur, le combustible irradié contient des éléments de numéro atomique supérieur à celui de l'uranium (tableau I-1) : les transuraniens. Ils se forment par capture neutronique de l'uranium et sont principalement constitués par les isotopes du plutonium. Le neptunium, l'américium et le curium se trouvent en plus petite quantité et constituent les actinides mineurs.

Le plutonium, qui peut être valorisé comme combustible, n'est pas considéré comme déchet. Pour les actinides mineurs, la voie de référence envisagée est la transmutation. Cependant l'incorporation de ces éléments dans des matrices cristallines spécifiques constitue une voie alternative. Du fait de leurs propriétés stériques et chimiques voisines, il est possible d'envisager d'incorporer les actinides mineurs dans une même matrice, à la condition près que cette dernière accepte les éléments trivalents (Am^{3+} et Cm^{3+}) et tétravalents (Np^{4+}). Dans le cas contraire, le neptunium serait conditionné séparément dans une autre matrice.

En France, 4 matrices cristallines ont été sélectionnées pour le conditionnement des actinides mineurs (Advocat et Guy 2001) (Deschanel 2004) :

- la zirconolite, $\text{CaZr}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7$,
- la britholite, $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5\text{SiO}_4\text{F}_2$,
- le phosphate diphosphate de thorium (PDT), $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$,
- la monazite, LaPO_4 .

La description et l'état d'avancement des recherches pour les trois premières matrices sont présentés ci-après. Le cas de la monazite est traité Chapitre II.

1.4.1. La zirconolite

1.4.1.1. Description de la zirconolite

La zirconolite, de formule générale $\text{CaZr}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7$ ($0,8 < x < 1,37$), est une matrice cristalline susceptible d'incorporer sur le site cristallographique du calcium ou du zirconium les actinides mineurs trivalents et tétravalents (Begg et al. 1998, Guy et al. 2002, Fillet et al. 2004). Trois formulations ont ainsi été développées :

- $\text{Ca}_{1-x}\text{An}^{3+}_x\text{ZrTi}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_7$, dans le cas de l'insertion d'actinides trivalents (An^{3+})
- $\text{Ca}_{1-x}\text{An}^{4+}_x\text{ZrTi}_{2-2x}\text{Al}_{2x}\text{O}_7$, dans le cas de l'insertion d'actinides tétravalents (An^{4+}) par substitution sur le site du calcium,
- $\text{CaZr}_{1-x}\text{An}^{4+}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$, dans le cas de l'insertion d'actinides tétravalents (An^{4+}) par substitution sur le site du zirconium.

1.4.1.2. Elaboration des pastilles de zirconolite

Deux voies d'élaboration de ce matériau ont été mises au point :

- *une voie aqueuse à basse température* (Vance et al. 1990, Guy et al. 2002) : un gel est préparé par réaction d'hydrolyse en mélangeant dans une solution d'acide nitrique des alkoxydes de Zr, Al et Ti à une solution contenant les ions Ca^{2+} et An^{3+} ou An^{4+} . Le gel obtenu est ensuite séché puis calciné sous air pendant 2 heures à 750°C . La poudre obtenue est alors broyée, pastillée, puis subit un frittage de plusieurs heures à 1400°C sous air. Ce procédé permet d'aboutir à des pastilles pures à plus de 99% en volume (la phase secondaire observée est ZrTiO_4). La densité des pastilles est de l'ordre de 93-95% de la densité théorique dans le cas de zirconolite dopée au Pu. La taille des grains est inférieure à $10\ \mu\text{m}$ (Jorion et al. 2004).

- *une voie sèche à haute température* (Advocat et al. 1998, Advocat et al. 2001) : ce procédé consiste à faire fondre un mélange d'oxydes par induction dans un creuset froid, puis à contrôler le refroidissement de manière à obtenir la zirconolite sous forme de vitrocéramique ou de céramique. L'obtention de la céramique se fait par trempé après fusion des oxydes à 1700°C - 1800°C pendant 1-2h. Le matériau obtenu est polyphasé. La zirconolite représente environ 70% en volume du matériau, le reste étant constitué de zircone, rutilite et perovskite, cette dernière phase incorporant également au sein de sa structure des radioéléments.

1.4.1.3. Propriétés de la zirconolite

1.4.1.3.1. Résistance aux irradiations

Des mesures de résistance aux irradiations α ont été réalisées sur des échantillons de zirconolite dopés au ^{238}Pu (Deschanel et al. 2004). Les résultats montrent que les échantillons commencent à s'amorphiser à température ambiante à partir d'une dose de $10^{19}\ \alpha/\text{cm}^3$. Le taux d'amorphisation sous irradiation α à température ambiante est évalué à 0,5% pour $10^{18}\ \alpha.\text{cm}^{-3}$. Le coefficient de diffusion de l'hélium dans la structure zirconolite est de l'ordre de $10^{-12}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ à 580°C (Trocellier et al. 2003).

1.4.1.3.2. Résistance à l'altération aqueuse

Les mesures de vitesses initiales de dissolution basées sur le relargage du calcium en solution aboutissent à des valeurs de l'ordre de $10^{-2} \text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ à 90°C (Guy et al. 2002).

Des mesures récentes de résistance à l'altération aqueuse ont été réalisées sur une zirconolite dopée au néodyme ($\text{Ca}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{ZrTi}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_7$) (Leturcq et al. 2005). Les expériences sont réalisées à 150°C et $\text{pH}\approx 5$ et les prélèvements effectués sur une période allant de 1 à 24 jours. Les résultats mettent en évidence une décalcification de la zirconolite en surface, aboutissant à la formation d'une couche de passivation d'une dizaine de nanomètres.

1.4.2. La britholite

1.4.2.1. Description de la britholite

La britholite est une fluoro-apatite silicatée de formule générale $\text{Ca}_9\text{AnSiO}_4(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$ (*An* représentant un élément de la famille des actinides) (Boyer et al. 1998). L'idée d'utiliser des matériaux de la famille des apatites pour le conditionnement des radionucléides provient d'une démarche naturaliste. En effet, les géologues ont observé, notamment sur le site du réacteur nucléaire naturel d'Oklo au Gabon, des apatites ayant intégré dans leur réseau une quantité très élevée d'éléments radioactifs divers (Guillemot 1992). Ces apatites, âgées pour certaines de 2 milliards d'années, sont toujours intactes à l'heure actuelle, preuve de leur très grande stabilité dans le temps, même en milieu irradiant.

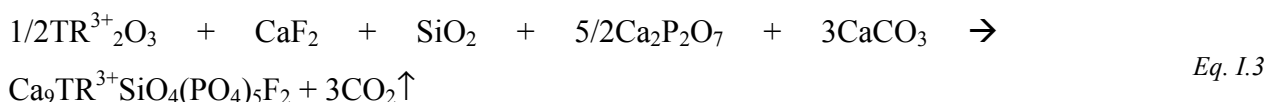
La britholite a dans un premier temps été envisagée pour le conditionnement des actinides trivalents. Cependant, des études montrent qu'il est également possible d'incorporer des actinides tétravalents (Terra 2005). L'incorporation des actinides tri- et tétravalents se fait sur le site cristallographique du calcium par le biais de substitutions couplées :



On aboutit ainsi à la formulation suivante : $\text{Ca}_9\text{Ac}^{3+}_{1-x}\text{Ac}^{4+}_x(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$

1.4.2.2. Elaboration des pastilles de britholite

La synthèse de britholites dopées aux terres rares TR^{3+} est étudiée depuis maintenant plusieurs années (Boyer et al. 1997, Boyer 1998, Terra 2005). Elles sont préparées par réaction solide - solide à haute température selon la réaction chimique suivante :



Un frittage sous air de poudres broyées à 1475°C pendant 6 heures permet d'atteindre des densités proches de 97% de la densité théorique avec des tailles de grains de $9 \mu\text{m}$ en moyenne (Audubert et Bernache-Assollant 2003).

1.4.2.3. *Propriétés de la britholite*

1.4.2.3.1. Résistance aux irradiations

Les études du comportement sous irradiation externe α de la britholite montrent que la guérison des dégâts d'irradiation est principalement due au recuit α (recuit par transfert d'énergie de la particule α vers le réseau cristallin) plutôt qu'au recuit thermique (Soulet et al. 2001, Soulet et al. 2001, Soulet et al. 2001).

Des études récentes montrent également que l'hélium diffuse suffisamment rapidement dans la britholite pour qu'il n'y ait pas d'accumulation de gaz dans la structure dans les conditions de stockage (Gosset et al. 2002, Gosset et Trocellier 2005).

1.4.2.3.2. Résistance à l'altération aqueuse

Des études de lixiviation ont été réalisées sur des britholites synthétiques dopées au néodyme $\text{Ca}_9\text{NdSiO}_4(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$ (Chaïrat et al. 2004). Les mesures basées sur les éléments Ca, P et F révèlent des valeurs de taux de dissolution à 25°C de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-6} mol.m⁻².j⁻¹ pour des pH variant de 4 à 12. Cependant, il est montré que le néodyme reprécipite sous forme de NdPO_4 . Dans des conditions d'entreposage de britholites contenant des actinides (Ac), le relâchement de l'actinide est donc contrôlé par la dissolution de AcPO_4 .

1.4.3. Le phosphate - diphosphate de thorium (PDT)

1.4.3.1. *Description du PDT*

Le Phosphate - Diphosphate de Thorium (PDT), de formule $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$, est une matrice dédiée au conditionnement des actinides tétravalents. Contrairement aux autres matrices phosphatées candidates au conditionnement des actinides mineurs, il n'existe pas d'analogue naturel au PDT. Le choix du PDT comme matrice de conditionnement se base donc exclusivement sur des résultats obtenus pour des matériaux synthétiques.

1.4.3.2. *Elaboration des pastilles de PDT*

Le PDT peut être obtenu aussi bien par voie sèche que par voie humide (Dacheux 1994, Brandel et Dacheux 2004, 2004). Le schéma de la figure I-5 regroupe les différentes voies possibles de synthèse de ce matériau (Terra 2005).

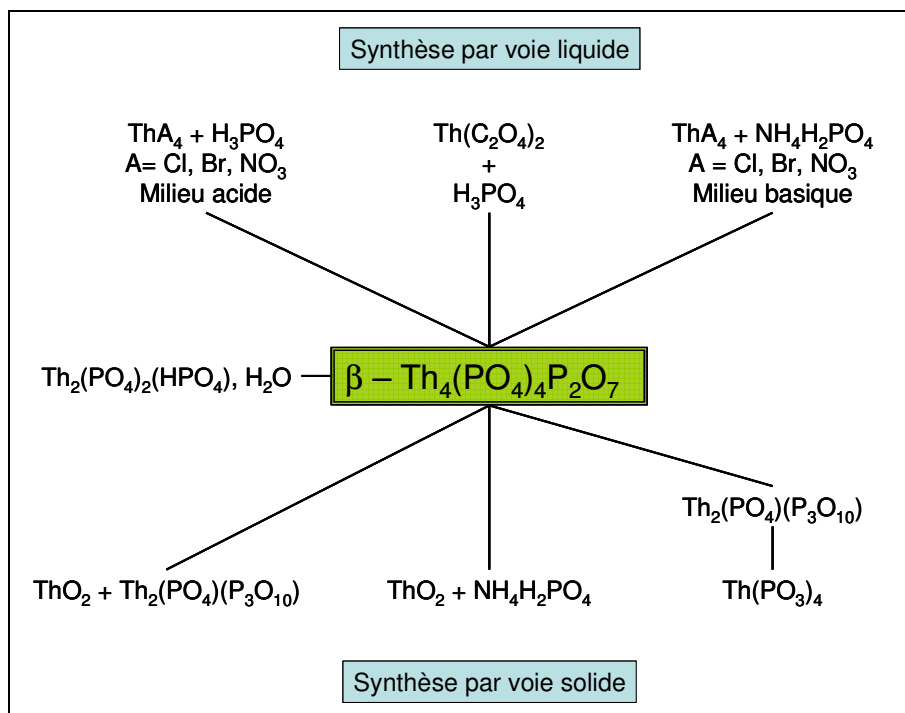


figure I-5 : Les différentes voies de synthèse du Phosphate-Diphosphate de Thorium

1.4.3.3. Propriétés du PDT

1.4.3.3.1. Résistance aux irradiations

Des études de comportement du PDT sous irradiation γ et sous flux d'ions He^+ , Pb^{2+} et Au^{3+} ont été réalisées (Pichot et al. 2001). Même si la formation de groupements PO_3^{2-} et POO^\cdot a pu être observée après irradiation γ , aucun changement des propriétés macroscopiques du PDT n'est détecté. Cependant, des travaux plus récents révèlent que les cinétiques de dissolution augmentent de manière importante avec le taux d'amorphisation de l'échantillon (Tamain et al. 2004). Sous flux d'ions, le PDT s'amorphise et se décompose pour des doses de 10^{15} particules/cm².

1.4.3.3.2. Résistance à l'altération aqueuse

La dissolution du phosphate – diphosphate de thorium a été étudiée en fonction de divers paramètres (pH, température, rapport surface spécifique/volume de l'échantillon, dopage par des actinides mineurs...) (Thomas et al. 2000, 2001, Robisson et al. 2002, Clavier 2004, Dacheux et al. 2004). Il ressort de ces analyses que le PDT possède une très bonne résistance à l'altération aqueuse. Que ce soit en milieu acide ($1 < \text{pH} < 4$) ou basique ($10 < \text{pH} < 13$), le taux de dissolution est toujours inférieur à 10^{-5} g.m⁻².j⁻¹. Le thorium dissous précipite rapidement sous la forme d'un phosphate hydraté stable $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4, \text{H}_2\text{O}$.

Chapitre II. La monazite

II.1. Introduction

La monazite est une matrice potentielle pour le conditionnement des actinides mineurs tri- et tétravalents. Ce chapitre présente un point bibliographique sur les données existantes sur ce matériau. Après une description cristallographique des orthophosphates de terres rares, les différentes voies de synthèse de poudres de monazite sont détaillées. Un bilan est également réalisé concernant les études existantes sur l'incorporation de cations tétravalents et d'actinides dans la structure monazite. Enfin, les données disponibles sur le frittage et les propriétés du matériau sont présentées.

II.2. Les orthophosphates de terres rares

II.2.1. Généralités

Les terres rares représentent le groupe des lanthanides qui comprend les éléments allant, dans la classification périodique :

- du lanthane (La) au gadolinium (Gd) pour les terres rares cériques,
- du terbium (Tb) au lutétium (Lu) pour les terres rares yttriques auxquelles sont ajoutés, du fait des propriétés chimiques voisines et de leur présence fréquente dans les mêmes minéraux, l'yttrium (Y) et le scandium (Sc) (Trombe et al. 1959).

La monazite fait partie des orthophosphates de terres cériques. C'est également le minerai principal de thorium. La forme hydratée de la monazite est la rhabdophane de formule $TRPO_4 \cdot nH_2O$ ($0,5 \leq n \leq 1$). La rhabdophane se transforme très facilement à l'air en monazite par augmentation de la température (Akers et al. 1993). Le xenotime est un phosphate de terres yttriques. La forme hydratée du xenotime est la churchite, de formule générale $TRPO_4 \cdot 2H_2O$, appelée aussi weinschenkite. Tout comme la rhabdophane, la churchite se transforme facilement en xenotime par élévation de température à l'air.

Du fait de la différence de taille entre les terres cériques et les terre yttriques, la monazite et le xenotime présentent des propriétés très différentes, notamment du point de vue cristallographique.

II.2.2. Approche cristallographique

L'étude cristallographique des orthophosphates de terres rares date du milieu du XX^{ème} siècle avec les travaux de Parrish et Mooney (Parrish 1939, Mooney 1948, 1950). Depuis, de nombreux auteurs ont publié des travaux sur ce sujet. Ni et Hughes ont reporté dans un article les propriétés cristallographiques des phases monazite et xenotime naturelles et synthétiques (Ni et Hughes 1995).

D'un point de vue cristallographique, les orthophosphates de terres rares sont classés en cinq groupes (Donaldson et al. 1967, Hikichi et al. 1978, Begun et al. 1981) :

- les phosphates de terres rares cériques anhydres, appelés monazite, de formule chimique générale $TRPO_4$ ($TR =$ de La à Gd), de structure cristallographique monoclinique et de groupe d'espace $P2_1/n$,
- les phosphates de terres rares cériques hydratés, appelés rhabdophane, de formule chimique générale $TRPO_4 \cdot nH_2O$ ($TR =$ de La à Dy), de structure cristallographique hexagonale et de groupe d'espace $P6_222$,
- les phosphates de terres rares yttriques anhydres, appelés xenotime, de formule chimique générale $TRPO_4$ ($TR =$ Y, Sc et de Tb à Lu), de structure cristallographique quadratique et de groupe d'espace $I4_1/amd$ (type zircon),
- les phosphates de terres rares yttriques hydratés, appelés weinschenkite ou churchite, de formule chimique générale $TRPO_4 \cdot 2H_2O$ ($TR =$ Y, Sc et de Dy à Lu), de structure cristallographique monoclinique et de groupe d'espace I_2/a ,
- le dysprosium et l'holmium peuvent adopter une forme hydratée particulière, de formule chimique $TRPO_4 \cdot 1,5H_2O$ ($TR =$ Dy ou Ho), de structure cristallographique orthorhombique et de groupe d'espace $P222$.

Il faut bien remarquer que les termes « rhabdophane » et « churchite » désignent une structure cristallographique et ne sous-entendent pas forcément « phase hydratée ».

L'existence de structures différentes est liée à la taille du cation. La monazite incorpore au sein de sa structure les terres rares légères et de diamètre élevé tandis que le xenotime incorpore les cations lourds et petits. La figure II-1 montre la structure prédominante selon le cation pour les orthophosphates naturels (d'après (Vieillard et Tardy 1984)).

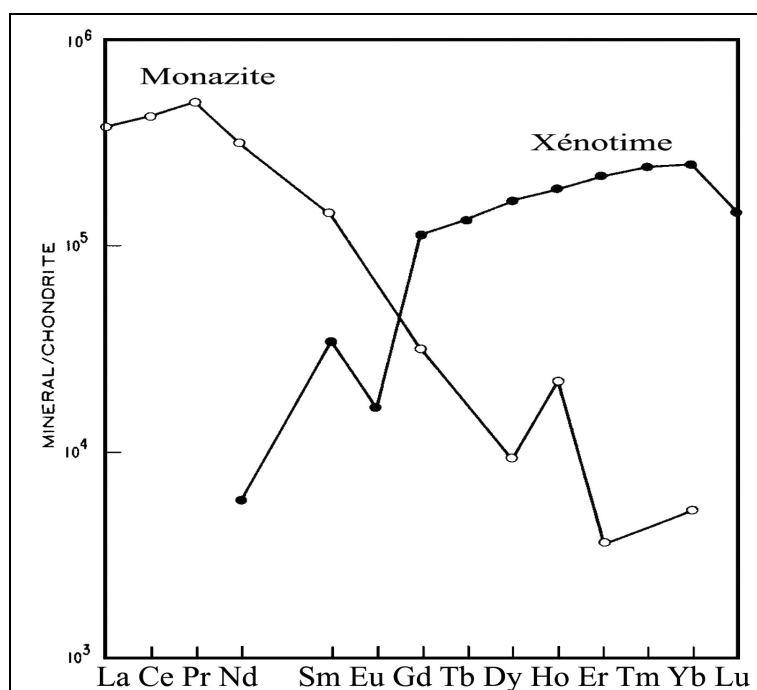


figure II-1 : Abondance naturelle de la monazite et du xenotime en fonction du cation

Le tableau II-1 regroupe les paramètres cristallographiques des orthophosphates de terres cériques, dans le cas où la terre rare est le lanthane ou le cérium.

	LaPO₄, nH₂O n ≈ 0,5	LaPO₄	CePO₄, nH₂O n ≈ 0,5	CePO₄
système	hexagonal	monoclinique	hexagonal	monoclinique
groupe d'espace	P6 ₂ 22 ou P3 ₁ 21	P2 ₁ /n	P6 ₂ 22 ou P3 ₁ 21	P2 ₁ /n
n° JCPDS	46-1439	32-0493	35-0614	32-0199
rayon du cation (Å) ¹⁴	1,216	1,216	1,196	1,196
a (Å)	7,100	6,837	6,960	6,8004
b (Å)	7,100	7,077	6,960	7,0231
c (Å)	6,494	6,509	6,372	6,4717
α (°)	90	90	90	90
β (°)	90	103,23	90	103,46
γ (°)	120	90	120	90
Z	3	4	3	4
M (g.mol ⁻¹)	242,86	233,88	253,11	235,09
V (Å ³ .maille ⁻¹)	283,50	303,9	267,32	300,60
Source	(Romero et al. 1994)	(Pepin et McCarthy 1980)	(Atkin et al. 1983)	(Pepin et McCarthy 1980)

tableau II-1 : Paramètres cristallographiques des phases rhabdophane et monazite pour le lanthane et le cérium

Une représentation 3D de la structure monazite est présentée figure II-2.

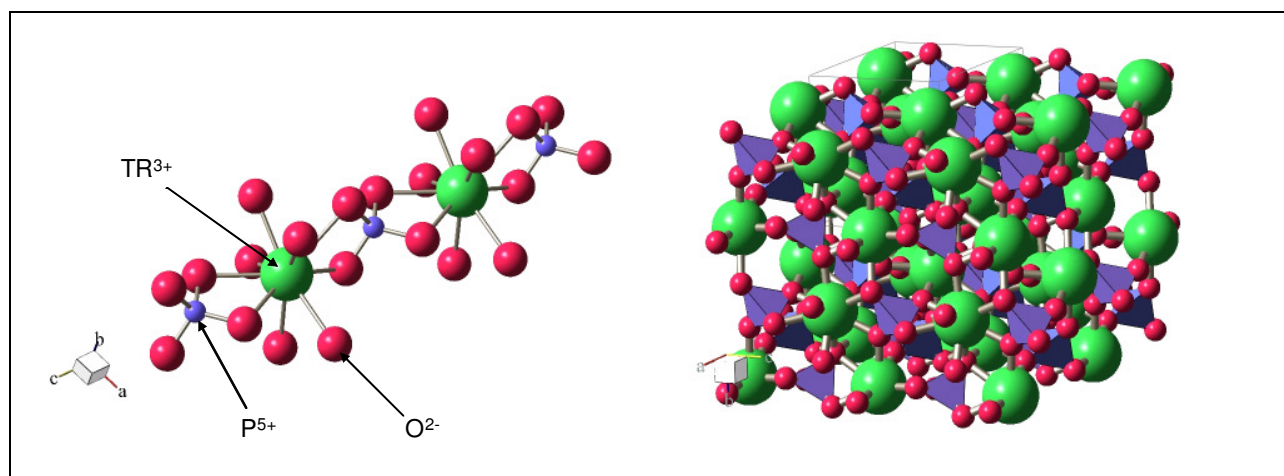


figure II-2 : Structure cristalline de la monazite TR³⁺PO₄

¹⁴ Rayon ionique en coordination IX, d'après (Shannon 1976)

II.2.3. Comportement thermique

II.2.3.1. Cas de la forme anhydre monazite

La monazite $TRPO_4$ est le composé le plus stable thermiquement du système binaire $TR_2O_3-P_2O_5$, comme le montre la figure II-3 où TR est le lanthane (Kropiwnicka et Znamierowska 1988).

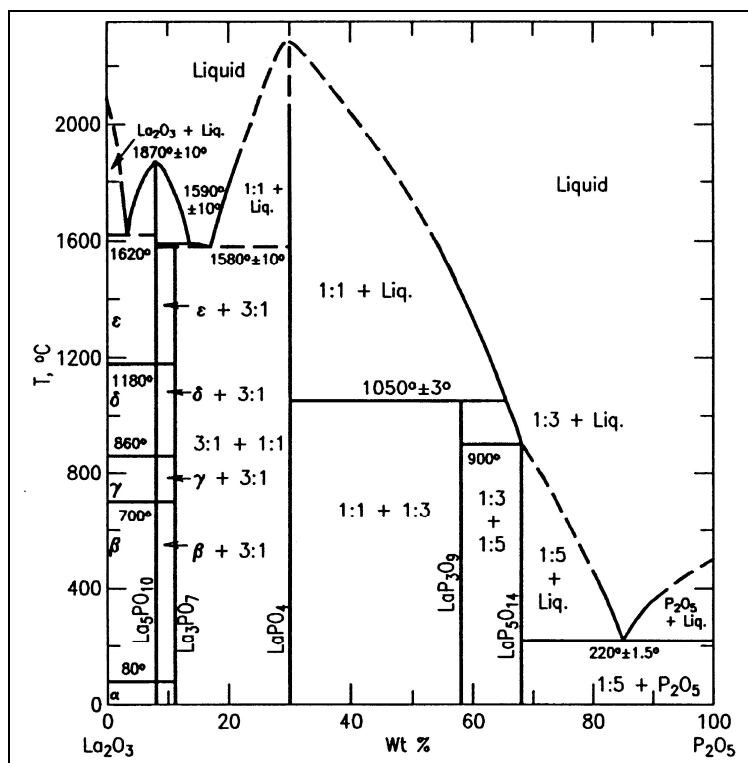


figure II-3 : Diagramme d'équilibre thermodynamique du système $La_2O_3-P_2O_5$ réalisé sous conditions atmosphériques normales

Les orthophosphates de terres rares cériques ont un point de fusion très élevé (cf tableau II-2) (Hikichi et Nomura 1987) leur conférant un caractère réfractaire, au même titre que l'alumine, dont le point de fusion se situe à 2050°C.

	LaPO ₄	CePO ₄	PrPO ₄	NdPO ₄	SmPO ₄	EuPO ₄	GdPO ₄
Température de fusion (°C ± 20)	2072	2045	1938	1976	1916	-	-

tableau II-2 : Température de fusion des orthophosphates de terres rares à structure monazite

II.2.3.2. Cas de la forme hydratée rhabdophane

La rhabdophane n'est stable à l'air qu'à basse température et ne peut être obtenue que par voie liquide. Le comportement thermique de la rhabdophane est illustré par les figure II-4 et figure II-5. Sous l'action de la température, la rhabdophane perd de l'eau adsorbée entre 100°C et 200°C (figure II-4 - a, 1), dont la quantité dépend de la surface de la poudre et de ses conditions de stockage. Entre 200°C et 600°C (figure II-4 - b, 2), la phase rhabdophane se déshydrate en perdant son eau zéolithique. A 725°C (figure II-4 - 3 et figure II-5), la structure rhabdophane anhydre se transforme en monazite. Cette transformation est irréversible puisque la structure monazite est conservée lors du refroidissement (Lucas et al. 2004). Les

phénomènes observés au delà de 900°C sont liés à la formation (figure II-4 - 4) puis fusion – décomposition (figure II-4 - c, 5) d'une phase secondaire (LaP_3O_9 , cf figure II-5) dont l'origine provient de la méthode de synthèse de la rhabdophane (synthèse par coprécipitation).

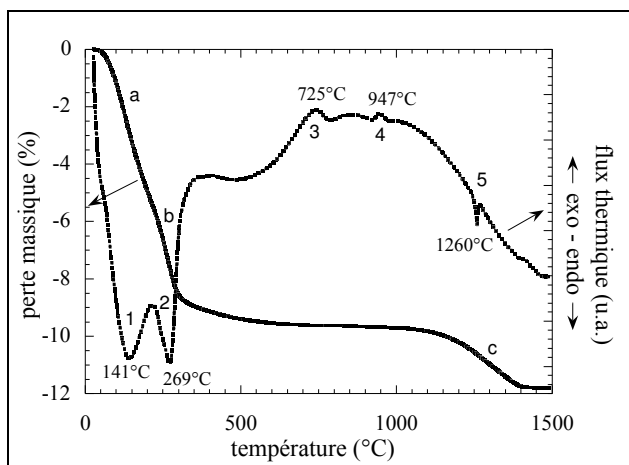


figure II-4 : Comportement thermique de la rhabdophane

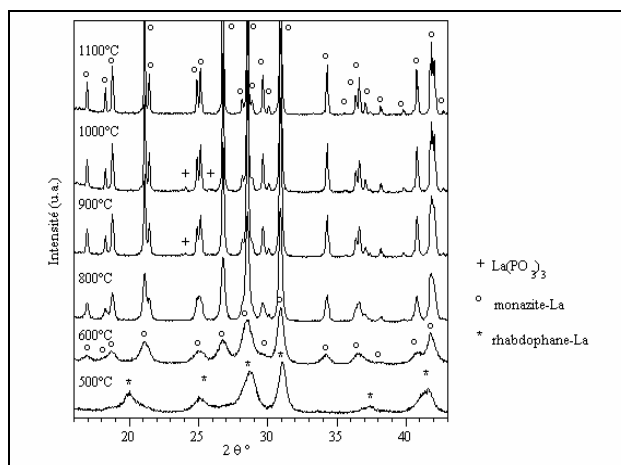


figure II-5 : Suivi par DRX de la transformation structurale irréversible rhabdophane \rightarrow monazite

II.3. Les différentes voies de synthèse de la monazite

La première synthèse de la monazite date de 1875 avec les travaux de Radominski (Radominski 1875). La monazite est obtenue par réaction à haute température d'un phosphate de cérium et de chlorure de cérium fondu. Depuis, plusieurs autres voies de synthèse ont été mises au point afin de reproduire la monazite (Byrappa 1986). Elles mettent en jeu des réactions liquide – liquide, solide – solide ou solide – liquide à haute ou basse température. Différentes voies de synthèse sont présentées dans les paragraphes suivants, la liste n'étant pas exhaustive.

II.3.1. La voie liquide

II.3.1.1. Synthèse par précipitation dans l'urée fondue

Cette méthode consiste à faire précipiter à 180°C dans l'urée fondue un mélange d'oxyde de lanthane et d'hydrogène-phosphate de diammonium préalablement dissous dans l'acide nitrique. Le précipité ainsi obtenu est ensuite calciné à 800°C (Abraham et al. 1980). L'emploi d'urée fondue lors de la précipitation de la monazite permet de contrôler le processus de précipitation et d'aboutir ainsi à une poudre de granulométrie uniforme. Cette technique permet d'obtenir de la monazite stœchiométrique de très grande pureté.

II.3.1.2. Synthèse à partir de nitrates ou de chlorures

La synthèse de monazite par voie liquide à partir de nitrate de lanthane est une technique assez courante en raison de la très grande solubilité du nitrate dans l'eau. Dès 1956, Karkhanavala synthétise la monazite au cérium en chauffant à 200°C du nitrate de cérium et de l'hydrogène-phosphate de diammonium puis en calcinant le produit obtenu à 700°C (Karkhanavala 1956).

L'utilisation de chlorures à la place de nitrates a l'avantage de présenter en solution des ions chlorures, plus facilement éliminés que les ions nitrates par lavage à l'eau distillée de la poudre obtenue.

Les synthèses par voie liquide à partir de chlorures ou de nitrates sont les voies utilisées afin d'obtenir la phase rhabdophane. Cependant, on observe l'apparition de la structure monazite lorsque la synthèse est maintenue pendant plusieurs jours (Hikichi et al. 1978, Lucas et al. 2004). De plus, les poudres obtenues sont très homogènes et présentent une surface spécifique élevée.

II.3.1.3. Synthèse par voie hydrothermale

Cette voie de synthèse a été mise au point en 1957 par Anthony (Anthony 1957). Elle consiste à faire réagir à 300°C pendant 48 heures dans un autoclave un gel d'hydroxyde de cérium avec un excès d'une solution d'acide phosphorique à 85% en masse. La poudre ainsi obtenue est constituée de monocristaux de 0,7 mm.

Cette technique est également employée par Celebi et Kolis pour la synthèse de $GdPO_4$ à structure xenotime (Celebi et Kolis 2002).

II.3.1.4. Synthèse par flash combustion en voie liquide

Cette technique, utilisée pour la synthèse de $LaPO_4$ (Arul Dhas et Patil 1993), met en jeu le phénomène d'autopropagation de la réaction (réaction SHS : Self-propagating High temperature Synthesis). Elle consiste à chauffer très rapidement à 400°C une solution de nitrate de lanthane et d'hydrogénéphosphate de diammonium à laquelle est ajouté un combustible de type carbohydrazide (CH_6N_4O). L'exothermicité de la réaction apporte la chaleur nécessaire à son "emballement" et à la synthèse de la monazite. La poudre obtenue par cette technique possède une surface spécifique élevée de l'ordre de 50 m²/g et une densité environ 1,5 fois plus faible comparée à la densité théorique. Une autre particularité, liée à cette technique, est l'obtention de la structure monazite sans atteindre les hautes températures, responsables des phénomènes de grossissement granulaire. L'étape de broyage des poudres avant frittage peut ainsi être évitée.

II.3.2. La voie solide

Cette voie met en jeu des réactions entre l'oxyde de lanthane et un précurseur solide de phosphate, généralement un hydrogénéphosphate d'ammonium. L'oxyde peut parfois être issu de la décomposition de l'hydroxyde de lanthane ou du nitrate de lanthane, la forme oxyde étant très instable. Cette voie est toutefois moins répandue que la voie liquide. Typiquement, une température minimum de l'ordre de 1200°C est nécessaire à la formation de la monazite (Su et al. 1994, Onoda et al. 2002). Il est important de remarquer que la voie liquide aboutit à la formation de la phase hydratée (rhabdophane). Une calcination à une température au minimum égale à 1300°C est alors nécessaire pour obtenir la monazite exempte de toute phase secondaire (Lucas et al. 2004). C'est à ce niveau que se rejoignent la voie liquide et la voie solide.

II.3.3. La voie solide - liquide

Une autre voie de synthèse possible, qui est plus une voie solide-liquide qu'une voie solide ou liquide pure, consiste à faire réagir l'oxyde de lanthane avec une solution d'acide phosphorique (Hikichi 1991, Ruigang et al. 2003). La réaction est immédiate, violente et très exothermique. Le produit formé est un mélange de $LaPO_4$ (monazite), de $LaPO_4 \cdot 0,5H_2O$ (rhabdophane), de $La(OH)_3$ et de P_2O_5 amorphe, ce qui nécessite une calcination à 1200°C pour achever la réaction et aboutir à une poudre de monazite pure.

II.4. Incorporation de cations tétravalents dans la structure monazite

II.4.1. Etude des minéraux naturels

La monazite est un orthophosphate de terres rares trivalentes $TR^{3+}PO_4$. Mais, à l'état naturel, il est courant d'y trouver des cations tétravalents, principalement du thorium et de l'uranium. La monazite incorpore plus facilement le thorium comparativement à l'uranium (Förster 1998). D'après les observations géologiques, elle peut contenir jusqu'à 31,5% en masse de ThO_2 et jusqu'à 16% en masse de UO_2 (Gramaccioli et Segalstad 1978).

La présence de cations tétravalents sur des sites trivalents n'est permise que s'il existe un mécanisme de compensation de charge. Cela peut s'effectuer de deux manières différentes :

- par un déficit de charges positives sur des sites cationiques,
- par apport de charges négatives supplémentaires sur des sites anioniques.

Les analyses élémentaires des monazites naturelles révèlent la présence en quantités non négligeables de calcium et de silicium. A partir de ces observations, deux mécanismes de substitutions couplées sont proposés (TR représente la terre rare) :



La phase ainsi obtenue, $(TR^{3+})_{1-2x}(Th,U)^{4+}_x(Ca^{2+})_xPO_4$, peut être considérée comme une solution solide entre les pôles purs $TRPO_4$ et $CaTh(PO_4)_2$ (Bilal et al. 1998).



La phase alors obtenue, $(TR^{3+})_{1-x}(Th^{4+},U^{4+})_x(PO_4^{3-})_{1-x}(SiO_4^{4-})_x$, peut être considérée comme une solution solide entre les pôles purs $TRPO_4$ et $ThSiO_4$ (Bilal et al. 1998).

L'étude des minéraux naturels de monazites met en évidence que les deux mécanismes de substitution sont responsables simultanément de la présence de U et Th, le mécanisme décrit par l'équation Eq. II.1 étant la plupart du temps largement prédominant (Kucha 1980, Rose 1980, Van Emden et al. 1997). Le composé obtenu appartient au système ternaire $TRPO_4$ - $CaTh(PO_4)_2$ - $ThSiO_4$ (Bowie et Horne 1953). Van Emden note également que la teneur en Ca + Si est supérieure à celle prédite par la valeur de Th + U (Van Emden et al. 1997). Il émet comme hypothèse qu'une partie du cérium présent dans la monazite s'oxyde à l'état de valence IV. Dans ce cas, il est possible d'écrire l'égalité suivante : $Ca + Si = Th + U + Ce^{4+}$. Cette hypothèse n'est pas vérifiée par l'auteur faute de méthode d'analyse adaptée pour différencier le cérium tétravalent du cérium trivalent.

D'un point de vue cristallographique, tous ces composés appartiennent à la même famille ($P2_1/n$). Cependant, la variété monoclinique de $ThSiO_4$ est rarement présente seule dans la nature, la variété tétragonale (thorite, de groupe cristallographique $I4_1/amd$, type xenotime) étant plus stable dans les conditions de pression et de température généralement rencontrées dans la croûte terrestre (Dachille et Roy 1964, Förster et Harlov 1999, Harlov *et al.* 2005). Il semble que la présence des composés $TRPO_4$ et $CaTh(PO_4)_2$ stabilise la variété monoclinique de $ThSiO_4$ dans ces conditions. Dans le cas de l'uranium,

USiO₄ n'existe que sous forme tétragonale et ne peut être synthétisé que par voie hydrothermale (Hoekstra et Fuchs 1956), ce composé n'étant pas stable en température et se décomposant sous air à pression atmosphérique dès 400°C en UO₂ et SiO₂ amorphe. Cependant, des poudres à structure monazite de composition La_{1-x}U_x(PO₄)_{1-x}(SiO₄)_x ont pu être synthétisées par voie hydrothermale pour $x < 0,13$ (Peiffert et Cuney).

II.4.2. Synthèse de monazite contenant des terres rares tétravalentes

L'incorporation de terres rares tétravalentes dans la monazite est testée pour la première fois au début des années 1970 par Heindl (Heindl et al. 1971). L'auteur synthétise par voie solide à haute température de la brabantite au cérium tétravalent Me²⁺_{0,5}Ce⁴⁺_{0,5}PO₄ avec Me²⁺ = Ca²⁺, Ba²⁺ et Sr²⁺. Les produits obtenus sont tous de couleur verte et présentent la structure monazite avec un décalage des raies du diagramme de diffraction des rayons X vers les petits angles par rapport au diagramme de CePO₄. Ceci n'est pas en accord avec le fait que Ce⁴⁺ possède un rayon ionique inférieur à celui de Ce³⁺. Cependant, l'étude n'est pas plus approfondie.

Pepin a repris cette étude en 1981 (Pepin et al. 1981). Contrairement aux résultats de Heindl, les poudres obtenues ne sont pas vertes et les raies du diagramme de diffraction des rayons X de la phase monazite ne présentent aucun décalage. De plus, l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X révèle la présence d'une phase secondaire : le pyrophosphate de calcium Ca₂P₂O₇. Les résultats sont similaires dans le cas de l'emploi de Ba²⁺ ou Sr²⁺ à la place de Ca²⁺. Pepin explique la non incorporation du cérium IV dans la monazite par le trop faible rayon ionique de ce cation (l'effet de la taille du cation sur son incorporation dans la structure monazite est développé dans les paragraphes suivants).

Afin d'étudier l'incorporation de Ce⁴⁺ par compensation avec Si⁴⁺, Pepin étudie la synthèse par voie solide à haute température et par voie hydrothermale à 700°C sous 700 bars du pôle pur Ce⁴⁺SiO₄. Il conclut que la synthèse de ce composé est impossible, quel que soit le mode de synthèse choisi. Plus récemment, Skakle réussit la synthèse de Ce⁴⁺SiO₄ par voie hydrothermale à 180°C pour un pH de 12 pendant 21 jours (Skakle et al. 2000).

Des études récentes portant sur l'élaboration de pigments ont été entreprises sur l'élaboration d'orthophosphates de terre rare dopés au calcium Ce_{1-x}Ca_xPO₄ et Pr_{1-x}Ca_xPO₄ avec $0,1 < x < 0,4$ (Imanaka *et al.* 2003, Sivakumar et Varadaraju 2005). D'après cette formulation, le cérium et le praséodyme devraient se trouver à l'état de valence IV dans la structure monazite. Cependant, aucune caractérisation poussée de la pureté des poudres et de la valence de la terre rare n'a été entreprise.

A la fin des années 1990, Podor étudie les solutions solides monazite-(La)/brabantite-(U) (Podor et al. 1995) et monazite-(La)/brabantite-(Th) (Podor et Cuney 1997) sous conditions hydrothermales (780°C-200 MPa) le calcium étant le cation divalent. Dans les deux cas, la solution solide est continue entre les deux pôles purs. Les paramètres de maille varient linéairement en fonction du taux d'incorporation du cation tétravalent dans la monazite.

De ces études, Podor généralise et déduit les conditions de stabilité d'un composé de formule générale A³⁺_{1-2x}B²⁺_xC⁴⁺_xPO₄. Il se base pour cela sur deux paramètres :

$$R_{\text{moyen}} = (1 - 2x)R_{A^{3+}}^{\text{IX}} + xR_{B^{2+}}^{\text{IX}} + xR_{C^{4+}}^{\text{IX}} \quad \text{Eq. II.3}$$

qui représente le rayon moyen ionique des cations en coordinence IX, et

$$R_{\text{rapport}} = \frac{(1-2x)R_{A^{3+}}^{IX} + xR_{B^{2+}}^{IX}}{(1-2x)R_{A^{3+}}^{IX} + xR_{C^{4+}}^{IX}} \tag{Eq. II.4}$$

qui représente l'écart de taille entre le cation divalent et le cation tétravalent.

Les limites de ces deux paramètres sont :

$$R_{La^{3+}}^{IX} \geq R_{\text{moyen}} \geq R_{Gd^{3+}}^{IX}, \text{ soit } 1,216\text{\AA} \geq R_{\text{moyen}} \geq 1,107\text{\AA} \tag{Eq. II.5}$$

$$1,238 \geq R_{\text{rapport}} \geq 1 \text{ (x = 0)} \tag{Eq. II.6}$$

La valeur limite supérieure de R_{rapport} provient d'observations géologiques. En effet, le composé $Pb_{0,5}Th_{0,5}PO_4$ est, parmi les composés stables à structure monazite, celui dont le rapport entre le rayon du cation tétravalent et le rayon du cation divalent (1,238 Å) est le plus élevé. La stabilité de la structure monazite est donc directement liée à la taille des cations en coordinence IX. L'incorporation des radionucléides dans la matrice monazite n'est donc possible que s'ils respectent les conditions stériques imposées par la structure. Un article publié par Shannon en 1976 regroupe les valeurs des rayons ioniques en coordinence IX pour différents cations (Shannon 1976). Cependant, pour certains cations, et notamment pour les transuraniens, le rayon ionique en coordinence IX n'est pas indiqué. Il est possible néanmoins d'estimer la valeur à partir de celles des rayons d'autres cations, avec comme hypothèse de départ, que pour une même valence, la valeur du rayon ionique suit une évolution linéaire en fonction du numéro atomique (figure II-6).

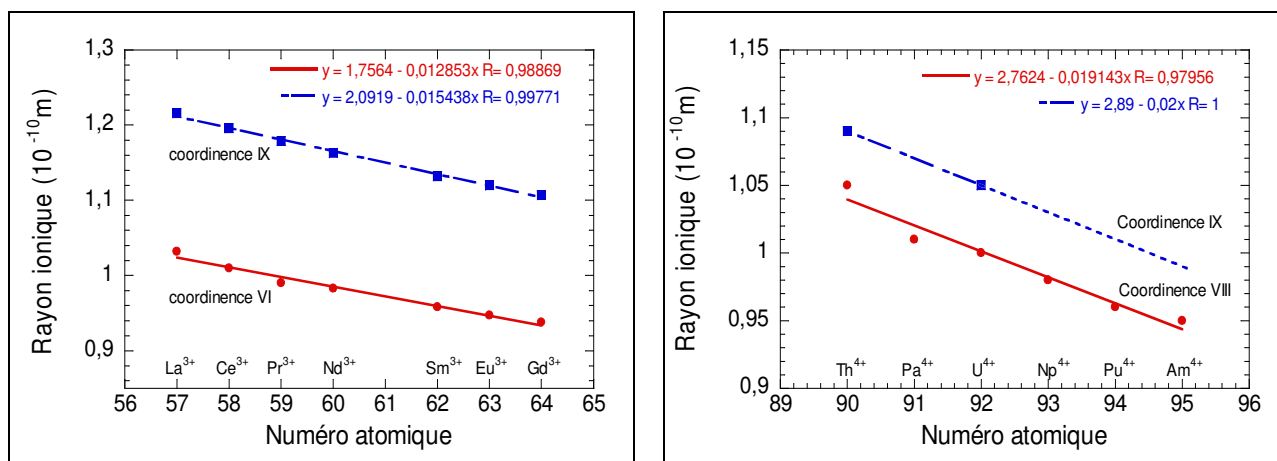


figure II-6 : Rayons ioniques pour différentes coordinences des terres rares cériques et des actinides tétravalents

L'évolution linéaire des paramètres de maille en fonction du rayon de la terre rare est vérifiée pour les lanthanides (du ⁵⁷La au ⁶⁴Gd) en coordinence VI et IX ainsi que pour les actinides tétravalents en coordinence VIII (figure II-6). Les valeurs des rayons ioniques en coordinence IX étant connues pour Th⁴⁺ et U⁴⁺, il est alors possible d'estimer par extrapolation les valeurs pour les transuraniens (tableau II-3).

Ln^{3+}	La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Pm^{3+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}				
	1,216	1,196	1,179	1,163	1,132	1,120	1,107				
Autres	Ca^{2+}	Ce^{4+}	Th^{4+}	U^{4+}	Np^{4+}	Np^{4+}	Pu^{3+}	Pu^{4+}	Pu^{4+}	Am^{3+}	Cm^{3+}
	1,18	1,02 ¹⁵	1,09	1,05	0,98 ¹⁷	1,03 ¹⁸	1,00 ¹⁶	0,96 ¹⁷	1,01 ¹⁸	1,09	0,97

tableau II-3 : Rayons ioniques (en Å) en coordination IX des cations susceptibles d'occuper le site TR^{3+} de TRPO_4

Les taux d'incorporation maximum des cations tétravalents dans la structure monazite peuvent être déduits de ces valeurs et des équations Eq. II.5 et Eq. II.6 (tableau II-4).

B^{4+}	Ce^{4+}	U^{4+}	Th^{4+}	Pu^{4+}	Np^{4+}
x_{lim}	0,47	0,5	0,5	0,37 ¹⁹ /0,45 ²⁰	0,45 ¹⁹ /0,49 ²⁰

tableau II-4 : Limite d'incorporation de cations tétravalents dans la monazite en fonction du cation tétravalent pour une formulation $\text{La}^{3+}_{1-2x}\text{B}^{4+}_x\text{Ca}^{2+}_x\text{PO}_4$

II.5. Synthèse de monazite contenant des actinides

Les observations géologiques sur des échantillons naturels de monazite révèlent la présence plus ou moins importante d'uranium et de thorium. L'étude de la synthèse par voie solide à haute température de la solution solide $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}^{4+}_{0,5-y}\text{U}^{4+}_y\text{PO}_4$ a été réalisée par Terra (Terra 2005). Les analyses montrent que les paramètres de maille de la structure monazite varient linéairement en fonction de la substitution de Th par U.

Plusieurs auteurs ont présentés des travaux concernant l'élaboration d'orthophosphates contenant des transuraniens. Le tableau II-5 résume les résultats trouvés dans la littérature.

TU	Phosphate	Valence	Structure	Synthèse et stabilité thermique	Source
Np	$\text{NpCa}(\text{PO}_4)_2$	IV	Monoclinique	Voie solide haute température	(Tabuteau et al. 1988)
	$\text{PuPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	III	Hexagonal	Coprécipitation Se décompose en PuPO_4 monoclinique	(Bjorklund 1958)
Pu	PuPO_4	III	Monoclinique	Produit par calcination de $\text{PuPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ou par décomposition d'un oxalato-phosphate de $\text{P/Pu} = 1$ Stable jusqu'à 1400°C sous air	(Bjorklund 1958) et (Burakov et al. 2004)
Am	$\text{AmPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	III	Hexagonal	Coprécipitation Se décompose en AmPO_4 monoclinique	(Keller et Walter 1965)
	AmPO_4	III	Monoclinique		(Keller et Walter 1965)
Cm	$\text{CmPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	III	Hexagonal	Coprécipitation Se décompose en CmPO_4 monoclinique	(Keller et Walter 1965)
	CmPO_4	III	Monoclinique		(Keller et Walter 1965)

tableau II-5 : Synthèse bibliographique sur les orthophosphates de transuraniens (TU)

¹⁵ moyenne des rayons ioniques en coordination VIII et X

¹⁶ rayon ionique en coordination VI

¹⁷ rayon ionique en coordination VIII

¹⁸ estimation par extrapolation (cf figure II-6)

¹⁹ d'après le rayon ionique en coordination VIII

²⁰ d'après le rayon ionique estimé par extrapolation

Tabuteau a étudié la synthèse par voie solide à haute température d'orthophosphates mixtes de Pu^{4+} et Np^{4+} de formule $\text{CaNp}^{4+}_{1-x}\text{Pu}^{4+}_x(\text{PO}_4)_2$ (Tabuteau et al. 1988). Deux conclusions ressortent de ces travaux :

- le composé de formule $\text{CaPu}^{4+}(\text{PO}_4)_2$ n'existe pas du fait de l'instabilité du plutonium en valence IV,
- la synthèse de la solution solide $\text{CaNp}^{4+}_{1-x}\text{Pu}^{4+}_x(\text{PO}_4)_2$ n'est possible que pour $x < 0,4$.

II.6. Frittage de composés à structure monazite

Si, comme le paragraphe précédent vient de le montrer, la synthèse de poudres à structure monazite fait l'objet de nombreux travaux et publications, l'étude du frittage de ces matériaux est quant à elle très succincte.

Les études les plus complètes du frittage de composés à structure monazite ont été réalisées par Hikichi (Hikichi et al. 1990, Hikichi et Ota 1996, Hikichi et al. 1997).

En 1990, Hikichi a publié les résultats d'une étude de frittage réalisée sur CePO_4 . La poudre, obtenue par calcination de $\text{CePO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ à 800°C pendant 2 heures puis broyée pendant une journée dans un broyeur à boulets, est constituée de grains de diamètre égal à $0,3 \mu\text{m}$. Les pastilles, après un pressage uniaxial sous 30 MPa puis un pressage isostatique à froid sous 100 MPa, sont frittées dans une gamme de températures allant de 900°C à 1500°C de 5 à 180 minutes sous air. La densité des pastilles après frittage atteint 95% de la densité théorique dès $1200^\circ\text{C} - 3$ heures ou $1300^\circ\text{C} - 1$ heure. La taille des grains des frittés couvre une gamme allant de $0,6$ à $2 \mu\text{m}$ de 0 à 3 heures à 1200°C et de 2 à $5 \mu\text{m}$ à 1500°C . L'énergie d'activation de grossissement des grains est de 192 kJ/mol .

En 1996 et 1997, le même auteur présente des résultats de frittage de LaPO_4 , CePO_4 , NdPO_4 et SmPO_4 . Les poudres présentent les mêmes caractéristiques que la poudre décrite dans le paragraphe précédent. Cependant, dans ce cas, la surface spécifique s'étend de 50 à $70 \text{ m}^2/\text{g}$. Les pastilles atteignent alors 95% de la densité théorique dès $1150^\circ\text{C} - 3$ heures. L'auteur remarque également que les pastilles réalisées à partir de poudres de monazite obtenues par voie solide à 1000°C ne frittent pas, même à 1600°C pendant 5h.

Plus récemment, Zhifeng obtient des pastilles de CePO_4 denses à 95% de la densité théorique en les frittant à 1500°C pendant 1 heure (Zhifeng et al. 2003). Cependant, il ne précise pas les caractéristiques des poudres de départ. Il remarque également une dé-densification des pastilles pour des températures supérieures à 1500°C , les pastilles frittées à 1600°C pendant 1 heure n'atteignant que 90% de la densité théorique.

En 2005, Gallini montre que des pastilles de monazite dopée au strontium frittent pour une température bien inférieure à celle de la monazite pure LaPO_4 (1100°C pour $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{PO}_4$) mais avec un grossissement anormal des grains. Cependant, aucune explication permettant de comprendre ces observations n'est donnée (Gallini et al. 2005).

Lucas a comparé le frittage naturel et le frittage sous charge de LaPO_4 et CePO_4 , deux éléments de la première moitié de la série des lanthanides (Lucas 2003, Bregiroux et al. 2005). Une charge uniaxiale de 30 MPa appliquée dès que la température de frittage est atteinte permet d'obtenir des pastilles denses à plus de 98% de la densité théorique dès $1350^\circ\text{C} - 1$ heure alors qu'une température de 1450°C est nécessaire en frittage naturel. Pour un palier de 5 heures, la taille moyenne des grains est de l'ordre de $2,6 \mu\text{m}$. Les

résultats sont identiques pour le lanthane et le cérium, prouvant que l'existence possible d'une valence IV pour le cérium n'induit pas de différence de comportement en frittage sous air.

Il ressort de ces études que le frittage des pastilles de monazite à une température inférieure à 1500°C nécessite un broyage important des poudres de départ. Le grossissement granulaire semble faible puisqu'aucun échantillon n'est constitué de grains supérieurs à 5 µm. De plus, aucune étude de frittage n'a été entreprise sur des échantillons de monazite contenant des terres rares tétravalentes.

II.7. Propriétés de la monazite

II.7.1. Propriétés chimiques

II.7.1.1. Stabilité chimique

Les orthophosphates de terres rares sont réputés pour être très stables chimiquement. En effet, les procédés d'extraction des terres rares à partir de ces minéraux mettent en jeu des attaques acides à chaud très sévères (King 1994). La monazite est également très présente dans les sables marins, preuve que ce minéral résiste à l'érosion chimique et mécanique, érosion très agressive dans ces milieux naturels.

II.7.1.2. Résistance à l'altération aqueuse

Les études du comportement de la monazite vis à vis de l'eau font apparaître des propriétés très intéressantes (Cetiner et al. 2005).

La solubilité est assez faible, et peut diminuer suivant le milieu dans lequel on se place (tableau II-6, (Poitrasson et al. 2004)).

	C_{\min}^{21}	C_{\max}^{22}	Evolution avec T°
milieu acide	2.10^{-7} à 300°C	$1,1.10^{-6}$ à 60°C	prograde 10°C à 60°C rétrograde de 60°C à 300°C
milieu neutre	$1,5.10^{-9}$ à 10°C	$3,2.10^{-6}$ à 150°C	prograde de 10°C à 150°C rétrograde de 150°C à 300°C
milieu basique	$1,0.10^{-9}$ à 10°C	$1,0.10^{-5}$ à 300°C	prograde de 10°C à 300°C

tableau II-6 : Solubilité de la monazite-(Nd) synthétique de 10°C à 300°C en fonction du pH

D'un point de vue cinétique, la monazite possède des vitesses de dissolution faibles (tableau II-7, (Oelkers et Poitrasson 2002)). Ces vitesses augmentent avec la température.

Température (°C)				
	50	70	229	
pH	2	9.10^{-6}	2.10^{-5}	$2,58.10^{-3}$
	6		9.10^{-7}	
	10		9.10^{-6}	

tableau II-7 : Taux de dissolution de la monazite naturelle en $g.m^{-2}.j^{-1}$ en fonction du pH et de la température

²¹ C_{\min} : Concentration minimum à saturation en $mol.kg^{-1}$

²² C_{\max} : Concentration maximum à saturation en $mol.kg^{-1}$

II.7.2. Propriétés physiques

II.7.2.1. Propriétés mécaniques et thermiques

Il existe peu de publications concernant les propriétés mécaniques et thermiques de monazite. Le tableau II-8 regroupe les quelques données existantes à ce sujet.

Propriété	Valeurs	Source
dureté Mohs	5	(Trocellier 2000)
dureté Vickers (3N)	6-7 GPa	(Hikichi et Ota 1996, Lucas 2003)
résistance en flexion	100-135 MPa	(Hikichi et Ota 1996, Lucas 2003)
ténacité	1,4 MPa.m ^{-1/2}	(Lucas 2003)
conductivité thermique	1,1 W.m ⁻¹ .K ⁻¹	(Trocellier 2000)
coefficient de dilatation moyen	10.10 ⁻⁶ °C ⁻¹	(Hikichi et Ota 1996)
température de fusion	2072°C	(Hikichi et Ota 1996)

tableau II-8 : Propriétés mécaniques et thermiques de la monazite LaPO₄

II.7.2.2. Comportement sous irradiation

Dans le cadre du conditionnement des actinides mineurs, qui sont de forts émetteurs alpha, la résistance à l'irradiation est un critère sélectif pour les matrices de conditionnement (Ewing et al. 1994).

L'étude de monazites naturelles âgées de plusieurs milliards d'années et ayant incorporé au sein de leur structure des quantités importantes de radionucléides (5-13% massiques de ThO₂ et 0,1-2% massiques de UO₂) montre une très bonne résistance à l'irradiation. Ces monazites ne présentent pas d'état métamicté (Ewing et Haaker 1980), en particulier en raison de la faible température nécessaire au recuit des défauts d'irradiation. En effet, un recuit à 300°C pendant 20h suffit à recristalliser à 100% la monazite (Karioris et al. 1981).

Récemment, le comportement sous auto – irradiation de monazites contenant du ²³⁸Pu a été étudié par Burakov (Burakov et al. 2004). Deux compositions ont été analysées : PuPO₄ et (La,Pu)PO₄. Les résultats montrent que le pôle pur PuPO₄ devient amorphe pour une dose de rayonnement α relativement faible ($4,2 \times 10^{24} \alpha.m^{-3}$) alors que la monazite mixte (La,Pu)PO₄ demeure intacte au moins jusqu'à une dose de $1,19 \times 10^{25} \alpha.m^{-3}$. Ces résultats vont dans le sens des conclusions faites par Meldrum qui montre que la température de recuit des défauts d'irradiation est plus importante pour les cations lourds (par exemple Pu) que pour les cations légers (La) (Meldrum et al. 1997).

II.8. Conclusion : Positionnement du sujet

Les recherches sur le conditionnement spécifique des actinides mineurs portent sur quatre matrices cristallines : la zirconolite, la britholite, le phosphate – diphosphate de thorium et la monazite. L'état d'avancement des recherches sur ces matrices est inégal. Les échantillons de zirconolite dopés au ²³⁸Pu sont synthétisés depuis plusieurs mois et l'étude de leur tenue sous irradiation α est en cours. Concernant la britholite et le phosphate – diphosphate de thorium, la synthèse est bien maîtrisée et des pastilles denses ont pu être obtenues avec une bonne reproductibilité. Leur étude sous irradiation interne du ²³⁸Pu est prévue à court terme. Les études concernant la monazite sont quant à elles nettement moins avancées. L'analyse des

données bibliographiques met en évidence qu'un important travail reste à fournir sur la synthèse par voie solide et le frittage de ce matériau avant d'envisager les analyses d'échantillons dopés au ^{238}Pu .

L'objectif du travail présenté dans ce mémoire est double :

- Etudier la synthèse par voie solide de la monazite contenant des cations tri- et tétravalents. Il s'agit de comprendre les mécanismes chimiques intervenant au cours de la calcination des réactifs,
- Etudier le frittage des poudres ainsi synthétisées. L'effet éventuel de divers paramètres (broyage, atmosphère...) sur la frittabilité des poudres doit être observé. Des études permettant la compréhension des mécanismes de densification et de grossissement des grains seront réalisées.

Ces études doivent permettre d'établir un protocole fiable et reproductible concernant la synthèse de poudres de monazites pures et l'élaboration de pièces à densité et microstructure contrôlées.

**Partie B - Synthèse par voie
solide de poudres à
structure monazite**

Chapitre III. Synthèse de $TR^{3+}PO_4$

III.1. Introduction

Ce chapitre présente les travaux réalisés sur la synthèse de poudres de monazites ne contenant que des terres rares trivalentes.

Il ressort de l'étude bibliographique, présentée Chapitre II, que la synthèse par coprécipitation en milieu aqueux est, avec la synthèse hydrothermale, la voie la plus utilisée pour obtenir des poudres de monazite en quantité et en pureté suffisantes. Les travaux sur la synthèse par coprécipitation menés précédemment (Bregiroux et al. 2003, Lucas 2003, Lucas et al. 2004, Lucas et al. 2004) au SPCTS ont permis de comprendre l'influence des divers paramètres de synthèse sur les propriétés du précipité obtenu (cf § II.2.3 p22). Cependant, dans le cas d'une application de la monazite pour le conditionnement des actinides mineurs, cette voie de synthèse n'est pas envisageable, et cela pour plusieurs raisons :

- une des raisons essentielles est le risque de criticité élevé lorsque le plutonium est dissous dans l'eau. En effet, alors que la masse critique du plutonium métallique est de 5 kg, elle n'est plus en solution que de 550 g, en raison de l'effet modérateur des protons de l'eau qui thermalisent les neutrons et rendent plus importante leur section efficace de capture.

- la précipitation de la phase rhabdophane n'est pas totale. Avec un rendement de 80%, la quantité de cations, dont les actinides à conditionner, encore présents dans la phase liquide à la fin du temps de maturation, est trop importante. La phase liquide devient dès lors un effluent radioactif dont la gestion risque de poser problème. L'objectif de la synthèse étant avant tout de conditionner la totalité des actinides, il est absolument indispensable d'employer une voie de synthèse dont le rendement est de 100%.

- la synthèse par précipitation nécessite l'emploi de précurseurs de cations facilement solubles dans l'eau tels que les chlorures ou les nitrates. Or, à l'issue de l'étape de séparation poussée des déchets nucléaires, les composés d'actinides se présenteront sous la forme d'oxydes ou d'oxalates. Ce problème n'est pas rédhibitoire pour le choix d'une voie de synthèse mais alourdirait le procédé d'élaboration.

Pour ces différentes raisons, il a été choisi de synthétiser la monazite par réaction entre oxydes à haute température. Cette voie de synthèse a déjà été décrite par quelques auteurs dans la bibliographie (Su et al. 1994, Onoda et al. 2002) mais n'a jamais fait l'objet d'études approfondies.

Ce chapitre présente l'étude de la synthèse de la monazite par voie solide avec deux objectifs :

- *élaborer un protocole fiable et reproductible de synthèse par voie solide de poudres de monazite.* Dans un premier temps, les études ont été menées en remplaçant les actinides par des analogues chimiques. Les éléments qui se rapprochent le plus des actinides en terme de taille et de

propriétés chimiques sont les lanthanides. La monazite n'acceptant au sein de sa structure que les terres rares cériques, seuls les 7 éléments naturels allant du lanthane au gadolinium dans la classification périodique peuvent être employés en tant qu'analogues non radioactifs aux actinides. Afin de tester l'influence des cations sur la synthèse de la monazite, des essais comparatifs ont été effectués avec chacun des 7 éléments. Le protocole ainsi défini a ensuite été testé sur la synthèse de PuPO_4 et AmPO_4 ,

- *comprendre les mécanismes réactionnels se produisant lors de la calcination des réactifs.*

Il s'agit de déterminer les réactions intermédiaires menant à la formation de la phase monazite, les phases transitoires ainsi que leur domaine d'existence.

III.2. Protocole

Le protocole de synthèse de monazites par voie solide, présenté figure III-1, est le même quels que soient les réactifs de départ. Le précurseur de phosphate est le dihydrogène-phosphate d'ammonium, de formule $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Les précurseurs des cations sont tous des oxydes. La caractérisation des réactifs est présentée Annexe C. Les oxydes de terres rares sont très hygroscopiques, en particulier La_2O_3 et Nd_2O_3 . Une déshydratation à 800°C est nécessaire avant chaque pesée. Pour obtenir des produits de meilleure homogénéité chimique et s'assurer de la fin de la réaction de synthèse, deux cycles de calcination - broyage ont été réalisés. Les calcinations ont été effectuées sous air dans des nacelles en alumine.

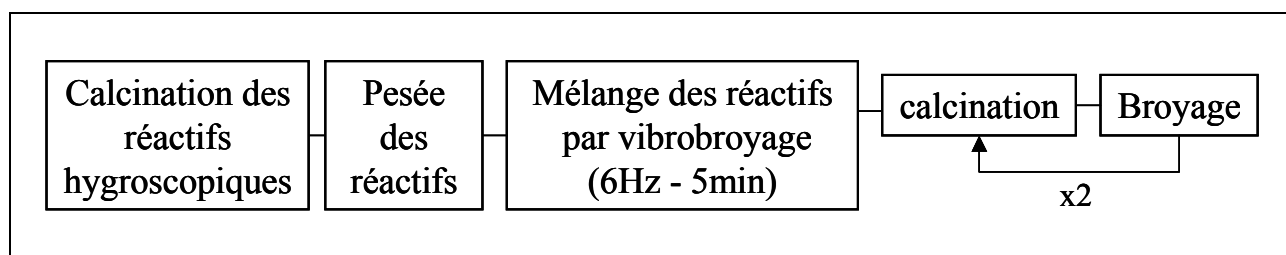


figure III-1 : Protocole de synthèse par voie solide des monazites

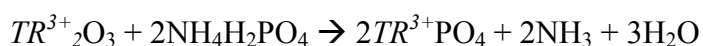
Les résultats sont présentés séparément selon la valence de la terre rare sous sa forme oxyde utilisée pour la synthèse :

- *synthèse à partir d'un oxyde de terre rare trivalente $\text{TR}^{3+}_2\text{O}_3$ (La, Nd, Sm, Eu et Gd),*
- *synthèse à partir d'un oxyde de terre rare tétravalente TR^{4+}O_2 (Ce, Pu et Am),*
- *synthèse à partir d'un oxyde mixte (Pr).*

III.3. Etude des réactions de synthèse

III.3.1. Synthèse à partir de $\text{TR}^{3+}_2\text{O}_3$

La synthèse de $\text{TR}^{3+}\text{PO}_4$ à partir d'un oxyde de terre rare trivalente se fait sans changement de l'état d'oxydation de la terre rare. La réaction globale de synthèse est la suivante :



Eq. III.1

III.3.1.1. Synthèse de LaPO_4

Le suivi de la réaction en fonction de la température a été réalisé par analyse thermique différentielle (ATD) et par thermogravimétrie (TG) (figure III-2). Les vitesses de montée et de descente en température sont fixées à $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Ces conditions sont valables pour toutes les analyses thermiques présentées dans ce manuscrit.

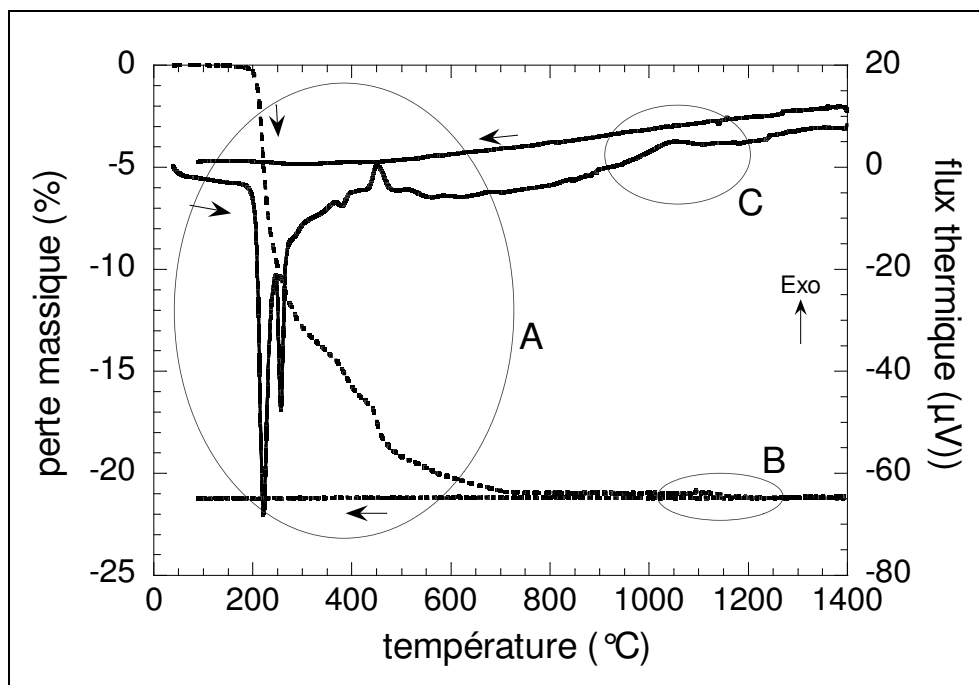


figure III-2 : Analyses ATD-TG sous air d'un mélange $\text{La}_2\text{O}_3+2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Jusqu'à 800°C , les phénomènes thermiques ainsi que les pertes de masse observés correspondent à la décomposition de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et à la déshydratation de La_2O_3 (A). Le comportement thermique de ces deux composés pris séparément est décrit Annexe C. La différence entre perte massique observée et perte massique théorique (tableau III-1) calculée à partir de l'équation Eq. III.1 s'explique par l'hydratation rapide de La_2O_3 . En effet, la poudre de La_2O_3 a été pesée immédiatement après le traitement thermique de déshydratation alors que l'analyse thermique a été réalisée plus tardivement à cause de l'étape de broyage.

Phénomène	Température	Δm_{exp}	Δm_{th}
A	$20^\circ\text{C}-750^\circ\text{C}$	21%	15,85%
B	$1100^\circ\text{C}-1200^\circ\text{C}$	0,4%	?

tableau III-1 : Données relatives à l'analyse ATD-TG sous air d'un mélange $\text{La}_2\text{O}_3+2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Une perte de masse est également observée entre 1100°C et 1200°C (B). Il s'agit du départ de l'excès de phosphore sous la forme du gaz P_4O_{10} . Cet excès provient d'une erreur systématique et inévitable lors de la pesée de La_2O_3 dont l'hydratation avec formation de $\text{La}(\text{OH})_3$ est très rapide. Dès lors, la pesée de La_2O_3 contenant un peu de $\text{La}(\text{OH})_3$ dont la masse molaire est inférieure à celle de l'oxyde, conduit à un défaut en lanthane ($\text{La}/\text{P}<1$). L'influence de cet écart à la stœchiométrie sur la synthèse de LaPO_4 est discutée dans le paragraphe III.3.1.3.

Le pic exothermique (C) observé entre 900°C et 1200°C pourrait être le pic caractéristique de la formation de LaPO_4 selon l'équation Eq. III.1. Afin de confirmer cette hypothèse, une analyse par diffraction

des rayons X à température ambiante de poudres calcinées à différentes températures a été réalisée (figure III-3).

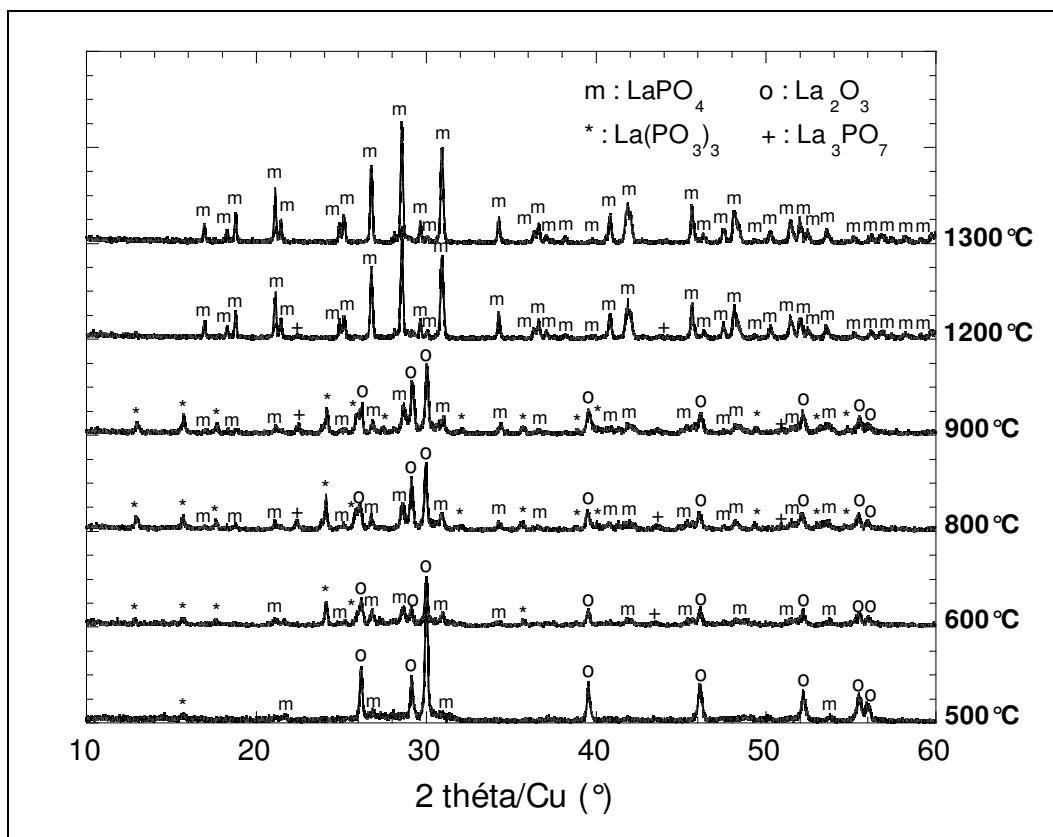


figure III-3 : Diffractogrammes X réalisés à température ambiante de mélanges de $\text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ calcinés à différentes températures

Entre 500°C et 900°C apparaissent trois phases de rapport La/P différent : LaPO_4 (La/P = 1), $\text{La}(\text{PO}_3)_3$ (La/P = 1/3) et La_3PO_7 (La/P = 3). Au delà de 900°C, l'intensité des raies de $\text{La}(\text{PO}_3)_3$ et de La_3PO_7 diminue alors que celle des raies de LaPO_4 augmente, confirmant ainsi la relation entre le pic exothermique (C) et la formation de LaPO_4 . Schématiquement, il est possible de décrire les phénomènes qui ont lieu entre 900°C et 1200°C par les équations suivantes :



La présence de ces trois phases met en évidence un problème important dont il faut tenir compte lors de la synthèse de poudre par voie solide : l'hétérogénéité des mélanges de départ. Les deux précurseurs sont mélangés et légèrement broyés. Même si globalement la stœchiométrie La/P = 1 est respectée, il existe localement des zones riches en lanthane (La/P = 3) qui conduisent à la formation de La_3PO_7 et des zones riches en phosphore (La/P = 1/3) qui conduisent à la formation de $\text{La}(\text{PO}_3)_3$. Au delà de 900°C, le mélange

s'homogénéise par diffusion des éléments sous l'effet de la température, de sorte qu'après 2h à 1350°C , la poudre n'est constituée que d'une seule phase, LaPO_4 .

On observe également les raies de la phase monazite dès 500°C , soit à une température bien inférieure à la température de formation de LaPO_4 . On peut trouver une explication à cette observation en précisant le comportement thermique du précurseur de phosphore $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (plus de détails sont donnés en Annexe C). Ce composé fond aux alentours de 200°C . Le milieu est alors composé d'oxyde de lanthane La_2O_3 solide dispersé dans une phase liquide acide. Un peu d'oxyde de lanthane est dissous. Les ions La^{3+} précipitent immédiatement avec les ions phosphate PO_4^{3-} pour former de la monazite LaPO_4 selon la réaction déjà observée par Hikichi et Ruigang (Hikichi 1991, Ruigang *et al.* 2003) :

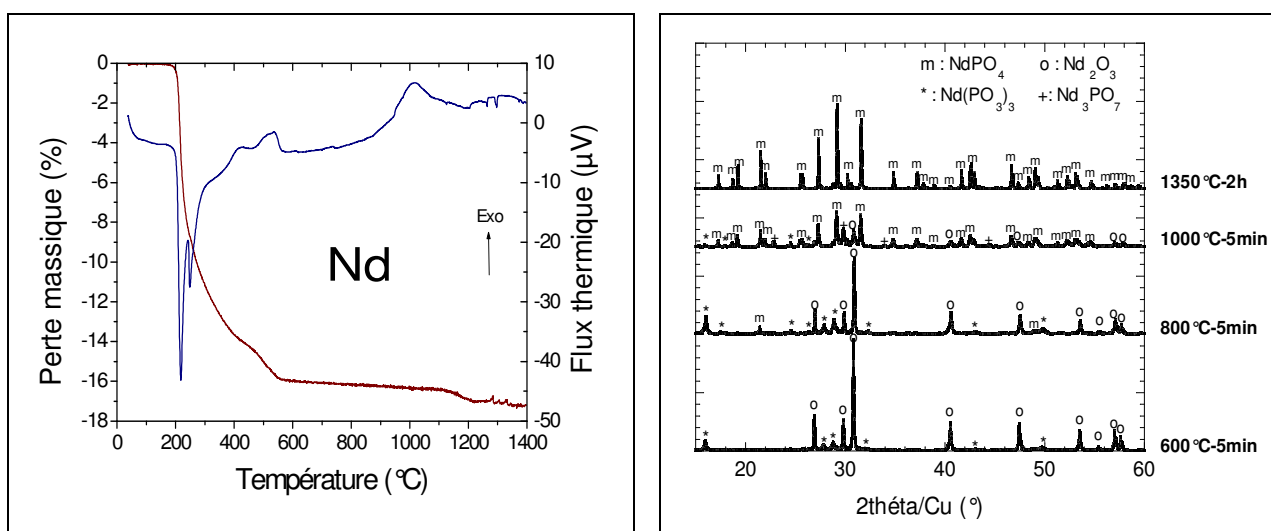


Cette réaction est une réaction en phase liquide et se produit à une température bien plus basse que dans le cas d'une réaction solide – solide, la diffusion des éléments étant bien plus facile en milieu liquide qu'en milieu solide.

III.3.1.2. Comparaison avec les autres terres rares

Une étude similaire à celle présentée dans le paragraphe précédent a été réalisée pour les cations Nd, Sm, Eu et Gd. Les analyses thermiques et les diagrammes de diffractions des rayons X des poudres sont présentés dans figure III-4.

Les analyses ci-dessous donnent des résultats similaires quels que soient les cations. Les phases transitoires observées sont les mêmes, à savoir les phases dont le rapport terre rare (TR) sur phosphore est égal à $1/3$ ($\text{TR}(\text{PO}_3)_3$) et 3 (TR_3PO_7).



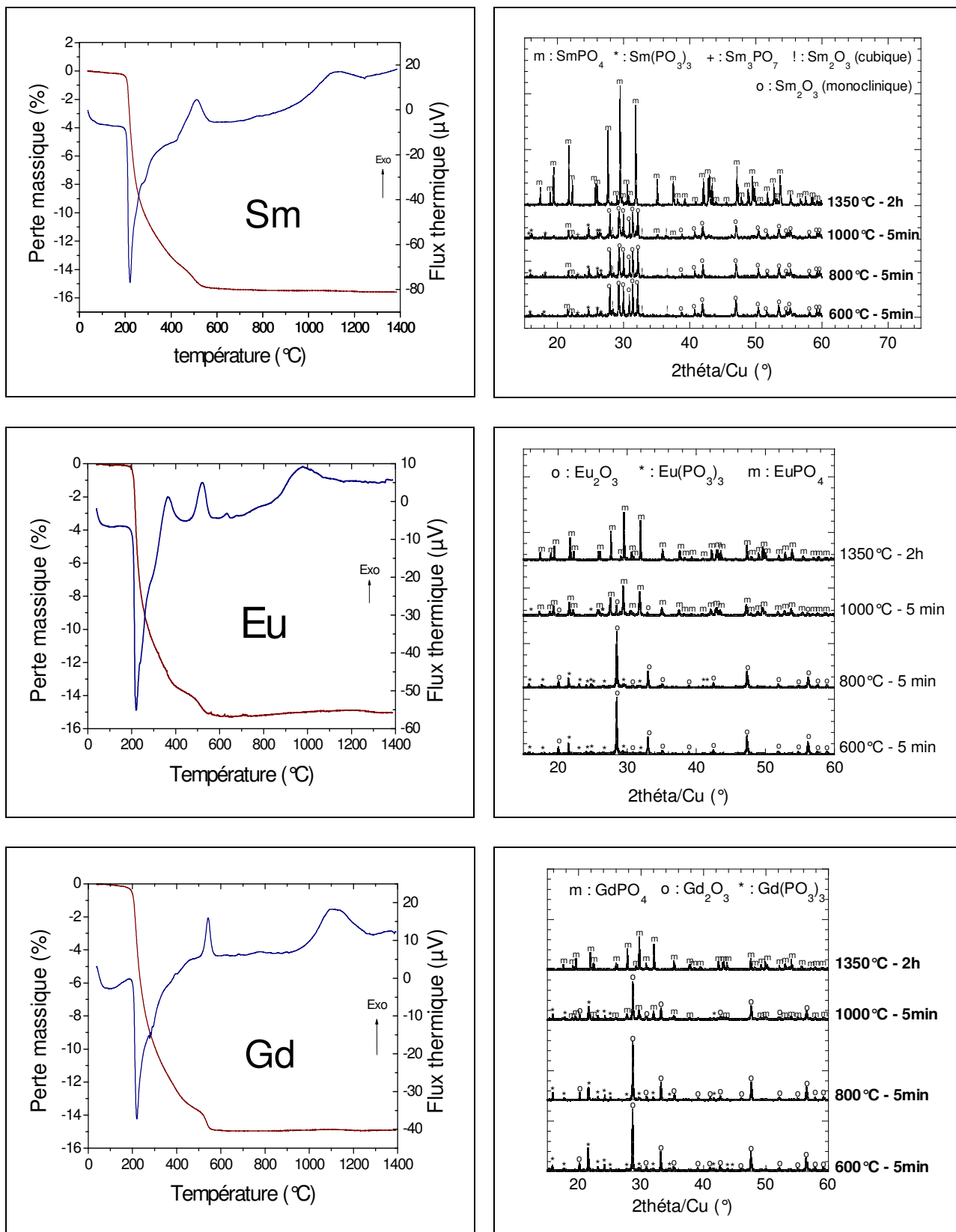


figure III-4 : Suivi du comportement thermique sous air de mélanges $\text{TR}^{3+}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Les courbes d'analyse thermique différentielle sont comparées en fonction de la terre rare (figure III-5 et figure III-6).

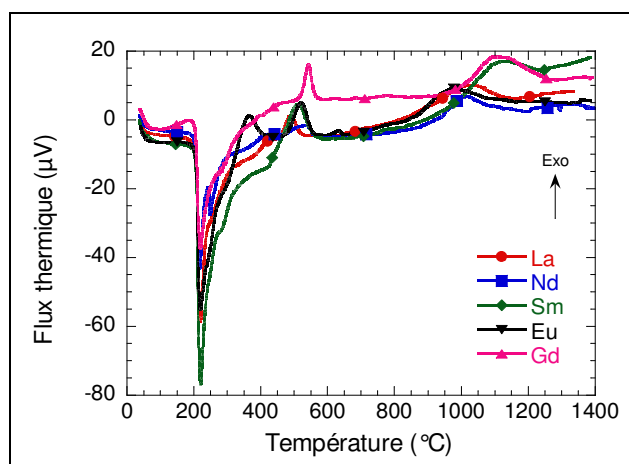


figure III-5 : Courbes d'ATD sous air d'un mélange $TR_2O_3+2NH_4H_2PO_4$ avec $TR = La, Nd, Sm, Eu$ et Gd

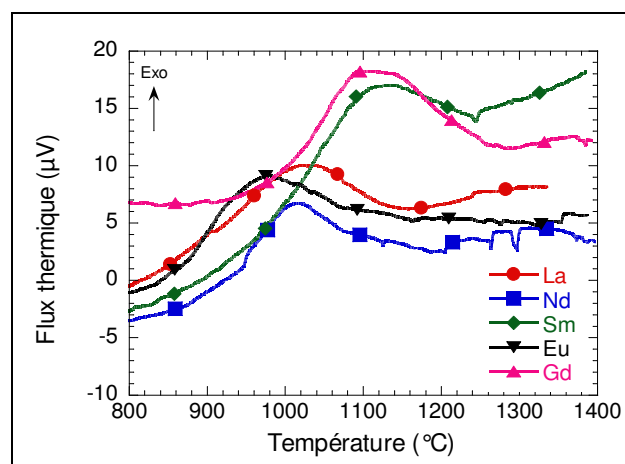


figure III-6 : Pic de formation de $TRPO_4$ en ATD en fonction de la terre rare

Le domaine de températures du pic ATD de formation de la phase monazite est identique pour le lanthane, le néodyme et l'euporium. Dans le cas du samarium et du gadolinium, cette température est plus élevée de 100°C environ. Sur la base de ces seuls résultats, aucune explication satisfaisante n'a été trouvée qui permettrait d'expliquer cette différence. Une approche plus thermodynamique de l'étude des réactions de synthèse permettrait sûrement d'aboutir à une meilleure compréhension. Malgré tout, pour chacune des terres rares, une calcination sous air à une température de 1350°C pendant 2 heures permet l'obtention de la phase monazite pure.

Le tableau III-2 regroupe les résultats relatifs aux analyses thermiques des mélanges $TR_2O_3+2NH_4H_2PO_4$ (avec $TR = La, Nd, Sm, Eu$ et Gd).

$TR^{3+}_2O_3$	Δm_{exp}	Δm_{th}	Pic de formation de $TR^{3+}PO_4$		
			T_i	T_f	T_{max}
$La^{3+}_2O_3$	21%	15,85%	850°C	1125°C	1020°C
$Nd^{3+}_2O_3$	15,95%	15,55%	875°C	1180°C	1020°C
$Sm^{3+}_2O_3$	15,40%	15,22%	960°C	1255°C	1120°C
$Eu^{3+}_2O_3$	15,26%	15,14%	820°C	1180°C	980°C
$Gd^{3+}_2O_3$	14,96%	14,87%	900°C	1290°C	1110°C

tableau III-2 : Résultats des analyses ATD-TG des calcinations $TR^{3+}_2O_3-2NH_4H_2PO_4$ sous air

Les pertes massiques expérimentales sont proches des pertes massiques théoriques quel que soit le cation, sauf dans le cas du lanthane pour lequel l'écart observé a été discuté précédemment.

Aucune grande différence n'est à noter entre les quatre terres rares La, Nd, Eu et Gd (figure III-5, figure III-6 et tableau III-2). La réaction de formation de la monazite se produit dans la même gamme de températures, les phases transitoires sont les mêmes. Dans chacun des cas, une calcination à 1350°C pendant 2 heures est suffisante pour l'obtention de la phase monazite pure.

III.3.1.3. Effet des écarts de pesée des réactifs de départ

Comme il a été mis en évidence dans le paragraphe précédent, dans le cas d'une synthèse par voie solide, il existe dans le mélange de départ des zones où le rapport La/P est différent de 1, entraînant la formation de phases secondaires. Ainsi, il est important de connaître les conséquences d'une telle hétérogénéité : les effets d'écarts de pesée des réactifs ont par conséquent été étudiés, en réalisant deux synthèses, la première avec un excès de phosphore (La/P = 0,9) et la deuxième avec un excès de lanthane (La/P = 1,1), ce qui correspond, pour une synthèse de 10 g de monazite, à un écart de plus de 0,3 g (soit plus de 6% massique) d'hydrogéno-phosphate d'ammonium par rapport à une pesée faite dans un rapport La/P = 1.

La calcination des mélanges de réactifs ainsi préparés a été suivie par analyse thermique (figure III-7 et figure III-8). Le cycle de température utilisé pour ces analyses est le même que celui défini à la fin du paragraphe précédent (1350°C-2h avec une vitesse de chauffe de 10°C.min⁻¹). Des mélanges identiques ont été calcinés dans un four avec ce même cycle de température pour être caractérisés par diffraction de rayons X. Les résultats sont présentés figure III-9 et figure III-10.

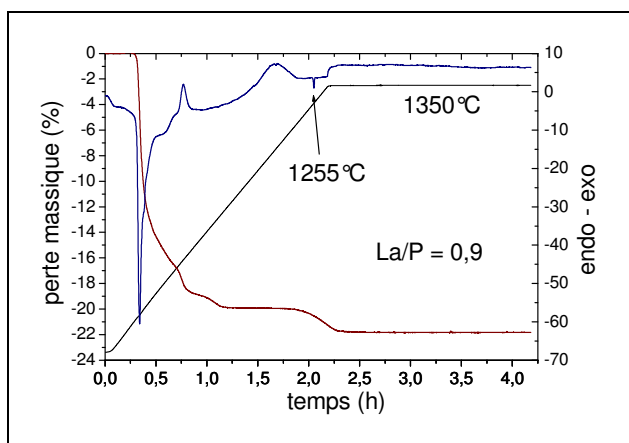


figure III-7 : ATD-TG d'un mélange La/P = 0,9

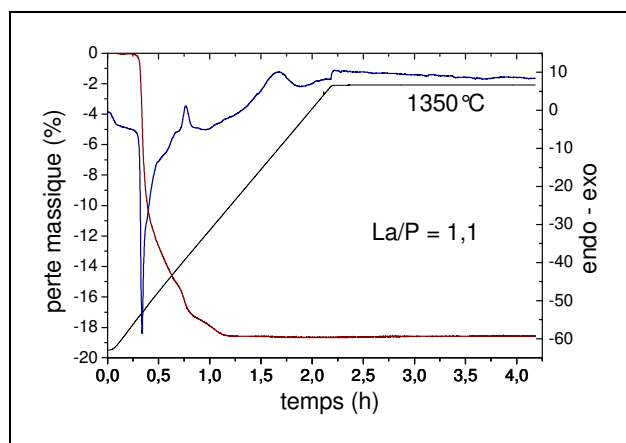


figure III-8 : ATD-TG d'un mélange La/P = 1,1

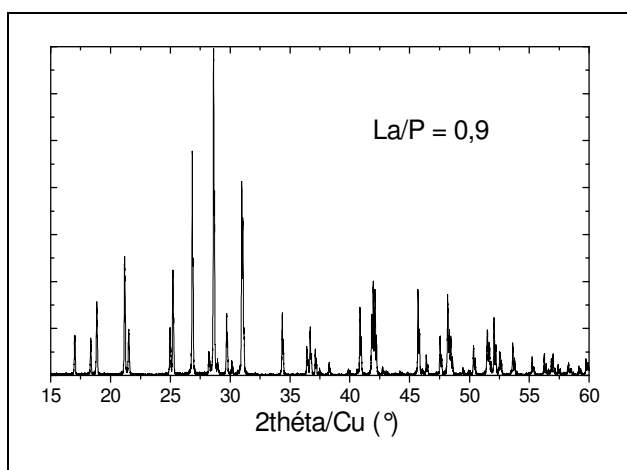


figure III-9 : Analyse DRX d'un mélange La/P = 0,9 calciné à 1350°C pendant 2h

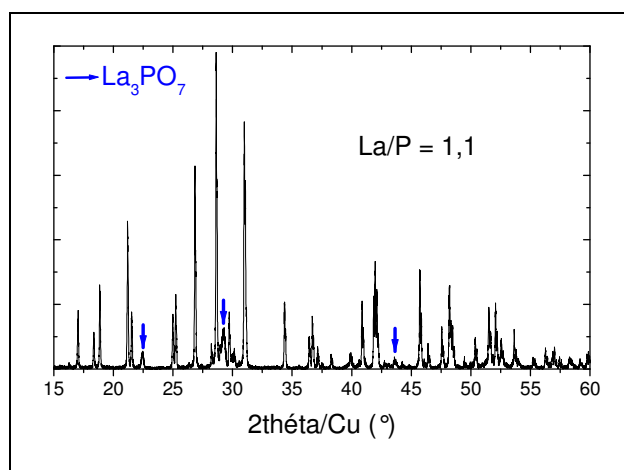


figure III-10 : Analyse DRX d'un mélange La/P = 1,1 calciné à 1350°C pendant 2h

Sur les thermogrammes de la figure III-7 et de la figure III-8, on retrouve vers 1000°C le pic exothermique caractéristique de la formation de la monazite $LaPO_4$. A cela s'ajoutent pour $La/P = 0,9$ un pic endothermique à 1255°C ainsi qu'une perte massique de 1,96% dont le début coïncide avec le maximum du pic de formation de $LaPO_4$ et qui s'achève après environ 10 minutes de palier à 1350°C. D'après Lucas [LUC04b], ces phénomènes peuvent être associés à la fusion - décomposition d'un métaphosphate de lanthane $La(PO_3)_3$:



La perte de masse théorique associée au départ de P_4O_{10} dans le cas de l'analyse du mélange $La/P = 0,9$ est égal à 2,57%. L'écart constaté entre les valeurs expérimentale et théorique de la perte massique due au départ de P_4O_{10} s'explique par l'hydratation de La_2O_3 entre la préparation du mélange et la pesée pour l'analyse thermique qui fausse la valeur de la masse initiale lors de l'analyse thermique.

Dans le cas où le phosphore est en excès, il se forme une phase secondaire $La(PO_3)_3$ qui est ensuite éliminée lors d'une calcination à 1350°C pendant 2 heures (figure III-9).

En revanche, en excès de lanthane ($La/P = 1$), on note la présence après calcination à 1350°C de La_3PO_7 (figure III-10). Cette phase, contrairement à $La(PO_3)_3$ n'est pas éliminée dans les conditions de synthèse employées.

Par conséquent, seules des conditions en léger excès de phosphore permettent de garantir l'obtention d'une phase monazite pure. Cette information est importante en vue de l'élaboration de poudres de monazites pour leur étude de frittage mais également dans la perspective de l'utilisation de la monazite comme matrice de conditionnement de radioéléments (cf § I.3.3.2.2). Ce point est d'autant plus vrai que la phase secondaire observée (La_3PO_7) contiendra le radioélément et que son comportement physico-chimique à long terme n'est pas connu.

III.3.2. Synthèse à partir de $TR^{4+}O_2$

La synthèse de $TR^{3+}PO_4$ à partir d'oxydes de terres rares tétravalentes se fait avec réduction de la terre rare. Cette réduction s'accompagne d'un dégagement d'oxygène. La réaction globale de synthèse est la suivante :



La réaction redox fait intervenir deux couples : TR^{4+}/TR^{3+} et O_2/O^{2-} , selon les demi réactions suivantes :



Ce phénomène de réduction se produit en milieu phosphaté, solide ou liquide, à haute température (supérieure à 800°C). Il n'y a pas de données disponibles sur les couples redox dans ces conditions. Cependant, les données à 25°C sous 1 atm, présentées figure III-11 (Lide 1993), donnent une estimation sur le caractère plus ou moins oxydant des couples mis en jeu lors de la synthèse de la monazite à partir de cations tétravalents.

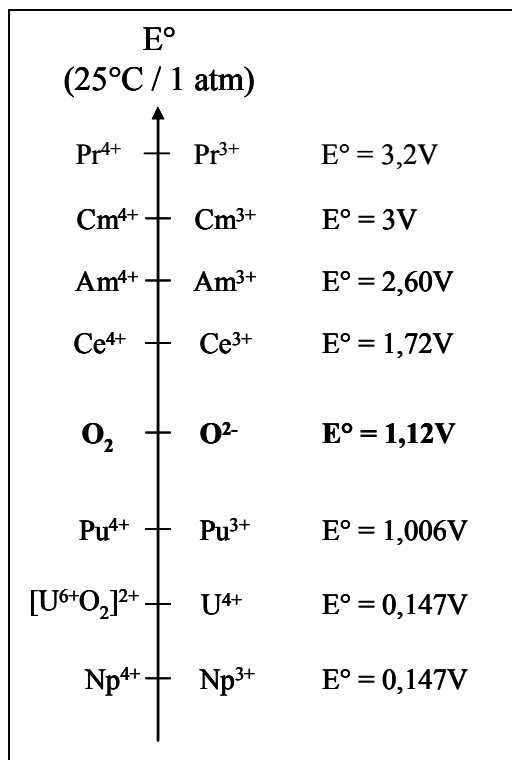


figure III-11 : Potentiel d'oxydoréduction à 25°C sous 1 atm des couples 3⁺/4⁺ des cations dont l'incorporation dans la monazite se fait à partir de l'oxyde tétravalent

Les cations dont le potentiel d'oxydoréduction est supérieur à celui du couple O₂/O²⁻ (Pr, Cm, Am et Ce) auront tendance à intégrer la structure monazite sous la forme trivalente. Il sera en outre préférable d'effectuer les synthèses sous balayage de gaz neutre. Les cations dont le potentiel d'oxydoréduction est inférieur à celui du couple O₂/O²⁻ (Np et Pu) auront tendance à intégrer la structure monazite sous la forme tétravalente, à condition que l'excédent de charge soit compensé pour respecter l'électroneutralité de la structure. Dans le cas du neptunium et du plutonium, il sera préférable de réaliser les synthèses sous atmosphère oxydante. En revanche, U⁴⁺ étant la forme réduite de l'uranium au sein du couple [U⁶⁺O₂]²⁺/U⁴⁺, son incorporation devra être effectuée sous atmosphère neutre afin d'éviter la formation d'uranium hexavalent.

Dans le cas du plutonium et du cérium, les potentiels d'oxydoréduction sont proches de celui du couple O₂/O²⁻. Sous certaines conditions, il peut alors exister des équilibres entre les formes trivalentes et tétravalentes du plutonium et du cérium.

III.3.2.1. Synthèse de CePO₄

La synthèse de CePO₄ à partir de CeO₂ et de NH₄H₂PO₄ a été réalisée sous air. Le suivi en fonction de la température de la synthèse est présenté figure III-12 et figure III-13.

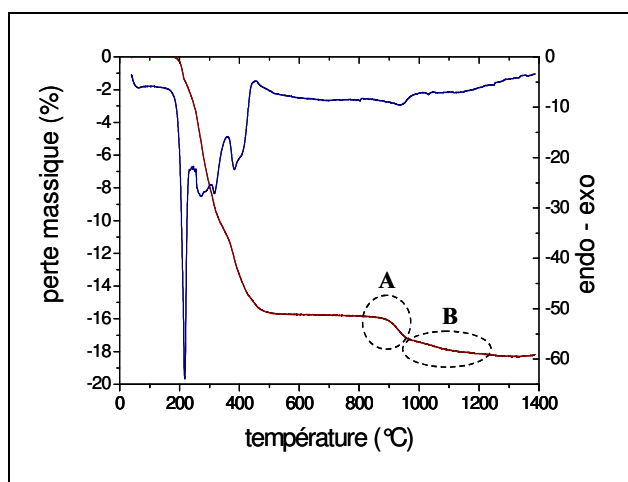


figure III-12 : Courbes d'ATD/TG sous air d'un mélange $\text{CeO}_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

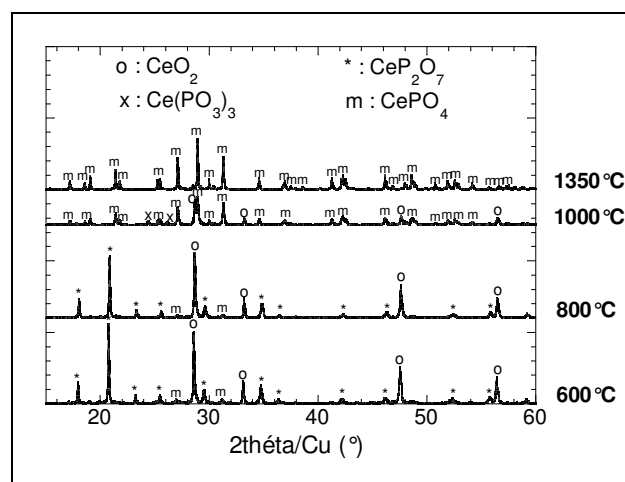


figure III-13 : Diffractogrammes X réalisés à température ambiante de mélanges de $\text{CeO}_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ calcinés à différentes températures

La figure III-13 montre que le cérium demeure sous sa forme tétravalente jusqu'à 800°C mais qu'une grande partie réagit avec le composé phosphaté pour former un pyrophosphate de cérium $\text{Ce}^{4+}\text{P}_2\text{O}_7$. On peut noter également la présence de traces de monazite $\text{Ce}^{3+}\text{PO}_4$ dès 600°C. La phase $\text{Ce}^{4+}\text{P}_2\text{O}_7$ disparaît entre 850°C et 1000°C (A) alors qu'apparaissent les raies relatives à l'orthophosphate $\text{Ce}^{3+}\text{PO}_4$ et au métaphosphate $\text{Ce}^{3+}(\text{PO}_3)_3$. Les raies relatives à l'oxyde de cérium diminuent également dans cette gamme de températures. Entre 1000°C et 1350°C, les raies de diffraction de $\text{Ce}^{3+}(\text{PO}_3)_3$ et de Ce^{4+}O_2 disparaissent (B). La poudre est alors monophasée et n'est composée que de la monazite $\text{Ce}^{3+}\text{PO}_4$.

Le tableau III-3 présente les pertes de masse observées par analyse thermogravimétrique (figure III-12) comparées aux pertes de masses attendues calculées à partir de l'équation Eq. III.7.

Gamme de température	Δm_{exp}	Δm_{th}
150°C – 600°C	15,6%	15,34%
850°C – 950°C (A)	1,45%	2,8% (départ de $\frac{1}{4}$ de O_2)
950°C – 1300°C (B)	1,12%	

tableau III-3 : Résultats relatifs à l'analyse thermogravimétrique sous air du mélange $\text{CeO}_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

On note que la perte de masse due au départ d'oxygène (confirmée par une analyse par spectrométrie de masse des gaz émis lors de l'analyse thermique) se fait en deux étapes. La première, de cinétique rapide, correspond à la disparition de $\text{Ce}^{4+}\text{P}_2\text{O}_7$ et la deuxième, de cinétique plus lente, correspond à la disparition de $\text{Ce}^{3+}(\text{PO}_3)_3$. Ces deux phénomènes sont associés à une diminution de l'intensité des raies de diffraction de Ce^{4+}O_2 .

Afin de mieux comprendre les réactions qui se produisent pendant la calcination du mélange $\text{Ce}^{4+}\text{O}_2 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, l'analyse du comportement thermique de la phase transitoire $\text{Ce}^{4+}\text{P}_2\text{O}_7$ a été réalisée. La figure III-14 présente l'analyse thermique d'un mélange $\text{Ce}^{4+}\text{O}_2 - 2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

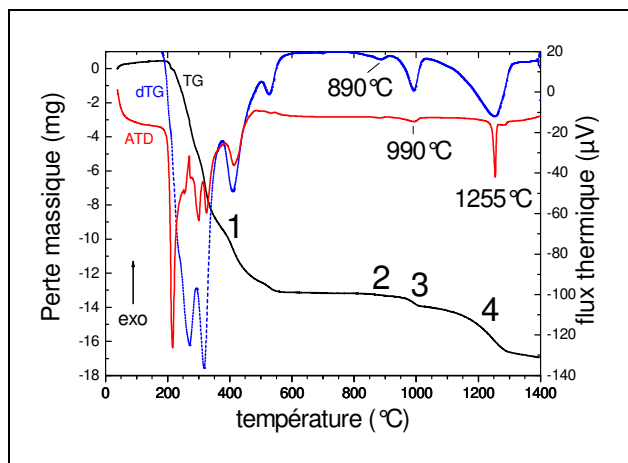


figure III-14 : Courbes d'ATD/TG sous air d'un mélange $CeO_2 + 2NH_4H_2PO_4$

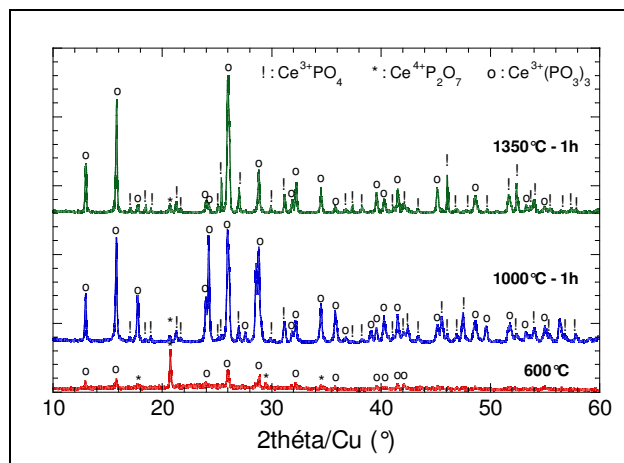


figure III-15 : Diffractogrammes X réalisés à température ambiante de mélanges de $CeO_2 + 2NH_4H_2PO_4$ calcinés à différentes températures

La perte de masse 1 est due à la décomposition de $NH_4H_2PO_4$ ($\Delta m(1)_{exp} = 21,83\%$ et $\Delta m(1)_{th} = 21,88\%$). L'analyse DRX montre qu'à $600^\circ C$, la poudre est essentiellement composée de $Ce^{4+}P_2O_7$, mais on note également la présence de $Ce^{3+}(PO_3)_3$, signe qu'une partie du cérium est déjà réduit. A partir de $800^\circ C$, trois pertes de masse se succèdent, centrées respectivement sur des températures de $890^\circ C$, $990^\circ C$ et $1255^\circ C$. Une analyse par spectrométrie de masse des gaz émis lors du traitement thermique indique que les pertes massiques 2 et 3 sont dues à un départ d'oxygène. D'après les travaux de Botto, ces deux pertes massiques peuvent être associées à la réaction suivante (Botto et Baran 1977) :



L'analyse par diffraction des rayons X confirme la présence majoritaire de métaphosphate de cérium $Ce^{3+}(PO_3)_3$ à $1000^\circ C$ (figure III-15).

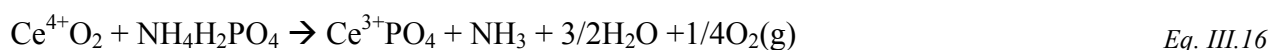
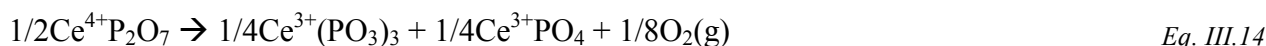
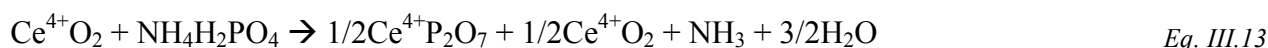
Le pic endothermique observé à $1255^\circ C$ est associé à la fusion de $Ce^{3+}(PO_3)_3$ (Bukhalova 1988). La perte de masse 4 est due à la décomposition de $Ce^{3+}(PO_3)_3$ selon la réaction suivante :



Le départ de P_4O_{10} n'a pas pu être mis en évidence par spectrométrie de masse en raison de la masse trop importante de ce composé.

Jusqu'à environ $1100^\circ C$, c'est-à-dire juste avant la décomposition de $Ce^{3+}(PO_3)_3$, l'allure de la courbe d'analyse thermique est très proche de celle du mélange $Ce^{4+}O_2 + NH_4H_2PO_4$ (figure III-12). Après $1100^\circ C$, le comportement est différent. Dans le cas de $Ce^{4+}O_2 + NH_4H_2PO_4$, aucune perte de masse n'est observée, signe que la décomposition de $Ce^{3+}(PO_3)_3$ selon la réaction Eq. III.12 n'a pas lieu.

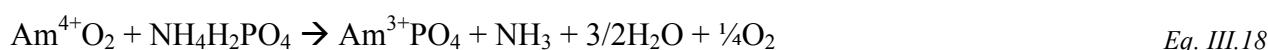
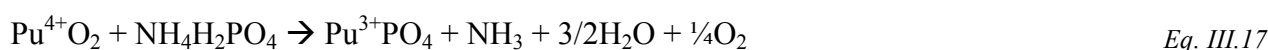
A partir de ces observations, il est possible de proposer un mécanisme réactionnel pour la formation de $Ce^{3+}PO_4$ à partir de la calcination du mélange $Ce^{4+}O_2 + NH_4H_2PO_4$:



D'après les équations Eq. III.14 et Eq. III.15, la perte de masse doit être identique en (A) et en (B) sur le graphique de la figure III-12. D'après les données du tableau III-3, la perte massique est plus importante en (A). Cependant, ces deux phénomènes se chevauchant en température, il est difficile de les dissocier. La perte massique totale due à ces deux phénomènes est légèrement inférieure à la perte théorique. Mais il faut rappeler que de la monazite est détectée dès 600°C, comme cela a été observée pour LaPO₄ (cf § III.3.1.1). Une partie du cérium s'est donc réduit à basse température avec départ d'une faible quantité d'oxygène que le manque de sensibilité de l'analyse spectrométrique n'a pas permis de mettre en évidence. Ceci peut donc expliquer que la perte massique observée à 600°C soit supérieure à la perte massique attendue, alors que l'oxyde de cérium n'est pas un oxyde qui s'hydrate rapidement comme c'est le cas pour l'oxyde de lanthane. On peut d'ailleurs remarquer que la perte massique totale entre la température ambiante et 1350°C est très proche de la perte théorique.

III.3.2.2. Synthèse de PuPO₄ et AmPO₄

Afin de valider le protocole d'élaboration de poudres de monazite par voie solide élaboré en inactif, des essais de synthèse de monazites contenant des actinides (américium et plutonium) ont été effectués. Les réactions attendues sont les suivantes :



Les synthèses de monazite au plutonium ont été testées sous air et sous argon afin de déterminer l'effet éventuel de l'atmosphère sur le comportement redox du plutonium. Dans le cas de l'américium, seule l'étude sous argon a été réalisée puisqu'il est admis que l'américium n'intègre la structure monazite que sous sa forme trivalente (Kelly et al. 1981).

Les essais ont été effectués en boîte à gants en cellule 9 du LEFCA au CEA Cadarache. Le protocole de synthèse est celui décrit figure III-1 et est en accord avec le protocole du programme « Milliquantités » en rigueur dans la cellule où les synthèses ont été réalisées (Raison 2001). Quelques milligrammes de poudres ont ainsi été synthétisés et analysés par diffraction des rayons X. Le diffractomètre utilisé n'étant pas nucléarisé, il est nécessaire de préparer les échantillons selon un mode opératoire particulier (figure III-16) pour éviter toute contamination (Belin et al. 2004). Ainsi, la poudre est dispersée dans de la résine époxy et le mélange obtenu coulé dans le porte – échantillon posé à l'envers sur un support en téflon parfaitement plan et lisse, de telle sorte que la poudre se situe dans le plan de diffraction du diffractomètre. L'utilisation de résine est responsable de la présence d'une bosse de diffusion sur les diagrammes de diffraction.

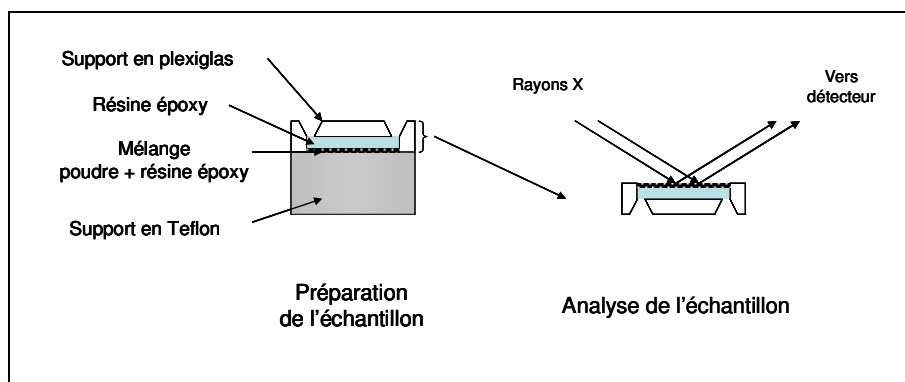


figure III-16 : Schéma de principe de la préparation et de l'analyse par diffraction des rayons X des échantillons contenant du plutonium et de l'américium

III.3.2.2.1. Résultats sous atmosphère oxydante

La réaction de l'équation Eq. III.17 a été réalisée sous balayage d'air reconstitué. Le résultat de l'analyse par diffraction des rayons X du produit synthétisé est donné figure III-17.

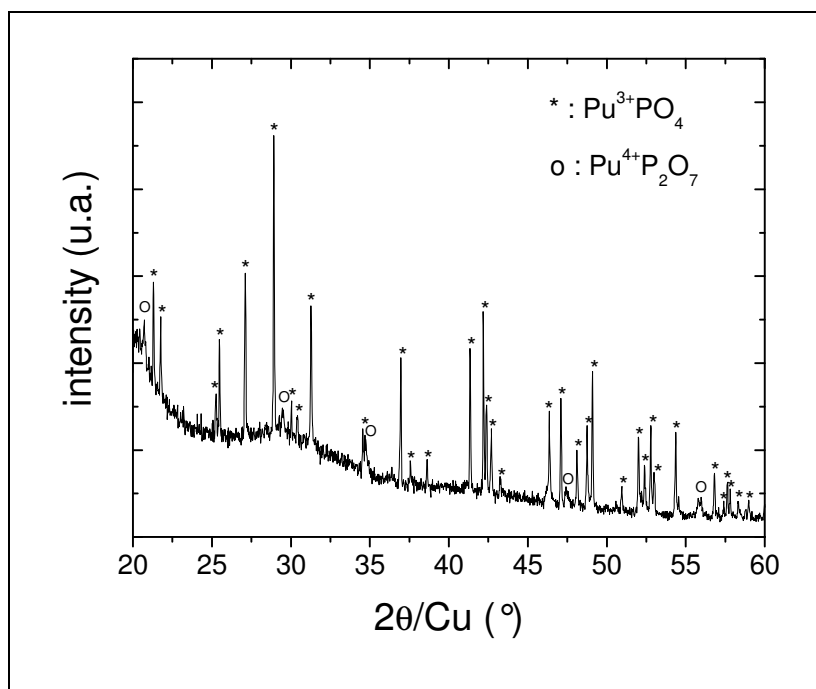


figure III-17 : Diffractogramme X du produit obtenu par calcination à 1400°C pendant 2h sous air d'un mélange $\text{PuO}_2\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

La poudre obtenue n'est pas monophasée : la phase monazite PuPO_4 est largement majoritaire mais les raies de diffraction de PuP_2O_7 sont également détectées.

Rappelons que l'on se place volontairement en excès de phosphore lors de la préparation du mélange initial afin d'éviter la formation de Pu_3PO_7 (cf § III.3.1.3). Dans la phase secondaire observée, PuP_2O_7 , le rapport Pu/P est égal à $\frac{1}{2}$. Ce composé a déjà été observé lors de la synthèse de PuPO_4 (Bamberger et al. 1984). D'après Bjorklund, si PuPO_4 est le composé le plus stable du système binaire $\text{PuO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, PuP_2O_7 se forme plus rapidement au cours de la calcination des réactifs et sa décomposition en PuPO_4 avec dégagement de P_2O_5 est très lente, en particulier sous atmosphère oxydante (Bjorklund 1958). L'excès de phosphore volontairement introduit dans le milieu réactionnel ne s'élimine pas dans les mêmes conditions de synthèse

que pour $LaPO_4$. Une calcination beaucoup plus longue semble donc nécessaire et remet en cause l'intérêt de l'utilisation d'un excès de phosphore dans ces conditions de synthèse.

III.3.2.2. Résultats sous atmosphère neutre

Les réactions des équations Eq. III.17 et Eq. III.18 ont été réalisées sous balayage d'argon. Le résultat de l'analyse par diffraction des rayons X des produits synthétisés est donné figure III-18 et figure III-19.

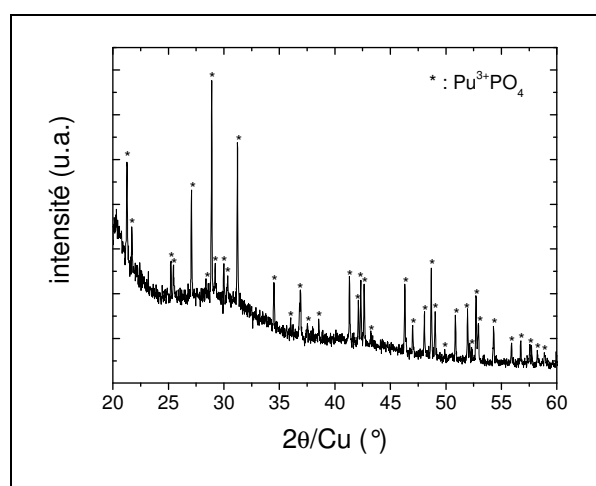


figure III-18 : Diffractogramme X du produit obtenu par calcination à 1400°C pendant 2h sous argon d'un mélange $PuO_2-NH_4H_2PO_4$

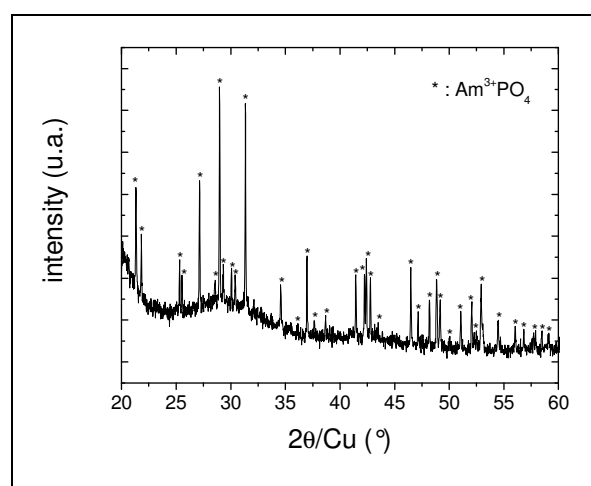


figure III-19 : Diffractogramme X du produit obtenu par calcination à 1400°C pendant 2h sous argon d'un mélange $AmO_2-NH_4H_2PO_4$

Le produit est monophasé, à la fois dans le cas du plutonium et dans le cas de l'américium, confirmant que sous atmosphère neutre, ces deux éléments sont entièrement réduits et intègrent la structure monazite sous leur forme trivalente. On observe également que sous atmosphère neutre, la présence d'un excès de phosphore dans le mélange initial n'entraîne pas la formation d'une phase plus riche en phosphore, du type $Pu^{4+}P_2O_7$. Dans ces conditions, et contrairement à la synthèse de $PuPO_4$ sous air, il est intéressant de se placer en excès de phosphore dans le mélange de départ comme dans le cas de la synthèse de $LaPO_4$.

En raison de l'état oxydé de la terre rare au sein du réactif de départ, les mécanismes de synthèse de monazite $TR^{3+}PO_4$ à partir de $TR^{4+}O_2$ diffèrent légèrement de ceux observés à partir de $TR^{3+}_2O_3$. Cependant, dans tous les cas, après deux cycles de calcination-broyage à 1350°C pendant 2 heures, les poudres obtenues sont pures. Il est néanmoins indispensable, pour obtenir une poudre exempte de phase secondaire, de se placer en atmosphère neutre dans le cas du plutonium.

III.3.3. Cas particulier du praséodyme

Contrairement aux autres oxydes de terres rares, l'oxyde de praséodyme calciné à 600°C sous air présente la particularité d'être constitué d'un mélange de Pr^{3+} et de Pr^{4+} (formule chimique Pr_6O_{11} , cf annexe C). La réaction de synthèse de $PrPO_4$ s'accompagne donc d'une réduction de Pr^{4+} , accompagnée d'un départ d'oxygène, selon l'équation – bilan suivante :



Eq. III.19

La réaction a été suivie par analyse thermique et par diffraction des rayons X. Les résultats sont présentés figure III-20 et figure III-21 et les données relatives à l'analyse thermogravimétrique sont regroupées dans le tableau III-4.

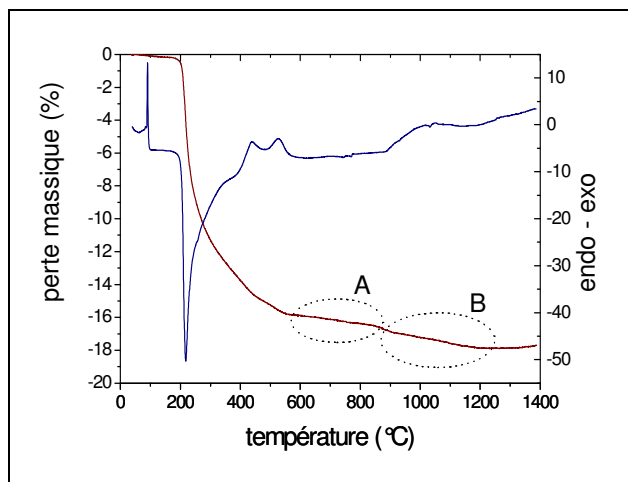


figure III-20 : Courbes d'ATD/TG sous air d'un mélange $Pr_6O_{11}+6NH_4H_2PO_4$

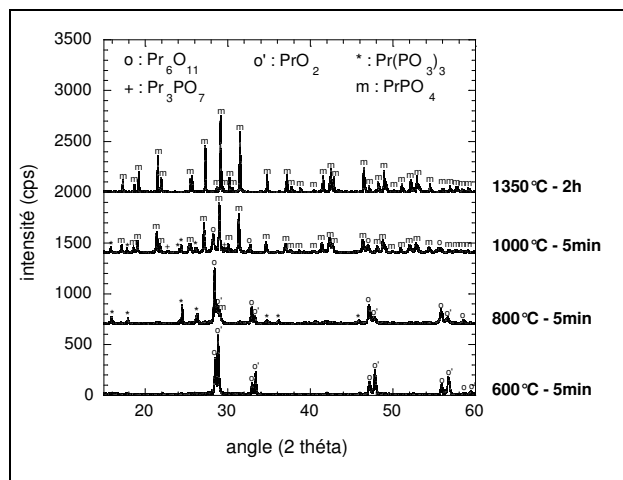


figure III-21 : Diffractogrammes X réalisés à température ambiante de mélanges de $Pr_6O_{11}-6NH_4H_2PO_4$ calcinés à différentes températures

Gamme de températures	Δm_{exp}	Δm_{th}
150°C – 600°C	15,7%	15,44%
800°C – 950°C (A)	0,92%	1,87% (départ de O ₂)
950°C – 1300°C (B)	1,11%	

tableau III-4 : Résultats relatifs à l'analyse thermogravimétrique sous air du mélange $Pr_6O_{11}+6NH_4H_2PO_4$

On retrouve sur les courbes de la figure III-20 les phénomènes thermiques liés à la fusion – décomposition de $NH_4H_2PO_4$ entre 200°C et 500°C. L'analyse thermogravimétrique met également en évidence une perte de masse continue entre 500°C et 1200°C, caractéristique du départ d'oxygène sous forme gazeuse O_2 consécutif à la réduction du praséodyme de sa forme tétravalente à sa forme trivalente. Ce dégagement se déroule en deux étapes :

- de 500°C à 950°C (A), une première perte massique, de cinétique relativement lente, correspond à la formation de $Pr^{3+}(PO_3)_3$ (confirmé par diffraction des rayons X, figure III-21).
- de 950°C à 1300°C (B), une deuxième perte massique, de cinétique plus rapide, est liée au pic exothermique associé à la formation de la monazite $Pr^{3+}PO_4$. Il est intéressant de remarquer que contrairement au cérium, aucun phosphate de praséodyme tétravalent n'apparaît au cours de la calcination des réactifs. L'analyse par diffraction des rayons X met également en évidence la présence de traces de $Pr^{3+}PO_7$ à 1000°C.

Le comportement de l'oxyde de praséodyme, du fait qu'il soit constitué d'un mélange de Pr^{3+} et de Pr^{4+} , est assez complexe. Le praséodyme n'étant pas considéré comme un simulant des actinides mineurs, son étude n'a pas été approfondie. Cependant, il a été démontré qu'à la suite d'une calcination à 1350°C pendant 2 heures, la poudre obtenue est monophasée et constituée de monazite $Pr^{3+}PO_4$ (figure III-21).

III.4. Caractérisation des poudres

III.4.1. Contrôle de la pureté des poudres par MAS ^{31}P -RMN

Les poudres ont été analysées par spectrométrie par résonance magnétique nucléaire de l'isotope 31 du phosphore selon la technique de rotation à l'angle magique de l'échantillon (MAS ^{31}P RMN). Cette technique permet de détecter tous les environnements chimiques différents du phosphore présents au sein de l'échantillon. Ainsi, les phosphates autres que $TR^{3+}PO_4$ pourront être détectés par cette technique avec une sensibilité très supérieure à celle de la diffraction des rayons X. La présence d'oxydes de terres rares résiduels dans les poudres ne pourra en revanche pas être mise en évidence.

Les spectres RMN des orthophosphates de terres rares $TR^{3+}PO_4$ (avec TR^{3+} = de La à Eu) sont présentés figure III-22. Le pic de $LaPO_4$ est utilisé comme référence ($\delta = 0$ ppm), mais la position exacte du pic de $LaPO_4$ est -4,4 ppm. Le champ magnétique appliqué B_0 est égal à 11,75 T et la vitesse de rotation à l'angle magique de l'échantillon vaut 31,25 kHz.

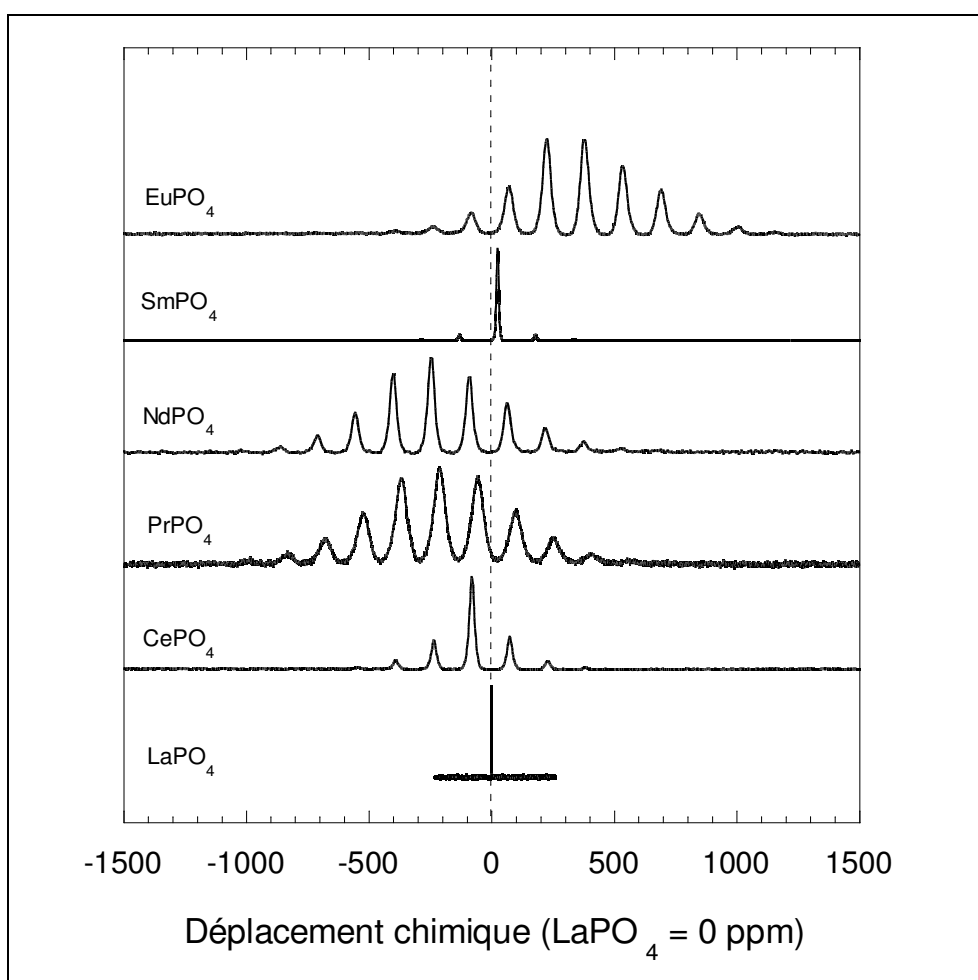


figure III-22 : Spectres ^{31}P MAS RMN de monazites $TR^{3+}PO_4$ synthétisées par voie solide

La position des pics est caractéristique de l'environnement du phosphore (nature de la terre rare, nombre de voisins, structure cristallographique...). Le fait qu'il n'y ait qu'un seul pic dans le cas de $LaPO_4$ est la preuve qu'il n'existe qu'un seul environnement chimique du phosphore dans la structure cristalline de la monazite ou que les différences entre sites sont trop faibles pour être détectées par RMN. Les spectres des

autres terres rares présentent tous un pic principal associé à un nombre plus ou moins important de pics satellites. Ces pics, autrement appelés « bandes de rotation » et dont la position dépend de la vitesse de rotation à l'angle magique de l'échantillon, traduisent l'anisotropie de l'interaction de la terre rare paramagnétique avec le phosphore, la partie isotrope étant caractérisée par le pic principal dont la position est fixe. Le lanthane, n'étant pas paramagnétique comme les autres terres rares, le spectre de LaPO_4 ne présente qu'un seul pic très fin.

Aucun signal exploitable n'a pu être obtenu dans le cas de GdPO_4 . Ceci vient du fait que le spin électronique du gadolinium relaxe très lentement à température ambiante. Comme l'intensité du moment magnétique de l'électron est très supérieure celle du moment magnétique du noyau, le signal du spin nucléaire est complètement masqué par celui de l'électron. Les échantillons contenant du gadolinium devraient en revanche pouvoir être analysés par RPE (Résonance Paramagnétique Electronique).

La figure III-22 permet de confirmer la pureté des poudres et ainsi de valider le protocole de synthèse par voie solide utilisé pour l'élaboration de poudres de monazite à un seul cation $\text{TR}^{3+}\text{PO}_4$. Les figure III-23 et figure III-24 présentent l'allure de spectres de monazite contenant des impuretés (TR_3PO_7 et $\text{TR}(\text{PO}_3)_3$) dans le cas du lanthane et du néodyme. Les poudres analysées contenant les deux phases annexes sont les poudres calcinées à 900°C (cf diagrammes de diffraction des rayons X figure III-3 et figure III-4) tandis que le mélange $\text{LaPO}_4 + \text{La}_3\text{PO}_7$ provient de la synthèse réalisée avec un rapport initial $\text{La}/\text{P} = 1,1$ (cf § III.3.1.3) Il apparaît clairement que la présence de phosphates autres que la monazite est parfaitement décelable par ^{31}P RMN.

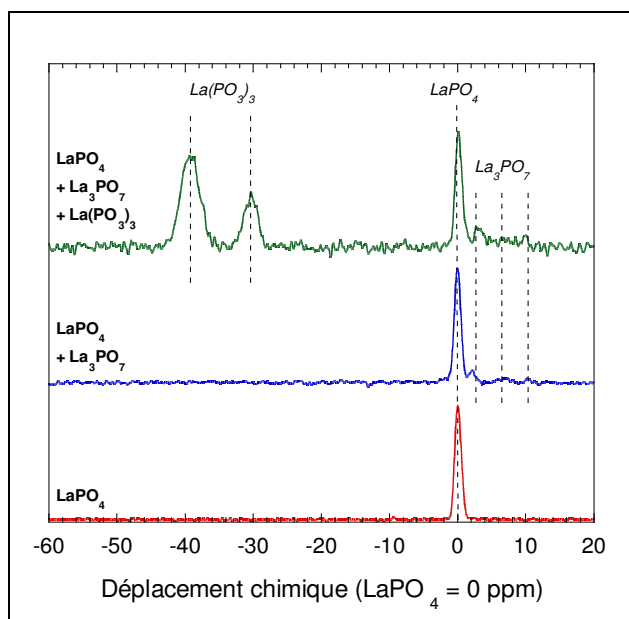


figure III-23 : Spectres ^{31}P MAS RMN de poudres de LaPO_4 avec et sans La_3PO_7 et $\text{La}(\text{PO}_3)_3$

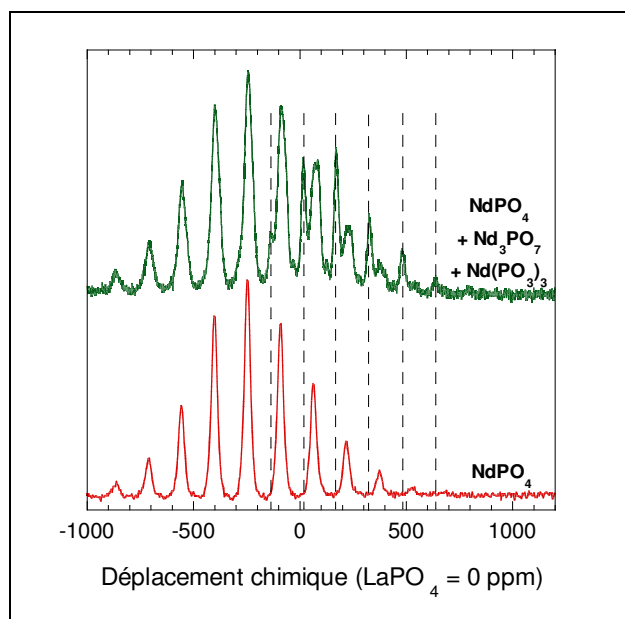


figure III-24 : Spectres ^{31}P MAS RMN de poudres de NdPO_4 avec et sans Nd_3PO_7 et $\text{Nd}(\text{PO}_3)_3$

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire du phosphore est une technique très efficace pour le contrôle de la pureté des poudres, à condition bien entendu que les éventuelles phases secondaires soient des phosphates. Elle permet dans le cas présent d'affirmer que les poudres de monazite synthétisées par voie solide sont exemptes de phases phosphatées annexes.

III.4.2. Caractérisation cristallographique

Les valeurs des paramètres de maille des poudres synthétisées comparées aux valeurs issues des fiches JCPDS correspondantes sont présentées dans le tableau III-5. Les valeurs notées « exp » et « th » sont respectivement les valeurs obtenues expérimentalement et celles obtenues à partir des fiches JCPDS établies à partir des valeurs données par Ni (Ni et Hughes 1995). Il faut également préciser que la caractérisation par diffraction des rayons X de AmPO₄ a été réalisée 1 mois après l'élaboration du matériau, période pendant laquelle la poudre a été soumise à des irradiations alpha sous l'effet desquelles les paramètres de maille ont pu évoluer. L'effet des irradiations sur les paramètres de maille est décrit dans le paragraphe I.3.3.3.2.1.

Les paramètres de maille des poudres synthétisées sont en parfait accord avec ceux de la bibliographie. Ceux de PuPO₄ synthétisé sous Ar sont légèrement plus élevés que ceux de PuPO₄ synthétisé sous air, mais il faut préciser que l'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée sur une quantité de poudre plus faible que dans le cas de PuPO₄ synthétisé sous air. L'augmentation du rapport signal sur bruit est responsable d'une augmentation de l'incertitude sur la mesure des paramètres de maille.

		n° JCPDS	a (nm)	b (nm)	c (nm)	β (°)	Vx10 ³ (nm ³) ²³	d ²⁴
LaPO ₄	th	83-0651	0,6831	0,7071	0,6503	103,27	305,73	5,081
	exp	-	0,6839	0,7075	0,6509	103,28	306,52	5,068
CePO ₄	th	83-0652	0,6788	0,7016	0,6465	103,43	299,49	5,214
	exp	-	0,6799	0,7024	0,6474	103,47	300,68	5,193
PrPO ₄	th	83-0653	0,6760	0,6981	0,6434	103,53	295,21	5,307
	exp	-	0,6769	0,6986	0,6443	103,56	296,17	5,290
NdPO ₄	th	83-0654	0,6735	0,6950	0,6405	103,68	291,31	5,454
	exp	-	0,6746	0,6959	0,6414	103,67	292,60	5,430
SmPO ₄	th	83-0655	0,6682	0,6888	0,6365	103,86	284,42	5,730
	exp	-	0,6682	0,6890	0,6369	103,86	284,68	5,724
EuPO ₄	th	83-0656	0,6681	0,6862	0,6349	103,96	282,48	5,806
	exp	-	0,6681	0,6867	0,6353	103,94	282,88	5,798
GdPO ₄	th	83-0657	0,6643	0,6841	0,6328	103,98	279,10	6,002
	exp	-	0,6642	0,6861	0,6350	104,03	280,74	5,967
PuPO ₄	th	43-1096	0,673	0,700	0,642	103,80	293,72	7,666
	exp (air)	-	0,674	0,695	0,642	103,70	292,17	7,592
	exp (Ar)	-	0,676	0,698	0,644	103,66	295,27	7,513
AmPO ₄	exp (Ar)	-	0,676	0,697	0,645	103,82	295,11	7,509

tableau III-5 : Paramètres de maille des poudres de monazite TR³⁺PO₄ synthétisées par voie solide

²³ Le volume d'une maille monoclinique en fonction des paramètres de maille est donné par la relation suivante : $V = a \times b \times c \times \sin \beta$

²⁴ La densité cristallographique d'un composé est donnée par la relation suivante : $d = \frac{MZ}{NV}$ où M est la masse molaire, Z le nombre d'unité structurale par maille (Z=4 pour la monazite), N le nombre d'Avogadro et V le volume de la maille. C'est la densité cristallographique qui est considérée comme densité théorique du matériau.

Dans la structure monazite, le cation est entouré de neuf oxygènes. Les valeurs des rayons ioniques des formes trivalentes des lanthanides en coordination IX sont connues (Shannon 1976) à l'inverse de celles du plutonium et de l'américium. Si l'estimation des rayons ioniques en coordination IX des formes tétravalentes des actinides a pu être proposée dans le paragraphe II.4.2, elle n'a en revanche pas été possible pour les formes trivalentes. La connaissance de la variation des paramètres de maille de la structure monazite en fonction du rayon ionique du cation (figure III-25 à figure III-27 et tableau III-6) peut permettre d'estimer la valeur des rayons ioniques en coordination IX du plutonium et de l'américium.

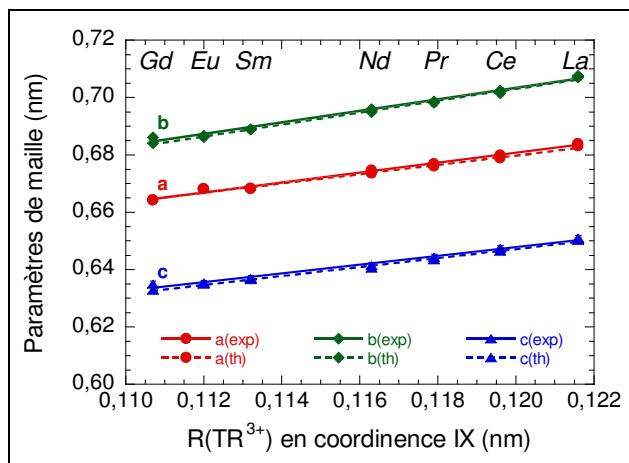


figure III-25 : Evolution des paramètres de maille a, b et c de la structure monazite en fonction du rayon ionique de la terre rare

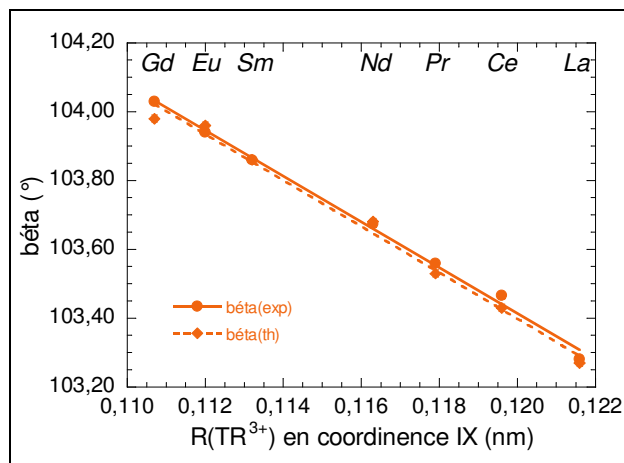


figure III-26 : Evolution du paramètre de maille β de la structure monazite en fonction du rayon ionique de la terre rare

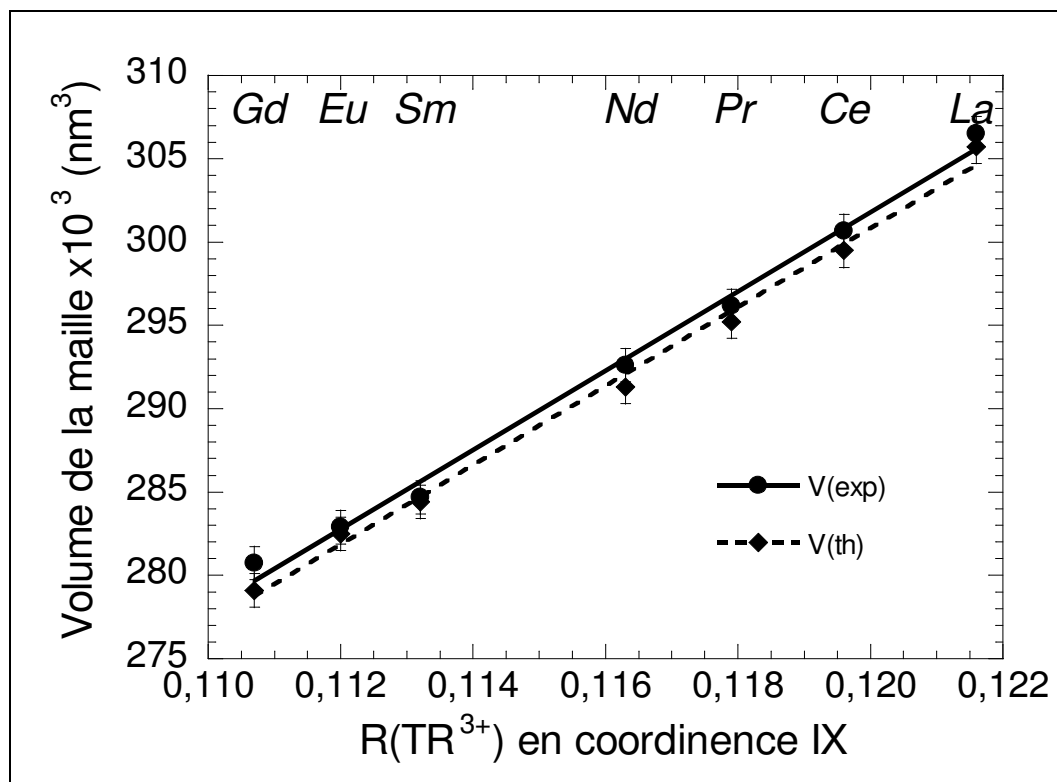


figure III-27 : Evolution du volume de la maille de la structure monazite en fonction du rayon ionique de la terre rare

Les cinq paramètres décrivant la structure monazite (a, b, c, β et V) évoluent linéairement ($y = Ax + B$) en fonction du rayon ionique en coordinence IX de la terre rare.

Les paramètres de régression des lois linéaires sont donnés dans le tableau III-6.

	A		B		R ²	
	exp	th	exp	th	exp	th
a	1,7420	1,6274	0,4718 nm	0,4845 nm	0,9918	0,9888
b	2,0126	2,0758	0,4619 nm	0,4538 nm	0,9902	0,9965
c	1,5149	1,5673	0,4660 nm	0,4591 nm	0,9856	0,9940
β	-66,442 °. nm^{-1}	-67,080 °. nm^{-1}	111,39 °	111,45 °	0,9961	0,9910
V	2376,3 Å ³ . nm^{-1}	2370,8 Å ³ . nm^{-1}	16,626 Å	16,334 Å	0,9939	0,9948

tableau III-6 : Paramètres des régressions linéaires ($y=Ax+B$) réalisées à partir des données de paramètres de maille de la structure monazite en fonction du rayon ionique de la terre rare

Les lois linéaires du tableau III-6 permettent d'estimer le rayon ionique en coordinence IX de Pu³⁺ et Am³⁺ à partir des valeurs des paramètres de maille de PuPO₄ et AmPO₄ déterminés par diffraction des rayons X. Les valeurs de ces rayons sont données tableau III-7 en fonction de l'analyse et du paramètre utilisés pour le calcul.

		R ^{IX} _{Pu³⁺} (Å)		R ^{IX} _{Am³⁺} (Å)	
		à partir de l'essai sous air	à partir de l'essai sous Ar	à partir de la fiche JCPDS n°43-1096	à partir de l'essai sous Ar
a	exp	1,161	1,172	1,155	1,172
	th	1,164	1,177	1,158	1,177
b	exp	1,158	1,173	1,183	1,168
	th	1,162	1,176	1,186	1,172
c	exp	1,162	1,175	1,162	1,182
	th	1,167	1,180	1,167	1,186
β	exp	1,157	1,163	1,142	1,139
	th	1,155	1,161	1,140	1,137
V	exp	1,159	1,172	1,166	1,172
	th	1,163	1,176	1,176	1,176
Moyenne	exp	1,159	1,171	1,162	1,167
	th	1,162	1,174	1,165	1,170

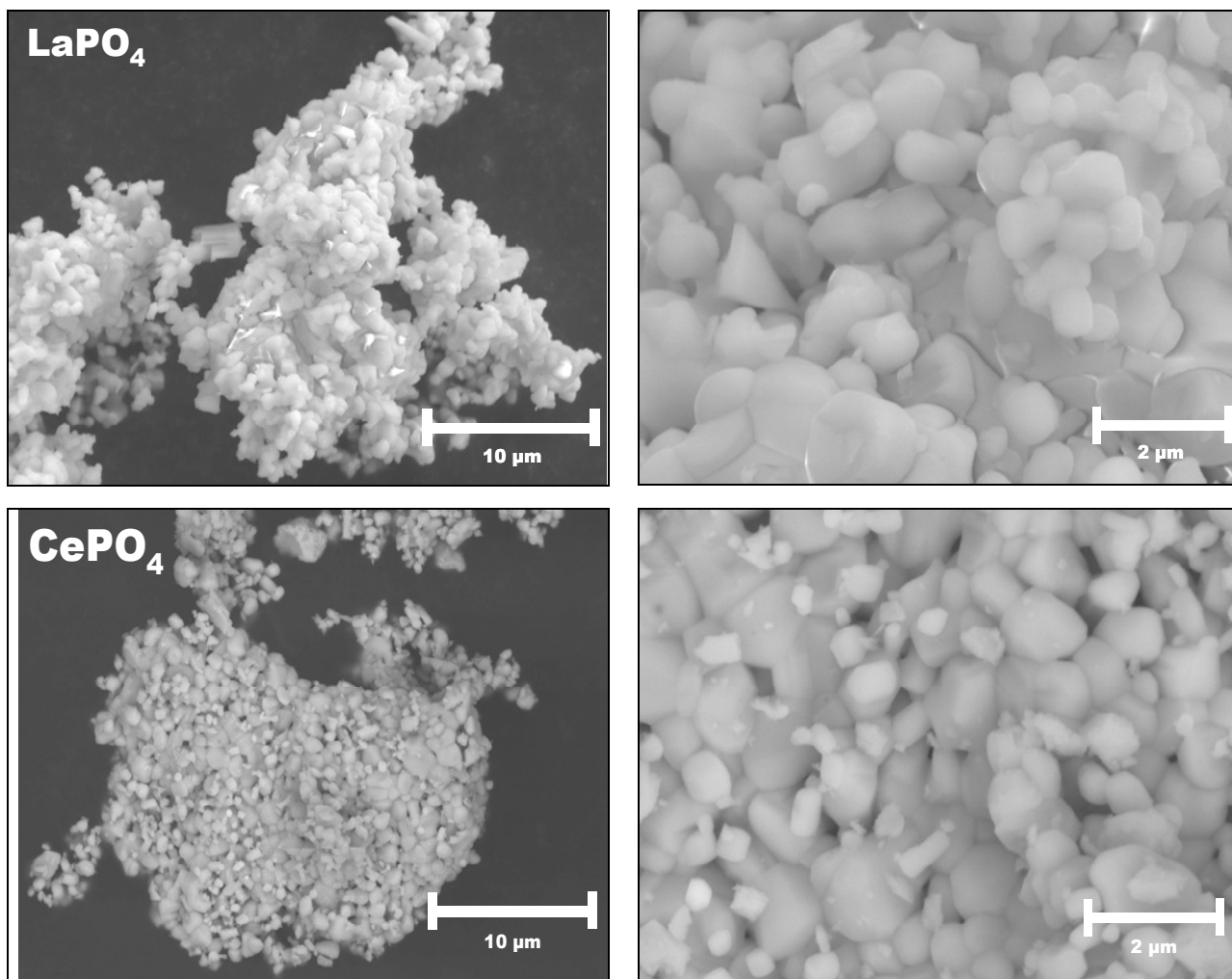
tableau III-7 : Estimation du rayon ionique en coordinence IX de Pu³⁺ et de Am³⁺ à partir des paramètres de maille des phases PuPO₄ et AmPO₄

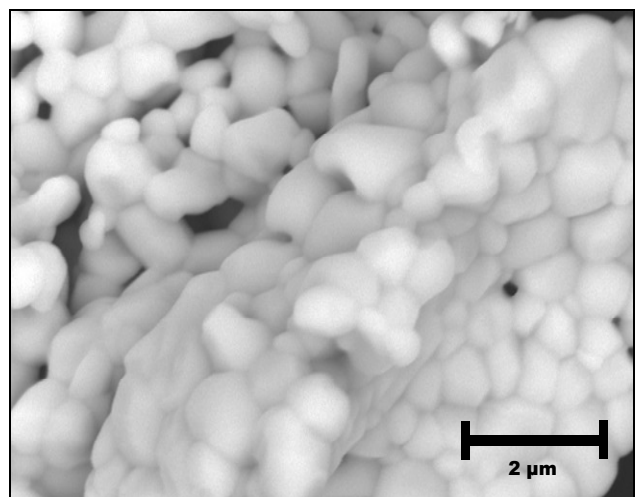
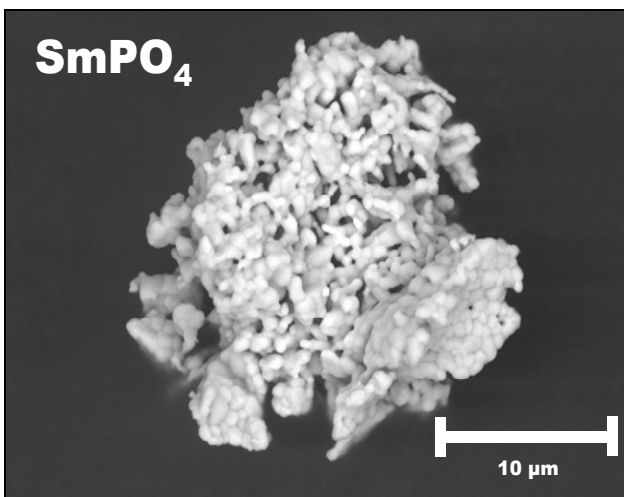
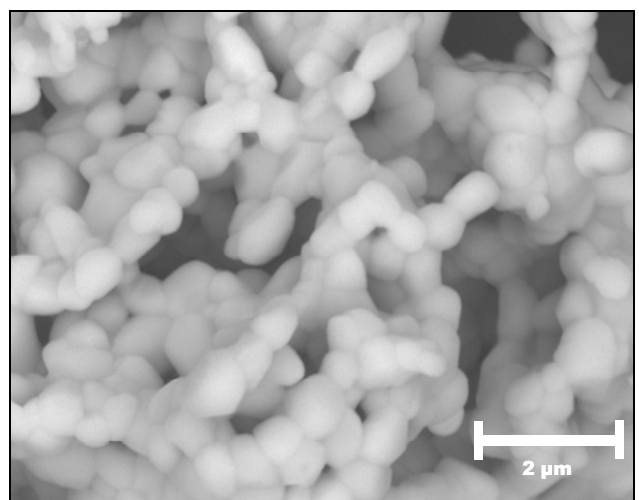
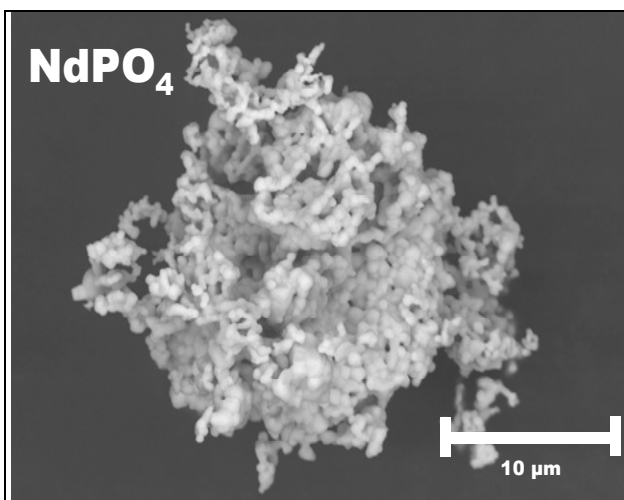
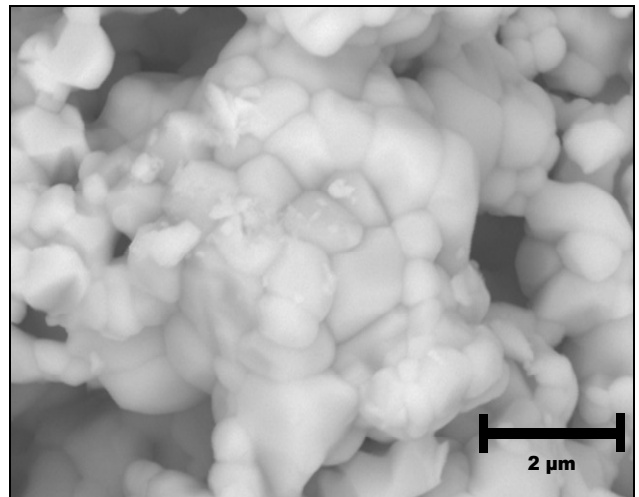
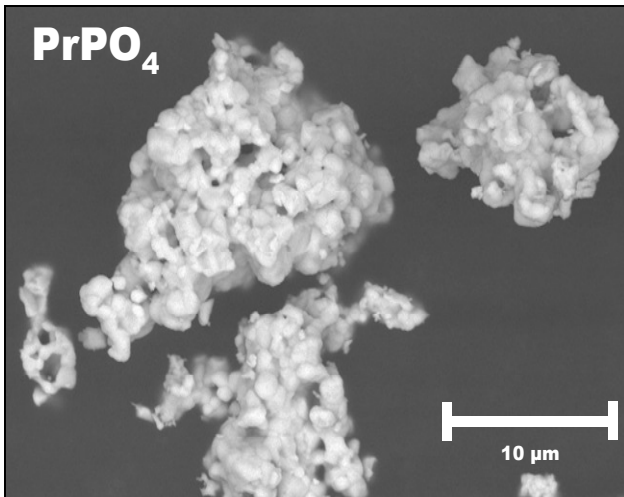
Une différence de 0,01 Å environ est observée entre le rayon de Pu³⁺ estimé à partir des paramètres de maille de PuPO₄ synthétisé sous air et PuPO₄ synthétisé sous Ar. Cependant, comme l'incertitude est plus élevée, les valeurs issues des analyses de la poudre synthétisée sous Ar ne sont pas prises en considération.

Les rayons de Pu^{3+} et Am^{3+} en coordinence IX sont estimés respectivement à $1,16 \pm 0,01 \text{ \AA}$ et $1,17 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Il est important de noter que cette valeur n'est qu'une estimation. Une détermination précise du rayon ionique de Pu^{3+} nécessiterait une mesure des paramètres de maille de PuPO_4 beaucoup plus précise. Cependant, il est plus juste d'utiliser cette valeur que celle en coordinence VI ($1,00 \text{ \AA}$), seule disponible dans la littérature (Shannon 1976).

III.4.3. Caractérisation morphologique

La morphologie des poudres préparées selon deux cycles de calcination – broyage sous air à 1350°C pendant deux heures est présentée figure III-28.





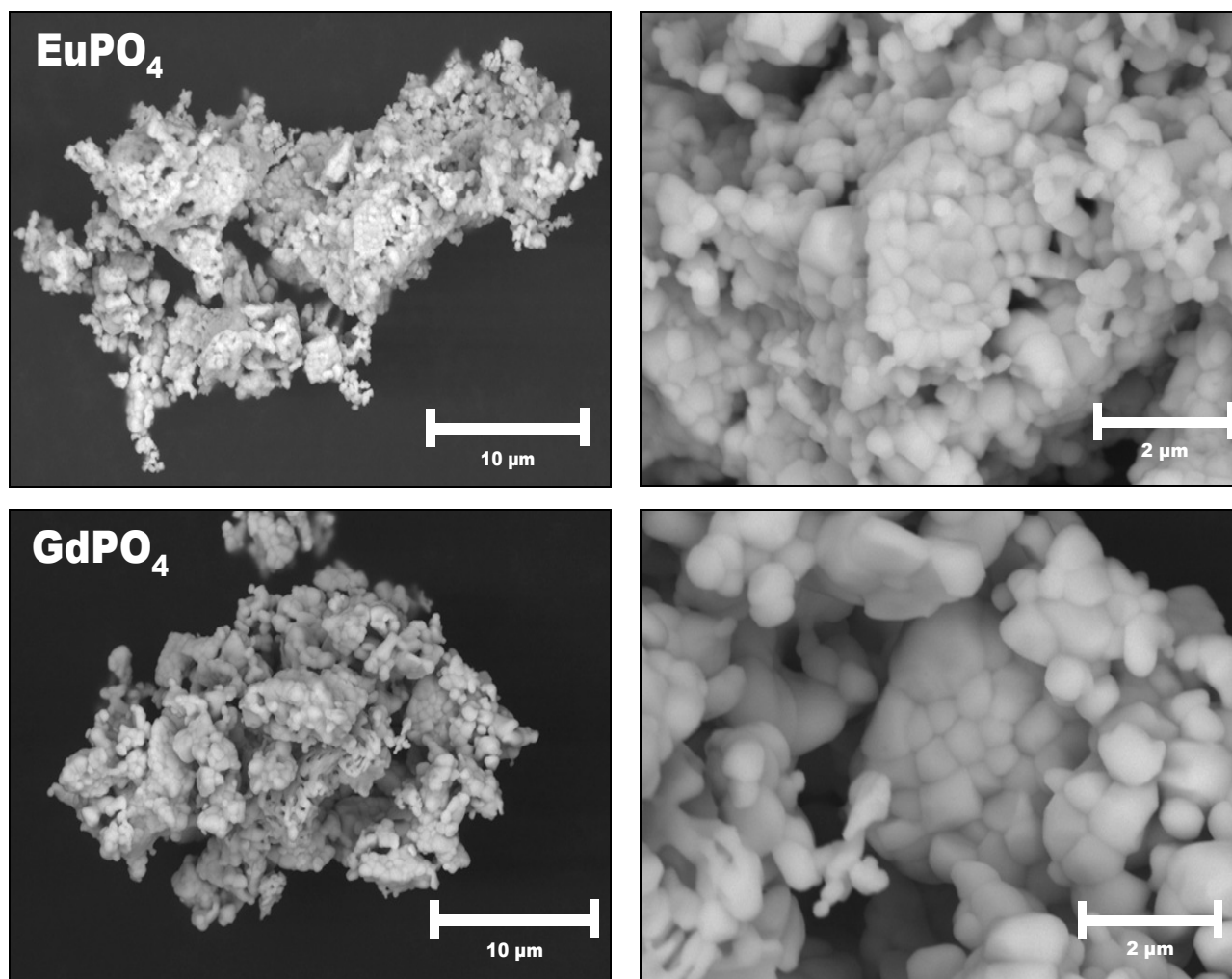


figure III-28 : Micrographies MEB des poudres de monazites synthétisées sous air par voie solide

Toutes les poudres présentent la même morphologie. Elles sont constituées d'agrégats de quelques dizaines de micromètres de diamètre composés de grains dont la taille est comprise entre 0,5 µm et 1 µm. Ces particules élémentaires sont fortement soudées entre elles. Ce phénomène s'explique par le fait que la poudre a subi deux cycles de calcination à haute température (1350°C). Il y a alors eu coalescence par formation de joints de grains sous l'effet de la température.

Le tableau III-8 présente les valeurs de densité des poudres mesurées par pycnométrie hélium comparées à la densité théorique déterminée précédemment par diffraction des rayons X. La comparaison entre densité pycnométrique et densité théorique permet de renseigner sur le taux de porosité fermée de la poudre (cf Annexe A).

	LaPO ₄	CePO ₄	PrPO ₄	NdPO ₄	SmPO ₄	EuPO ₄	GdPO ₄
d_{pycno}	5,040 ± 0,004	5,20 ± 0,02	5,22 ± 0,01	5,43 ± 0,01	5,712 ± 0,003	5,768 ± 0,004	5,96 ± 0,02
d_{DRX}	5,07 ± 0,01	5,19 ± 0,01	5,29 ± 0,01	5,43 ± 0,01	5,72 ± 0,01	5,80 ± 0,01	5,97 ± 0,01
P_f (%)	0,5	≈ 0	1	≈ 0	≈ 0	0,5	≈ 0

tableau III-8 : Comparaison entre densité pycnométrique et densité théorique mesurée par diffraction des rayons X des poudres synthétisées

Après le deuxième cycle de calcination à 1350°C, les poudres contiennent moins de 1% de porosité fermée. La surface spécifique, mesurée par la méthode BET est inférieure à $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

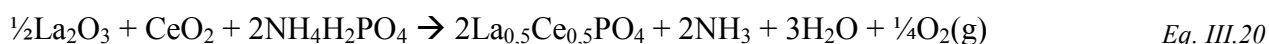
Les poudres synthétisées à partir d'oxydes contenant des terres rares tétravalentes ($CePO_4$ et $PrPO_4$) présentent le même aspect morphologique que les poudres obtenues à partir de $TR^{3+}_2O_3$. De plus, le fait qu'il y ait départ d'oxygène pendant la formation de la phase monazite n'a pas entraîné l'apparition de porosité susceptible de se fermer à plus haute température.

III.4.4. Caractérisation de l'homogénéité des poudres : synthèse de monazites mixtes

Les études de synthèse précédentes ont été réalisées pour chaque terre rare du lanthane au gadolinium. Cependant, dans le cas du conditionnement des actinides mineurs, la monazite sera composée de plusieurs cations. Il est important de s'assurer que le protocole de synthèse élaboré pour chaque terre rare est transposable dans le cas de l'élaboration de monazites mixtes. Deux compositions ont été étudiées comprenant respectivement deux terres rares (La et Ce) et quatre terres rares (La, Ce, Nd et Gd).

III.4.4.1. Synthèse de $La_{0,5}Ce_{0,5}PO_4$

L'équation bilan relative à la synthèse de $La_{0,5}Ce_{0,5}PO_4$ est la suivante :



La figure III-29 et le tableau III-9 présentent les résultats de l'analyse thermique du mélange initial de la réaction décrite ci-dessus.

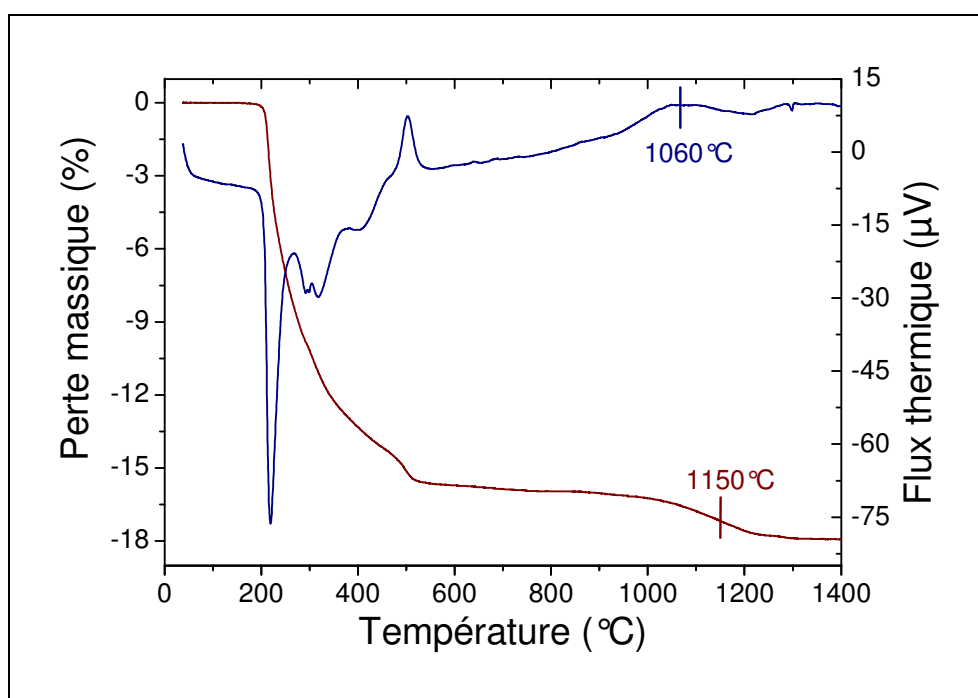


figure III-29 : Courbes d'ATD/TG sous air d'un mélange $\frac{1}{2}La_2O_3 + CeO_2 + 2NH_4H_2PO_4$

Gamme de température	Δm_{exp}	Δm_{th}
150°C – 600°C	15,66%	15,59%
800°C – 1300°C	1,92%	1,41%

tableau III-9 : Données relatives à l'analyse thermogravimétrique d'un mélange $\frac{1}{2}\text{La}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2 + 2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Les valeurs de pertes de masse observées sont en bon accord avec les valeurs théoriques. La perte de masse entre 800°C et 1300°C attribuée au départ d'oxygène est plus élevée que prévue car elle correspond également au départ de l'excès de phosphore sous forme P_4O_{10} (cf § III.3.1.3). Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus pour LaPO_4 et CePO_4 seuls. Cependant, il est important de s'assurer que le lanthane et le cérium incorporent la structure monazite sous la forme d'une solution solide. Pour cela, deux synthèses ont été effectuées à température et temps de paliers différents :

- 1200°C, sans palier
- 1350°C, palier de 100h

La figure III-30 et la figure III-31 présentent les diagrammes de diffraction des rayons X de ces deux poudres.

Pour un cycle de calcination de 1200°C sans palier, la poudre obtenue est constituée de deux phases distinctes LaPO_4 et CePO_4 ainsi que d'oxyde de cérium résiduel. La présence de CeO_2 est le signe que la réaction de formation de CePO_4 n'est pas totalement achevée. En revanche, pour un cycle de 1350°C pendant 100h, la solution solide $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{PO}_4$ est formée et aucune autre phase n'est détectée par diffraction des rayons X.

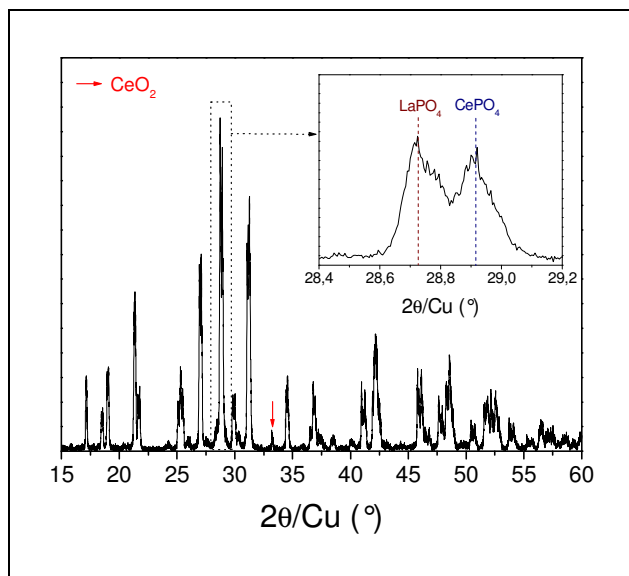


figure III-30 : Diagramme de diffraction X d'un mélange $\frac{1}{2}\text{La}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2 + 2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ calciné à 1200°C sans palier

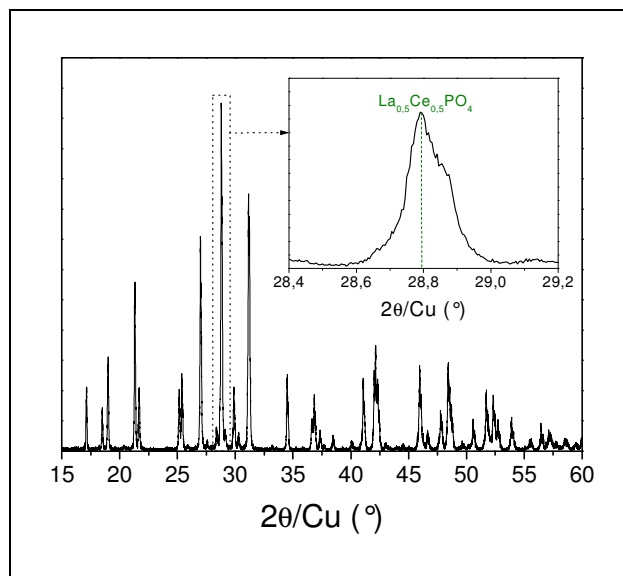


figure III-31 : Diagramme de diffraction X d'un mélange $\frac{1}{2}\text{La}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2 + 2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ calciné à 1350°C - 100h

Les valeurs des paramètres de maille des poudres synthétisées sont présentées dans le tableau III-10. Les valeurs théoriques des paramètres de la phase $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{PO}_4$ ont été calculées en faisant la moyenne des valeurs de LaPO_4 et CePO_4 .

	1200°C – sans palier				1350°C – 100h	
	LaPO ₄		CePO ₄		La _{0,5} Ce _{0,5} PO ₄	
	exp	th	exp	th	exp	th
a (nm)	0,6847	0,6839	0,6810	0,6799	0,6821	0,6819
b (nm)	0,7084	0,7075	0,7034	0,7024	0,7053	0,7050
c (nm)	0,6517	0,6509	0,6484	0,6474	0,6494	0,6491
β (°)	103,27	103,28	103,45	103,47	103,37	103,37
V×10³ (nm³)	307,66	306,52	302,07	300,68	303,94	303,60
d (g.cm⁻³)	5,049	5,068	5,169	5,193	5,126	5,130

tableau III-10 : Paramètres de maille de poudres de monazite mixte $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{PO}_4$ en fonction du cycle de calcination sous air

Dans le cas de la poudre calcinée à 1200°C sans palier, le calcul des paramètres de maille des deux phases détectées confirme le fait que la poudre est constituée de LaPO₄ et CePO₄. La solution solide n'existe pas encore, contrairement à la poudre calcinée à 1350°C pendant 100 h qui n'est constituée que d'une seule phase dont les paramètres de maille sont en très bon accord avec les paramètres théoriques de La_{0,5}Ce_{0,5}PO₄.

Les poudres ont également été analysées par RMN du ³¹P (figure III-32 et figure III-33). Le paramètre d₁ représente le temps de répétition pour l'accumulation des spectres. Les espèces à fort paramagnétisme donnent un signal fort pour des temps d₁ courts en raison de leur temps de relaxation très faible. Ainsi, les essais à d₁ faible permettent de mettre en évidence le cérium (figure III-32) alors que des essais à d₁ long sont nécessaires pour que le pic du lanthane soit bien visible (figure III-33).

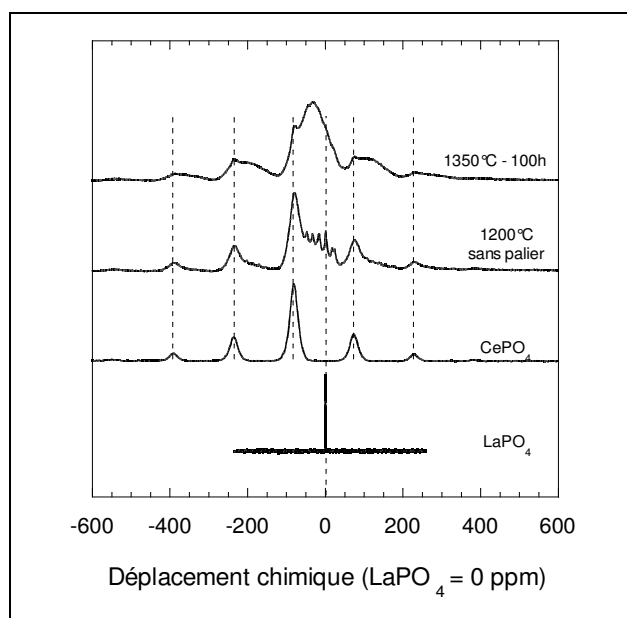


figure III-32 : Spectre ³¹P MAS RMN de $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{PO}_4$ avec $d_1=0,25\text{s}$ en fonction du cycle thermique employé pour la synthèse

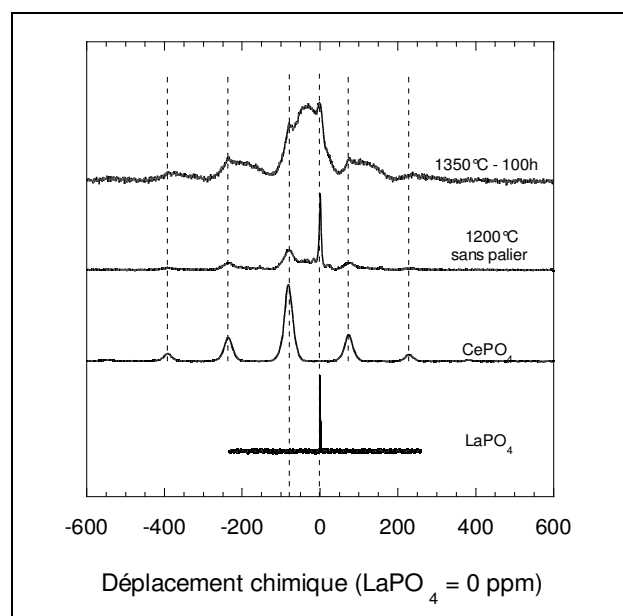


figure III-33 : Spectre ³¹P MAS RMN de $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{PO}_4$ avec $d_1=8\text{s}$ en fonction du cycle thermique employé pour la synthèse

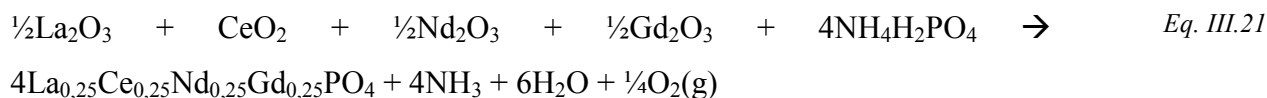
Dans le cas des poudres calcinées à 1200°C sans palier, les environnements des pôles purs LaPO₄ et CePO₄ sont majoritaires, rejoignant la constatation faite à l'issue des analyses par diffraction des rayons X

que la poudre est alors composée de deux phases distinctes. Cependant, on remarque la présence de plusieurs pics caractéristiques d'un environnement intermédiaire. Ces pics augmentent en intensité et s'élargissent dans les spectres de la poudre calcinée à 1350°C pendant 100h, mettant en évidence la formation de la solution solide. Cette solution solide n'est néanmoins pas parfaite puisque subsistent les pics des pôles purs.

Il ressort de ces analyses que lors de la synthèse de monazites mixtes, la formation de la solution solide se fait en plusieurs étapes. Dans un premier temps, il y a formation de LaPO₄ et de CePO₄ séparément. Le fait qu'il subsiste dans la poudre des traces de CeO₂ à 1200°C mais pas de La₂O₃ permet d'affirmer que LaPO₄ se forme avant CePO₄. On peut d'ailleurs remarquer que la perte de masse due au départ d'oxygène lors de la réduction du Ce⁴⁺ en Ce³⁺ observée par thermogravimétrie (figure III-29) est légèrement décalée vers les hautes températures par rapport au maximum du pic de formation de LaPO₄ et CePO₄ observé en ATD : 1060°C contre 1150°C. Dans un second temps, à plus haute température, le mélange LaPO₄ et CePO₄ s'homogénéise lentement par interdiffusion pour tendre vers un système monophasé.

III.4.4.2. Synthèse de La_{0,25}Ce_{0,25}Nd_{0,25}Gd_{0,25}PO₄

L'équation bilan relative à la synthèse de La_{0,25}Ce_{0,25}Nd_{0,25}Gd_{0,25}PO₄ est la suivante :



La figure III-34 et le tableau III-11 présentent les résultats de l'analyse thermique du mélange initial de l'équation Eq. III.21. Sur la courbe d'ATD, la bosse exothermique due à la réaction de formation de la monazite est difficilement perceptible car peu intense et très large, signifiant que la réaction se produit sur une gamme de températures allant de 850°C à 1300°C. La largeur du pic de formation de la phase monazite est un signe que chaque terre rare réagit séparément avec le phosphate. En effet, pour le lanthane et le néodyme, la gamme de températures de formation de la monazite est comprise entre 850°C et 1150°C alors qu'elle se situe entre 850°C et 1300°C pour le cérium et 900°C et 1300°C pour le gadolinium (tableau III-2 et tableau III-3).

La perte de masse associée au départ d'oxygène lors de la réduction du Ce⁴⁺ en Ce³⁺ est, comme dans le cas de la synthèse de La_{0,5}Ce_{0,5}PO₄, légèrement décalée vers les hautes températures par rapport au pic de formation de la monazite observé en ATD.

Gamme de température	Δm_{exp}	Δm_{th}
150°C – 600°C	16,3%	15,4%
800°C – 1300°C	1,2%	0,7%

tableau III-11 : Données relatives à l'analyse thermogravimétrique d'un mélange
 $\frac{1}{2}\text{La}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2 + \frac{1}{2}\text{Nd}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{Gd}_2\text{O}_3 + 4\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Les valeurs des pertes massiques observées sont supérieures aux valeurs théoriques, en raison de l'hydratation de La₂O₃ et Nd₂O₃ entre la pesée et l'analyse qui conduit à un excès de phosphore éliminé à haute température sous forme de P₄O₁₀ gazeux.

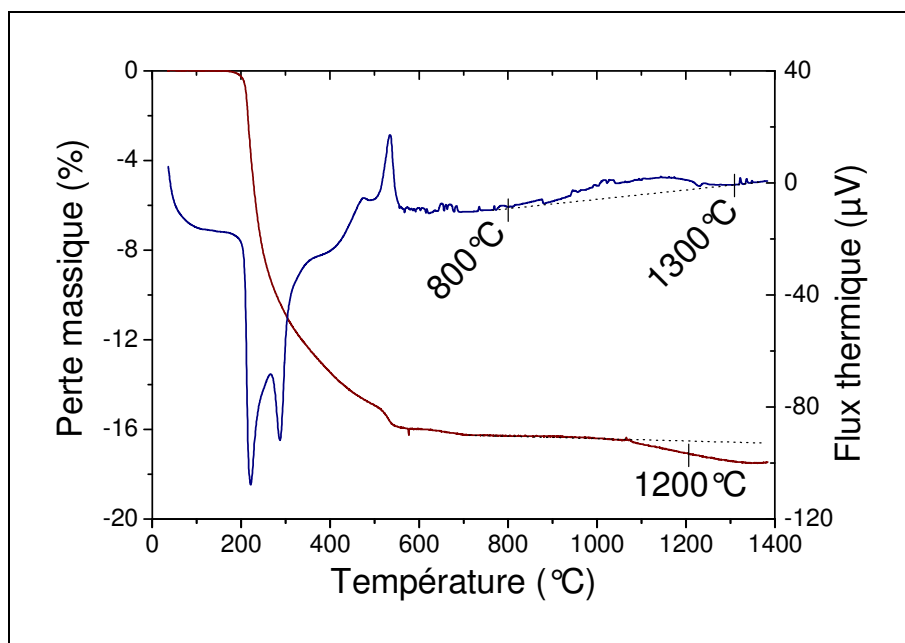


figure III-34 : Courbes d'ATD/TG sous air d'un mélange $\frac{1}{2}\text{La}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2 + \frac{1}{2}\text{Nd}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{Gd}_2\text{O}_3 + 4\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur des mélanges de réactifs de l'équation Eq. III.21 calcinés sous air à 1350°C pendant 2 heures pour l'un et 100 heures pour l'autre (figure III-35).

Le diagramme de la poudre calcinée à 1350°C pendant 2 heures présente des raies très larges, signe que la solution solide $\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,25}\text{Nd}_{0,25}\text{Gd}_{0,25}\text{PO}_4$ n'est pas complète. Dans le cas de la poudre calcinée à 1350°C pendant 100 heures, les raies sont mieux définies mais demeurent relativement larges par comparaison au profil des raies des phases monazites à une seule terre rare.

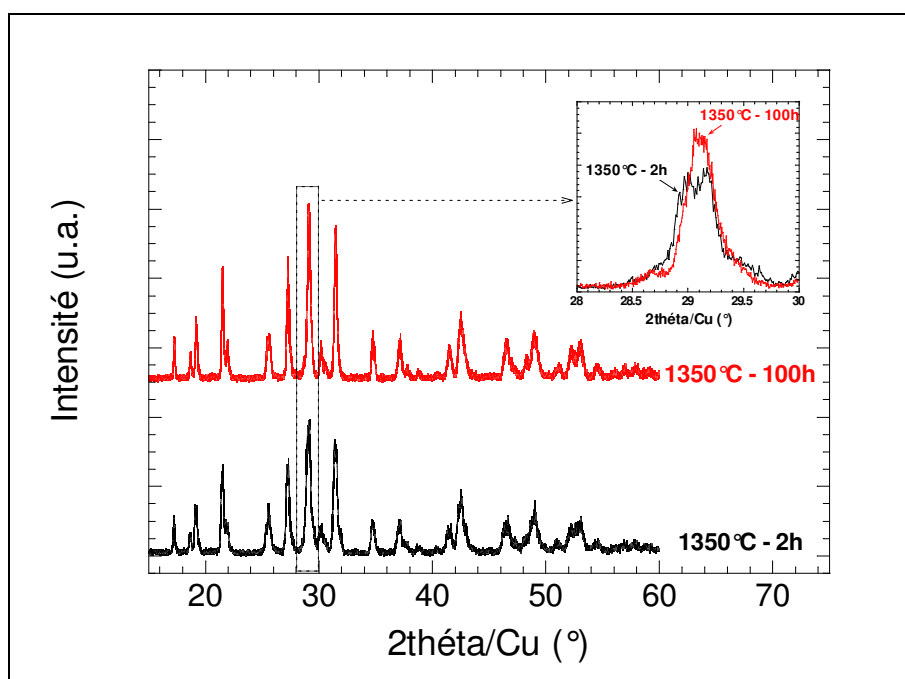


figure III-35 : Diagrammes de diffraction X d'un mélange $\frac{1}{2}\text{La}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2 + \frac{1}{2}\text{Nd}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{Gd}_2\text{O}_3 + 4\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ calciné à 1350°C pendant 2h et 100h

Les paramètres de maille de la poudre calcinée à 1350°C pendant 100h ont été affinés à partir du diagramme de diffraction des rayons X (figure III-36). Les valeurs attendues des paramètres de maille de la phase $\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,25}\text{Nd}_{0,25}\text{Gd}_{0,25}\text{PO}_4$ ont été calculées en faisant la moyenne des paramètres des quatre pôles purs.

	$\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,25}\text{Nd}_{0,25}\text{Gd}_{0,25}\text{PO}_4$	paramètres attendus
a (nm)	0,6769	0,6757
b (nm)	0,6986	0,6980
c (nm)	0,6441	0,6437
β (°)	103,58	103,61
$V \times 10^3$ (nm³)	296,07	295,13
d (g.cm⁻³)	5,387	5,414

figure III-36 : Paramètres de maille de la phase monazite $\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,25}\text{Nd}_{0,25}\text{Gd}_{0,25}\text{PO}_4$ synthétisée sous air à 1350°C pendant 100 heures

Les valeurs des paramètres de maille mesurées sont en bon accord avec celles attendues compte tenu de l'incertitude liée au profil large des raies. Cependant, l'affinement des paramètres de maille donne une valeur moyennée. Il n'est pas possible à partir de ces seules valeurs de conclure quant à la qualité de la solution solide synthétisée, d'autant plus que le profil des raies indique qu'elle est imparfaite. La RMN est une technique inefficace dans ce cas particulier en raison de la présence de gadolinium dans le matériau (cf § III.4.1). Cependant, les hétérogénéités de la poudre ont pu être observées par analyse élémentaire à l'échelle microscopique réalisée par EDX à l'aide d'un microscope électronique à balayage.

La figure III-37 présente la cartographie élémentaire d'une zone globalement représentative de l'ensemble de l'échantillon.

L'analyse cartographique fait apparaître des hétérogénéités chimiques au sein de l'échantillon. Des zones riches en néodyme sont mises en évidence. Ces zones correspondent également à des zones pauvres en lanthane, cérium et, dans une moindre mesure, en gadolinium. L'analyse EDX (tableau III-12) sur une de ces zones (point n°4) confirme qu'il s'agit d'une phase monazite au néodyme. On observe également la présence d'amas d'oxyde de cérium, encadrés sur la figure III-37 et dont les analyses EDX sont données par les points 1, 2 et 3 du tableau III-12. Cet oxyde, non détecté par diffraction des rayons X, n'est néanmoins présent qu'en faible quantité.

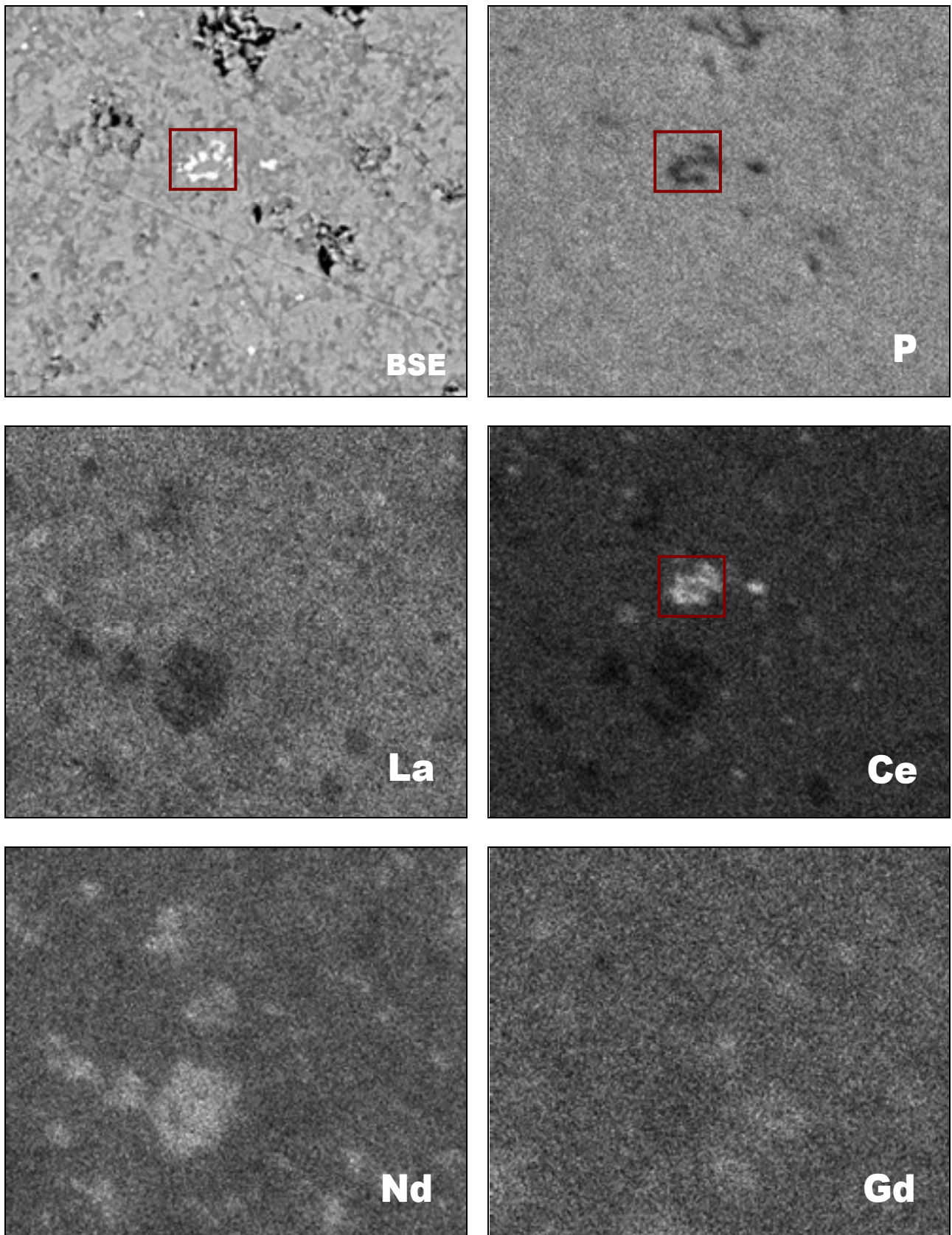


figure III-37 : Cartographie EDX d'une pastille de monazite mixte $La_{0,25}Ce_{0,25}Nd_{0,25}Gd_{0,25}PO_4$

	Pourcentage élémentaire (%)						Pourcentage atomique pour 4 atomes d'oxygène (%)					Phase
	P	La	Ce	Nd	Gd	O	P	La	Ce	Nd	Gd	
1 (zone blanche)	3,58	4,30	58,15	3,15	17,35	18,5	-	-	-	-	-	<i>CeO₂</i>
2 (zone blanche)	0,92	1,66	75,09	0,68	9,76	15,94	-	-	-	-	-	<i>CeO₂</i>
3 (zone blanche)	1,26	1,48	70,97	1,62	19,05	17,21	-	-	-	-	-	<i>CeO₂</i>
4 (point aléatoire)	11,09	5,61	3,58	42,09	9,07	28,57	0,95	0,11	0,07	0,76	0,15	<i>Monazite-(Nd)</i>
5 (point aléatoire)	13,76	12,55	15,56	10,25	38,50	30,18	0,94	0,19	0,24	0,15	0,52	<i>Monazite mixte</i>
6 (point aléatoire)	12,85	12,81	15,95	11,02	30,23	27,99	0,95	0,21	0,26	0,17	0,44	<i>Monazite mixte</i>
7 (point aléatoire)	13,25	12,69	15,60	10,68	34,10	28,95	0,95	0,20	0,25	0,16	0,48	<i>Monazite mixte</i>
8 (point aléatoire)	13,36	18,71	15,15	8,51	25,29	28,35	0,97	0,30	0,24	0,13	0,36	<i>Monazite mixte</i>
9 (point aléatoire)	12,96	12,48	15,56	12,60	27,19	27,81	0,96	0,21	0,26	0,20	0,40	<i>Monazite mixte</i>
moyenne 5-9	13,24	13,85	15,56	10,61	31,06	28,66	0,95	0,22	0,25	0,16	0,44	<i>Monazite mixte</i>

tableau III-12 : Résultats de l'analyse EDX réalisée sur 10 points dans la même zone que la cartographie

L'analyse EDX révèle donc la présence d'hétérogénéités au sein du matériau avec notamment des phases monazite riches en néodyme. La présence de ces hétérogénéités est cohérente avec le profil large des raies de diffraction des rayons X (figure III-35). Ainsi, une calcination à 1350°C pendant 100 heures n'est pas suffisante dans ce cas pour obtenir une solution solide homogène.

III.4.5. Comportement des poudres sous auto – irradiation

Afin de suivre l'éventuel effet de l'irradiation alpha sur la structure cristalline de la monazite, des analyses par diffraction des rayons X ont été régulièrement réalisées sur la poudre de ²⁴¹AmPO₄. L'isotope 241 de l'américium possède une activité suffisamment importante pour fournir un débit de doses en particules alpha permettant d'observer un effet sur la structure cristalline sur une échelle de temps assez courte, ce que ne permet pas l'isotope 239 du plutonium utilisé pour la synthèse de PuPO₄.

La figure III-38 présente l'évolution de la structure cristalline de AmPO₄ en fonction du temps. La structure demeure intacte durant le premier mois mais présente une amorphisation très importante dès 3,5 mois, durée qui correspond à une quantité de doses de particules alpha égale à $6,2 \cdot 10^{24} \alpha \cdot m^{-3}$. Même si la qualité du diagramme de diffraction des rayons X à 3,5 mois rend difficile un affinement précis des paramètres de maille, on remarque une augmentation du volume de la maille d'environ 1,1%.

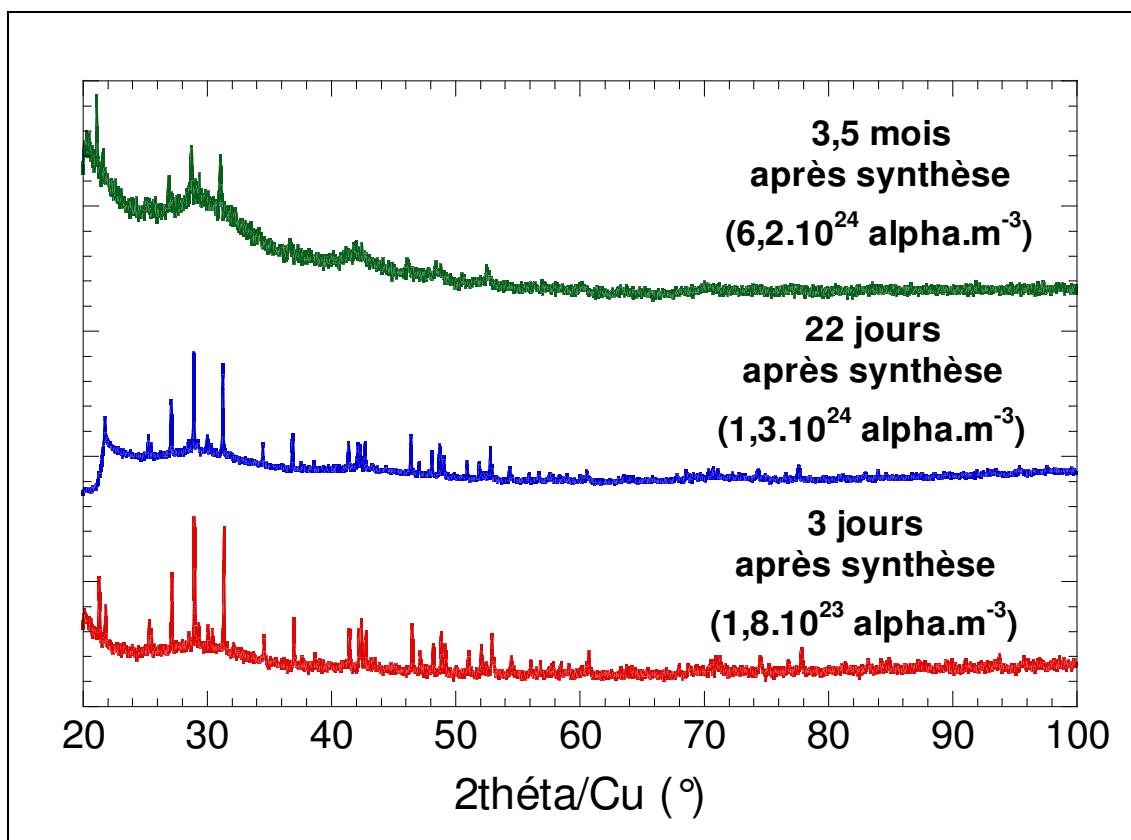


figure III-38 : Evolution avec le temps de la structure cristallographique d'une poudre de $^{241}\text{AmPO}_4$

Ces résultats rejoignent ceux de Burakov qui a montré que le pôle pur $^{238}\text{PuPO}_4$ devenait complètement amorphe pour une dose de $4,2 \times 10^{24} \alpha \cdot \text{m}^{-3}$ (Burakov *et al.* 2004). Cette valeur est plus faible que celle obtenue dans notre cas, d'autant plus que le diagramme de diffraction de AmPO_4 de la figure III-38 montre clairement que la structure n'est pas totalement amorphe. Cette différence de valeur de seuil d'amorphisation provient de la différence de période entre l'isotope 238 du plutonium (87,74 ans) et l'isotope 241 de l'américium (432,6 ans). Il est admis que le comportement de la monazite sous irradiation est gouverné par deux phénomènes opposés :

- création de défauts dans la structure cristalline par les rayonnements alpha,
- autoguérison de ces défauts consécutivement à l'augmentation de la température sous l'effet des rayonnements.

Ainsi, la structure cristalline demeure intacte tant que la création de défauts est entièrement compensée par les phénomènes d'autoguérison. Il a également été démontré que la température d'autoguérison de la structure monazite est d'autant plus élevée que le cation est lourd (Meldrum *et al.* 1997). La tenue sous irradiation d'une structure cristalline dépend donc de l'activité du radionucléide qu'elle contient et de sa quantité. Ainsi, le fait que la structure monazite soit détruite lorsque les sites cationiques sont entièrement occupés par des atomes d'américium ne remet pas en cause l'utilisation de ce matériau en tant que matrice de conditionnement. En effet, l'incorporation de radioéléments sera alors limitée à 10% en masse. Il sera nécessaire de vérifier si dans ces conditions, la structure monazite demeure cristallisée.

III.5. Conclusion

Les résultats qui sont présentés dans ce chapitre ont permis de décrire pour la première fois les réactions de formation par voie solide de monazites aux terres rares trivalentes $TR^{3+}PO_4$. La figure III-39 présente schématiquement les mécanismes intervenant lors de la calcination d'un mélange $\frac{1}{2}TR^{3+}_2O_3 - TR^{4+}O_2 - 2NH_4H_2PO_4$.

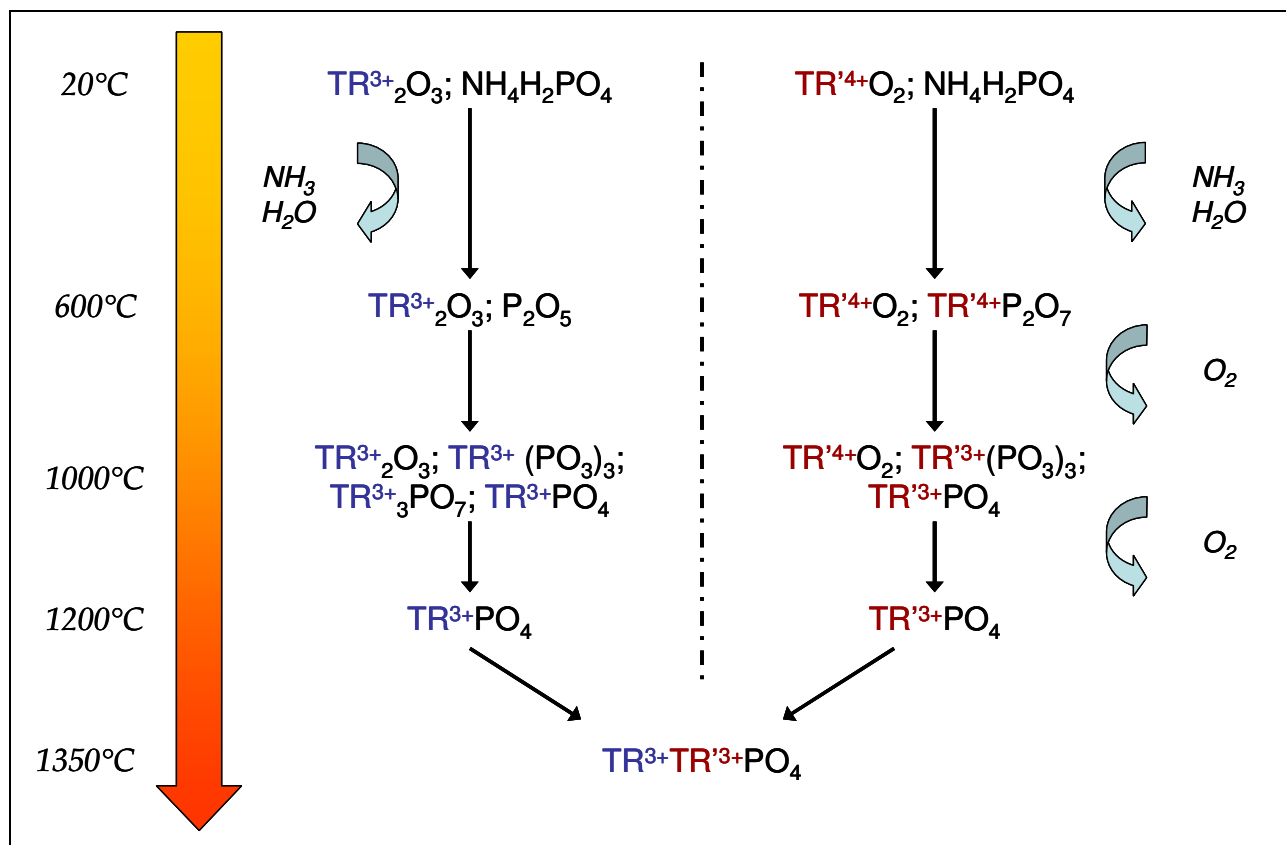


figure III-39 : Schéma réactionnel de la formation de la solution solide $TR^{3+}_{0,5}TR^{4+}_{0,5}PO_4$ par calcination sous air d'un mélange $\frac{1}{2}TR^{3+}_2O_3 - TR^{4+}O_2 - 2NH_4H_2PO_4$

A partir de ces résultats, il est possible de proposer un protocole de synthèse par voie solide à haute température de monazite $TR^{3+}PO_4$:

- Pour les monazites ne contenant qu'un seul cation, deux cycles de broyage - calcination à $1350^\circ C$ pendant 2h permettent d'aboutir à un matériau monphasé.
- La synthèse de monazites mixtes s'avère beaucoup plus délicate, principalement à cause du fait que les terres rares ne réagissent pas simultanément, aboutissant à l'apparition d'hétérogénéités chimiques au sein de la solution solide. Il apparaît nécessaire d'augmenter le temps de co-broyage des réactifs de départ afin de diminuer la taille des hétérogénéités et ainsi de faciliter l'interdiffusion des éléments à haute température. Augmenter le nombre de cycles calcination - broyage plutôt que de simplement augmenter le temps de palier à $1350^\circ C$ permettrait également de faciliter l'homogénéisation.

Chapitre IV. Incorporation par voie solide de cations tétravalents dans la structure monazite

IV.1. Introduction

La monazite est un orthophosphate de terres rares trivalentes. Cependant, l'étude bibliographique montre qu'il est possible d'incorporer dans sa structure des cations tétravalents, et cela à deux conditions :

- que l'excès de charges apporté par l'élément tétravalent puisse être compensé de telle sorte que l'électroneutralité de la structure soit respectée,
- que le cation satisfasse aux conditions stériques imposées par la structure monazite.

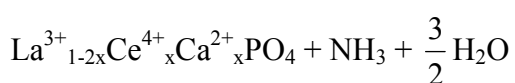
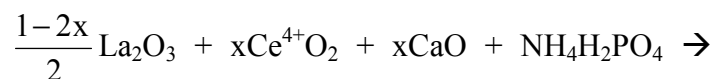
Il est courant de trouver des cations tétravalents dans les monazites naturelles. Cependant, la synthèse de tels composés a été très peu abordée. L'objectif du travail présenté dans ce chapitre est d'étudier l'incorporation par voie solide de cations tétravalents dans la structure monazite. L'incorporation de trois cations a été testée : Ce^{4+} , U^{4+} et Pu^{4+} .

IV.2. Incorporation de Ce^{4+}

IV.2.1. Approche qualitative

IV.2.1.1. Protocole de synthèse

Contrairement à la synthèse de $\text{Ce}^{3+}\text{PO}_4$ à partir de Ce^{4+}O_2 , l'objectif est ici de conserver le cérium à son état de valence IV. Pour cela une quantité équivalente de Ca^{2+} est introduite dans le mélange initial afin de compenser l'excès de charge sur le site cationique de la monazite. La réaction attendue est la suivante :



Eq. IV.1

Le protocole de synthèse est le même que celui décrit dans le chapitre 3 : les réactifs sont pesés en proportion stoechiométrique, puis calcinés à 1350°C pendant 2 heures sous air dans une nacelle en alumine.

IV.2.1.2. Etude des réactions de synthèse

Suivant la même démarche que lors de l'étude des réactions de formation des poudres de monazite $TR^{3+}PO_4$ présentée dans le chapitre précédent, le comportement thermique du mélange de l'équation Eq. IV.1, dans le cas où $x = 0,5$ (formulation sans lanthane), a été étudié par analyse thermique différentielle couplée à une analyse thermogravimétrique. Les résultats sont présentés figure IV-1 et tableau IV-1.

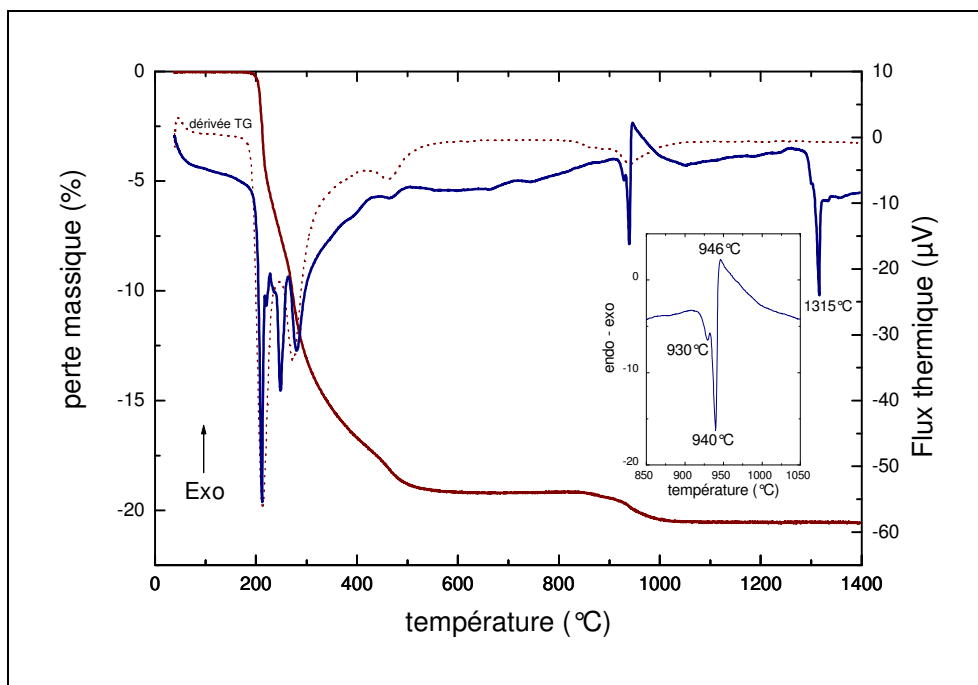


figure IV-1 : Courbes d'ATD/TG sous air d'un mélange $0,5Ce^{4+}O_2+0,5CaO+NH_4H_2PO_4$

Entre 20°C et 600°C, on observe les phénomènes thermiques liés à la fusion et décomposition du phosphate d'ammonium. Au delà de cette température, 4 pics ATD (930°C, 940°C, 946°C et 1315°C) et une perte de masse entre 800°C et 1100°C sont observés. L'étude de la courbe dérivée de la perte massique permet de mettre en évidence son déroulement en deux étapes :

- une première étape de 840°C à 920°C, de cinétique lente,
- une deuxième de 920°C à 1050°C, de cinétique beaucoup plus rapide et associée au pic situé à 940°C sur la courbe d'ATD. Les valeurs des pertes de masse observées par thermogravimétrie sont reportées dans le tableau IV-1.

Gamme de température	Δm_{exp}	Δm_{th}
200°C – 600°C	19,22%	19,23%
840°C – 920°C	0,46%	?
920°C – 1050°C	0,98%	?

tableau IV-1 : Données relatives à l'analyse thermogravimétrique sous air d'un mélange $0,5Ce^{4+}O_2+0,5CaO+NH_4H_2PO_4$

Afin de comprendre les phénomènes qui entrent en jeu au cours de la calcination, des expériences supplémentaires ont été réalisées. Des analyses par diffraction des rayons X (figure IV-2) ont permis de mettre en évidence que le produit final n'est pas monophasé comme attendu mais constitué d'une phase à

structure monazite et d'un pyrophosphate de calcium de formule $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Ces deux phases apparaissent entre 850°C et 1200°C , domaine de température au cours duquel se produit la perte de masse (cf figure IV-1). On note également la présence de phases transitoires :

- un phosphate de cérium IV $\text{Ce}^{4+}\text{P}_2\text{O}_7$, dont l'intensité des raies est maximale à 700°C ,
- un phosphate de cérium III $\text{Ce}^{3+}(\text{PO}_3)_3$, dont l'intensité des raies est maximale à 850°C ,
- un phosphate de calcium $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, dont l'intensité des raies est maximale à 850°C .

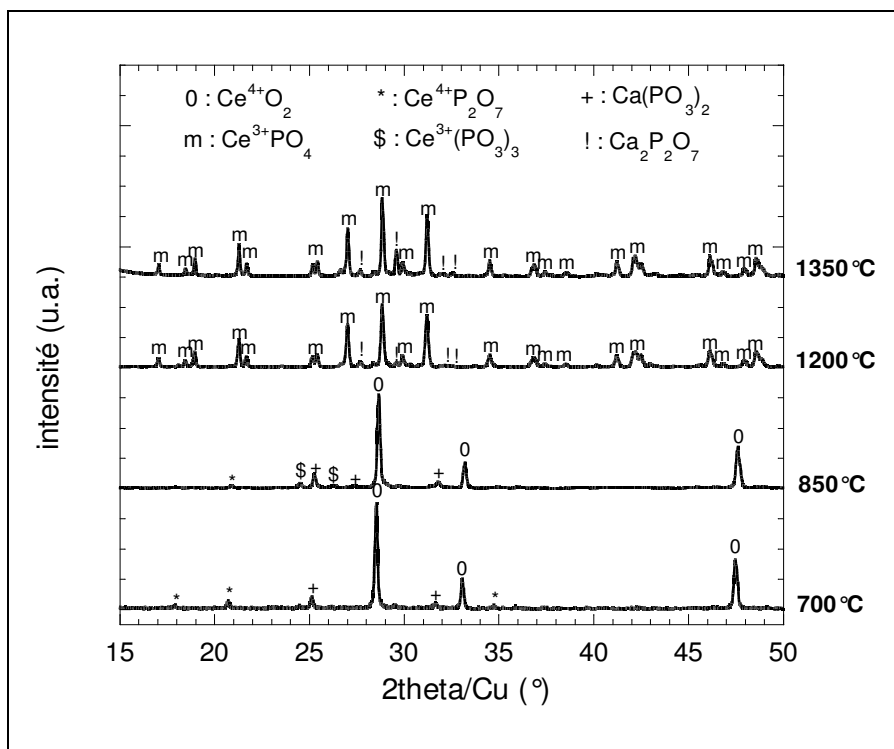


figure IV-2 : Diffractogrammes X réalisés à température ambiante de mélanges de $\text{CeO}_2 + \text{CaO} + 2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ calcinés à différentes températures

Le comportement thermique des phosphates de calcium observés par diffraction des rayons X, $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ et $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, est présenté figure IV-3 et figure IV-4.

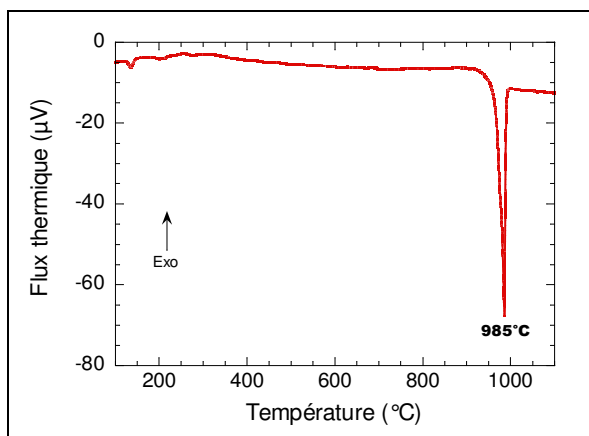


figure IV-3 : Courbes d'ATD/TG sous air de $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$

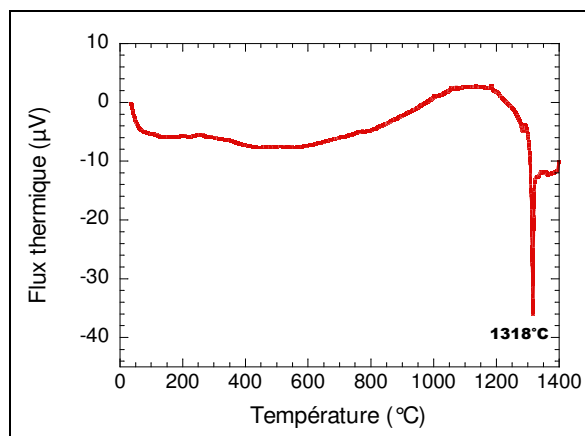


figure IV-4 : Courbes d'ATD/TG sous air de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Les courbes d'ATD/TG de $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ et de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ permettent de mettre en évidence que le métaphosphate de calcium $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ fond à 985°C et que le pyrophosphate de calcium fond à 1318°C , ce qui est en accord avec le diagramme de phase du système $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ présenté figure IV-5.

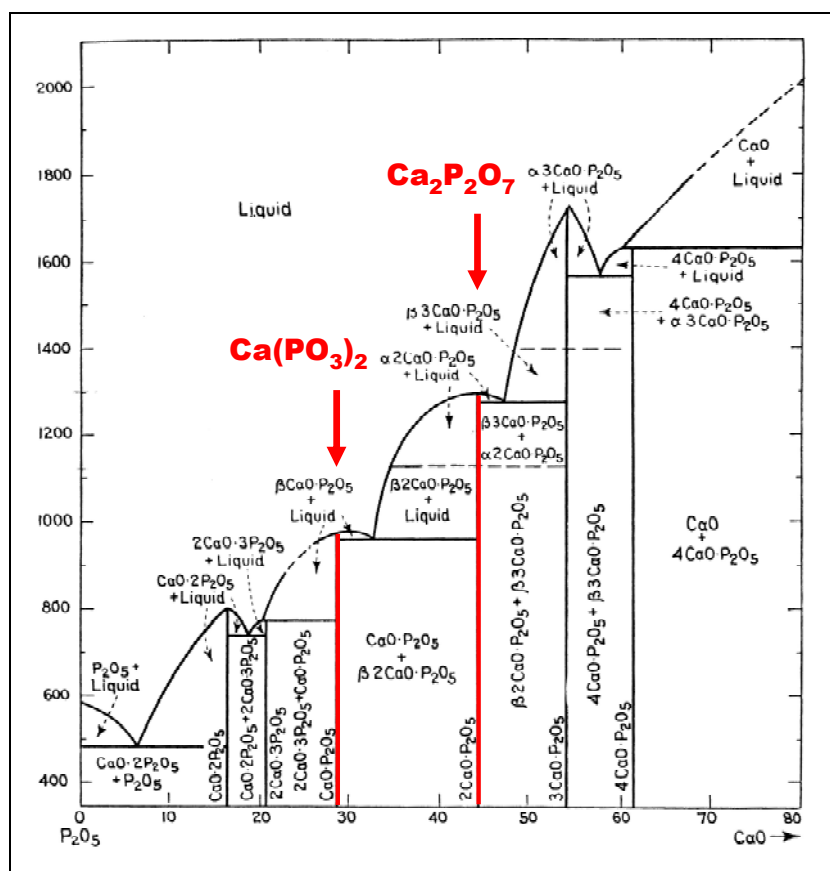


figure IV-5 : Diagramme de phases du système $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$

Pour déterminer les espèces volatiles responsables des pertes de masse observées par thermogravimétrie, une analyse thermique couplée à une analyse des gaz par spectrométrie de masse (ATD/TG/SM) a été réalisée. Le résultat est présenté figure IV-6.

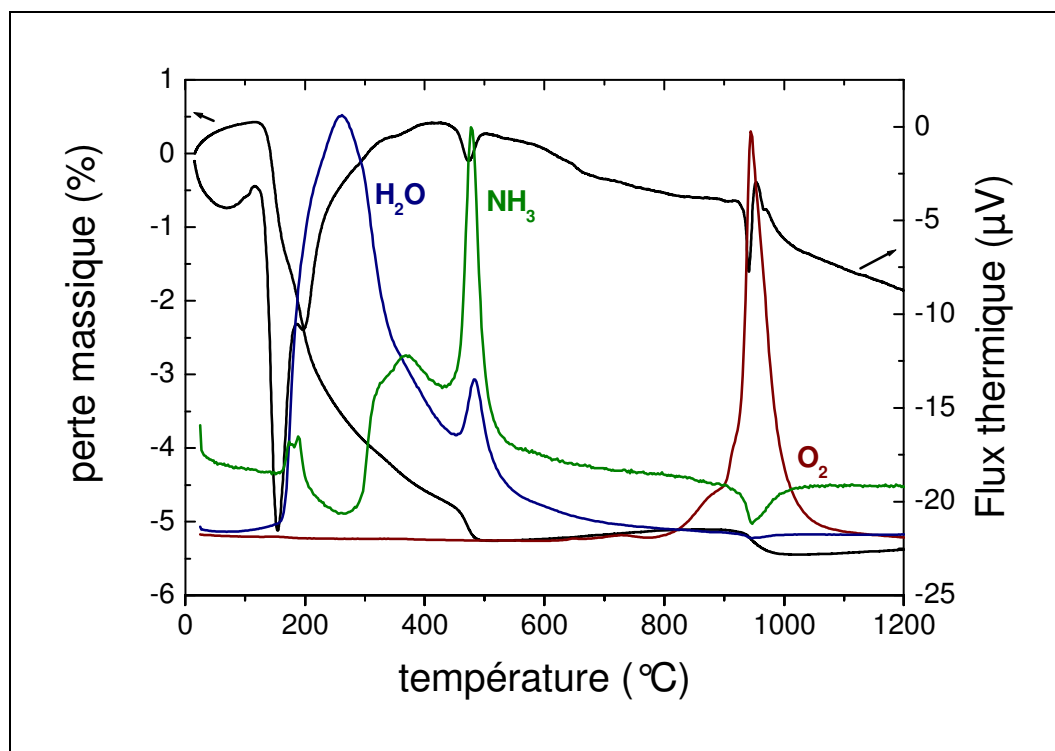
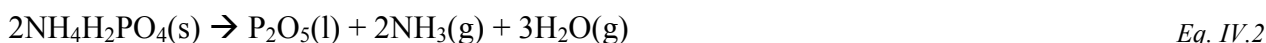


figure IV-6 : Courbes d'ATD/TG/SM sous air d'un mélange $Ce^{4+}O_2+CaO+2NH_4H_2PO_4$

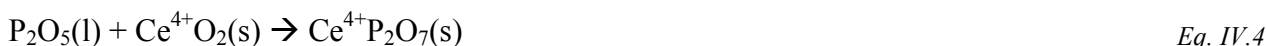
La figure IV-6 révèle que la perte de masse observée entre 850°C et 1050°C est due à un départ d'oxygène. Les départs d'eau et d'ammoniac sont consécutifs à la décomposition de $NH_4H_2PO_4$.

A partir de tous ces résultats, il est possible d'interpréter précisément la courbe d'ATD/TG de la figure IV-1 et d'en déduire les mécanismes réactionnels se produisant lors de la calcination des réactifs de l'équation Eq. IV.1 :

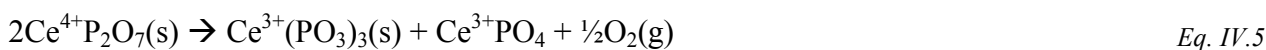
- de 40°C à 600°C, les phénomènes thermiques observés ainsi que la perte de masse sont dus à la fusion – décomposition de $NH_4H_2PO_4$.



- de 600°C à 840°C, le phosphate P_2O_5 réagit avec CaO et $Ce^{4+}O_2$ pour former un métaphosphate de calcium de formule $Ca(PO_3)_2$ et un phosphate de cérium tétravalent.



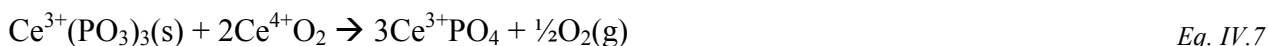
- de 840°C à 920°C, et d'après les résultats obtenus lors de l'étude de la synthèse de $Ce^{3+}PO_4$ (cf § III.3.2.1 p44), le phosphate de cérium IV $Ce^{4+}P_2O_7$ se décompose pour former de la monazite $Ce^{3+}PO_4$ et un métaphosphate de cérium trivalent de formule $Ce^{3+}(PO_3)_3$.



Dans cette équation, le départ d'oxygène est associé à la réduction du cérium IV en cérium III selon la réaction redox suivante :



Toujours d'après les observations faites Chapitre III lors de l'étude de la synthèse de $\text{Ce}^{3+}\text{PO}_4$ (cf § III.3.2.1 p44), le métaphosphate de cérium $\text{Ce}^{3+}(\text{PO}_3)_3$ réagit ensuite avec CeO_2 pour former de la monazite :



- à 930°C, le métaphosphate de calcium fond et se dissocie (Pascal 1956).



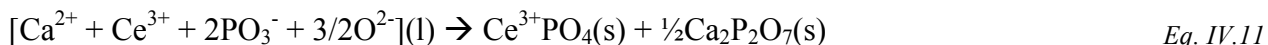
- La température de fusion de $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ correspond également à la température à laquelle la perte massique due au départ d'oxygène est accélérée. Le métaphosphate de calcium liquide à 930°C crée un milieu ionique liquide qui doit posséder une constante diélectrique suffisamment élevée pour rompre la liaison Ce-O de l'oxyde de cérium. Le système est alors un milieu ionique liquide composé d'ions Ca^{2+} , Ce^{4+} , PO_3^- et O^{2-} .



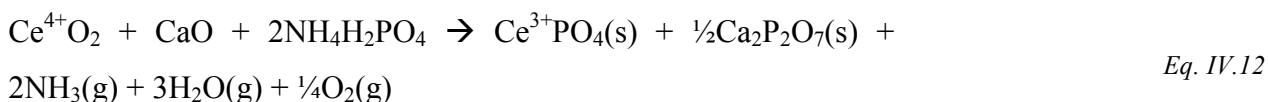
- immédiatement, une réaction d'oxydoréduction se produit entre les couples $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ et $\text{O}^{2-}/\frac{1}{2}\text{O}_2$. Cette réaction est associée au pic situé à 940°C sur la courbe d'ATD.



- le milieu est alors un milieu ionique liquide composé d'ions Ca^{2+} , Ce^{3+} , PO_3^- et O^{2-} . Il se produit entre 940°C et 1050°C (pic à 946°C) une précipitation lente de deux phases, une phase monazite $\text{Ce}^{3+}\text{PO}_4$ et un pyrophosphate de calcium $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.



La réaction globale qui se produit lors de la calcination du mélange $\text{Ce}^{4+}\text{O}_2 + \text{CaO} + 2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, en supposant qu'elle soit totale, est la suivante :



Après calcination, le milieu n'est pas monophasé comme attendu mais est constitué d'un phosphate à structure monazite de type $\text{Ce}^{3+}\text{PO}_4$ et d'un phosphate de calcium $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Après calcination, les échantillons sont densifiés du fait de la fusion d'une grande quantité de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Les micrographies de la figure IV-7 et de la figure IV-8 montrent la morphologie d'un échantillon après calcination observé au microscope électronique à balayage.

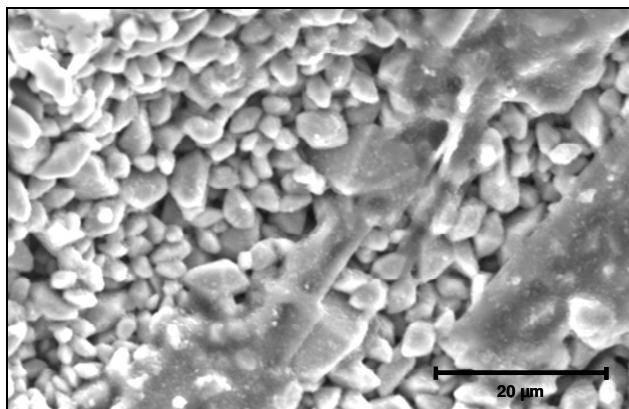


figure IV-7 : Echantillon de CeCaP-0,5 observé au microscope électronique à balayage en électrons secondaires (micrographie prise dans le fond d'un pore)

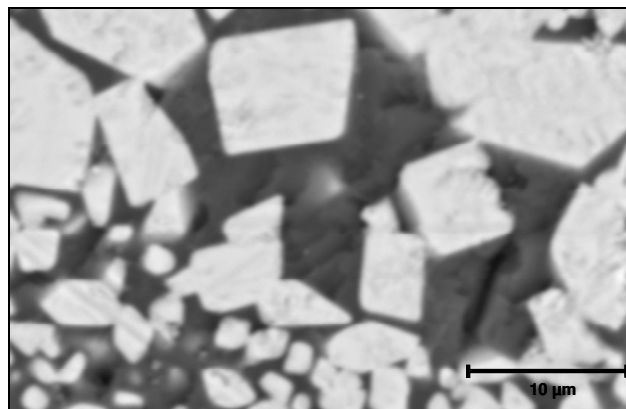


figure IV-8 : Echantillon de CeCaP-0,5 observé au microscope électronique à balayage en électrons retrodiffusés (micrographie prise sur une surface polie)

L'échantillon est constitué de grains de monazite (en blanc sur la figure IV-8) dispersés dans une matrice de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (en noir sur la figure IV-8), ce que confirme la cartographie présentée figure IV-9. Des analyses élémentaires locales par EDX ont cependant révélé la présence de calcium dans les grains de monazite mais également de traces de cérium dans la phase $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

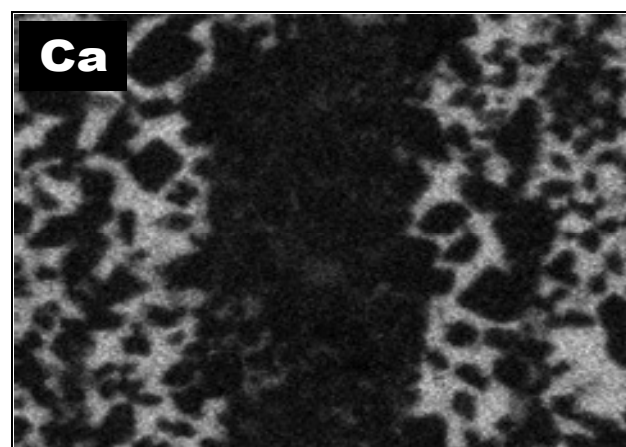
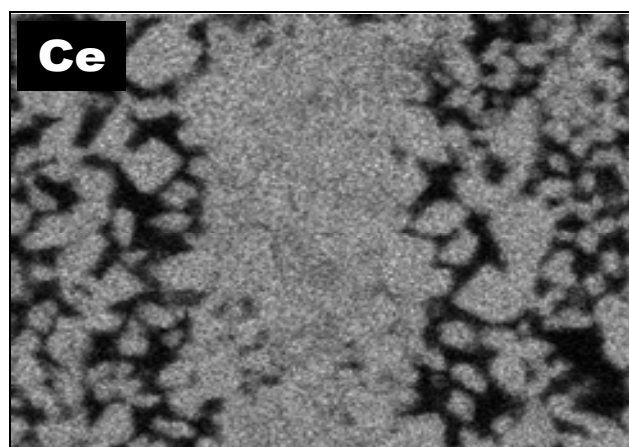
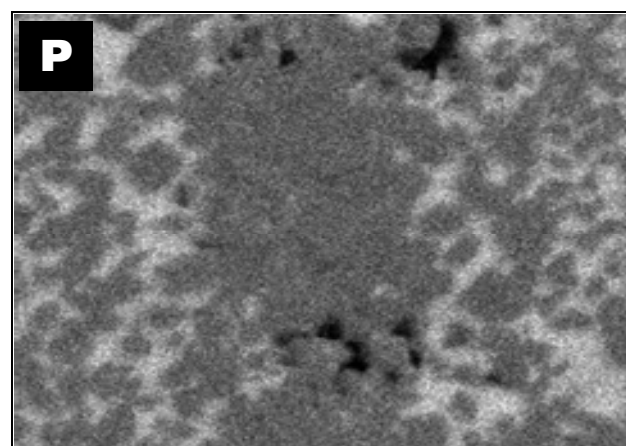
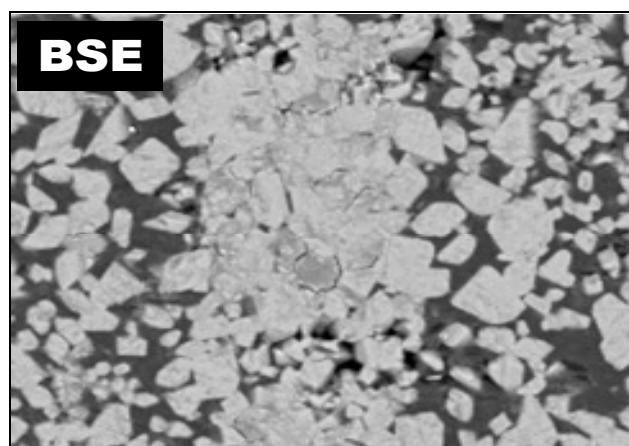


figure IV-9 : Cartographie X au MEB de l'échantillon CeCaP-0,5

A haute température, le phosphate de calcium liquide a enrobé les grains de monazite. N'étant plus en contact, ceux-ci n'ont pas pu établir de ponts entre eux comme cela est le cas lors de la calcination des poudres de $\text{TR}^{3+}\text{PO}_4$ (cf Chapitre III). Les grains conservent ainsi une morphologie polyédrique.

L'objectif de cette étude est d'incorporer du cérium tétravalent dans la structure. Si les analyses qui viennent d'être présentées indiquent une réduction du cérium, les mesures par EDX révèlent la présence de calcium dans la phase monazite. Cette observation suggère que la réduction du cérium n'est pas totale et qu'une partie intègre la structure monazite sous la forme tétravalente.

IV.2.1.3. Mise en évidence de la présence de cérium tétravalent dans les poudres

IV.2.1.3.1. Analyse de la couleur des poudres

Il ressort des précédentes caractérisations que le cérium est réduit au cours de la calcination du mélange $\text{CeO}_2\text{-CaO-2NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Cependant, plusieurs indices laissent à penser que cette réduction n'est pas totale, à commencer par le fait que la poudre soit de couleur verte alors que la monazite $\text{Ce}^{3+}\text{PO}_4$ est blanche. Les photographies de la figure IV-10 présentent la couleur des poudres obtenues à partir de la calcination du mélange de l'équation Eq. IV.1 pour différentes valeurs de x .

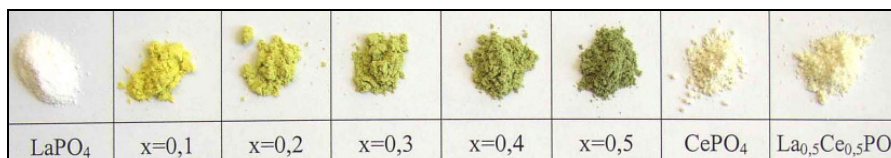


figure IV-10 : Evolution de la couleur des poudres de monazite en fonction de la quantité de cérium/calcium (x) initialement introduite

La question de la couleur d'une poudre est cependant assez complexe et fait appel à des notions de champs cristallins. Pour caractériser ces différences de couleurs, des mesures de réflectance ont été réalisées sur des poudres contenant des quantités différentes de cérium et de calcium (x). Les résultats, comparés à ceux obtenus sur des poudres de référence de cérium trivalent ($\text{Ce}^{3+}\text{PO}_4$) et de cérium tétravalent (Ce^{4+}O_2 et $\text{Ce}^{4+}(\text{SO}_4)_2 - 4\text{H}_2\text{O}$), sont regroupés sur le graphique de la figure IV-11.

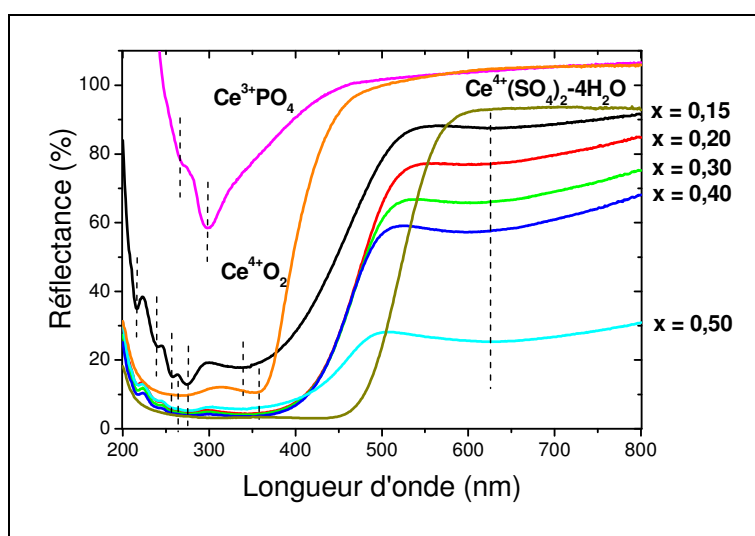


figure IV-11 : Spectres de réflectance de poudres de monazite contenant différentes quantités de cérium/calcium (x) comparés à ceux de trois poudres de références $\text{Ce}^{3+}\text{PO}_4$, Ce^{4+}O_2 et $\text{Ce}^{4+}(\text{SO}_4)_2 - 4\text{H}_2\text{O}$

La réflectance (R) peut être définie comme étant le rapport de l'énergie réfléchie (r) par un objet sur l'énergie reçue (E). :

$$R(\lambda) = \frac{r(\lambda)}{E(\lambda)} \quad \text{Eq. IV.13}$$

La réflectance d'un objet est dépendante de la longueur d'onde du rayonnement d'émission. Elle est liée aux propriétés d'absorption de cet objet et représente par conséquent une signature des éléments qui le composent.

Le spectre du composé de référence de cérium trivalent $\text{Ce}^{3+}\text{PO}_4$ présente deux pics situés respectivement à 265 nm et 300 nm et correspondant aux transitions $4f$ à $5d$ du cérium (Weiping *et al.* 1998). Les spectres des deux références de cérium tétravalent présentent un pic large compris entre 300 nm et 400 nm pour Ce^{4+}O_2 (avec deux maximums situés à 265 nm et 352 nm), et 200 nm et 500 nm pour $\text{Ce}^{4+}(\text{SO}_4)_2 - 4\text{H}_2\text{O}$. Les spectres des échantillons de monazite contenant du cérium et du calcium présentent quant à eux de nombreux pics (situés à 215 nm, 238 nm, 256 nm, 274 nm, 340 nm et 625 nm) mais dont l'enveloppe ressemble au spectre de $\text{Ce}^{4+}(\text{SO}_4)_2 - 4\text{H}_2\text{O}$. La figure IV-11 met en évidence que lorsque la valeur de x augmente, l'allure du spectre de réflectance tend vers celle des références de cérium tétravalent, avec cependant une différence à partir de 500 nm puisque le bruit de fond augmente lorsque x augmente, ce qui n'est pas ou peu observé sur les spectres de référence. Ces observations semblent aller dans le sens de la présence de cérium tétravalent dans la poudre. Cependant, Imanaka, qui a synthétisé des poudres de CePO_4 contenant du calcium pour une application de pigment, observe les mêmes spectres de réflectance que ceux présentés figure IV-11, mais ses conclusions sont différentes (Imanaka *et al.* 2003) : d'après lui, l'incorporation de calcium dans la structure monazite est associée à la création d'une demi-lacune d'oxygène. La présence de ce type de défaut ponctuel dans la structure serait responsable du changement de couleur de la poudre. Cette interprétation, qui n'est appuyée par aucune preuve, peut être mise en doute pour plusieurs raisons :

- dans la structure monazite, l'oxygène est un élément constitutif des tétraèdres PO_4^{3-} . La stabilité de cette structure fait que la création de lacune en son sein est peu probable et n'a, à notre connaissance, jamais été observée.

- un décalage vers les grands angles des raies de la phase monazite est observé par diffraction des rayons X lorsqu'on augmente la quantité de cérium/calcium (x) (figure IV-12), signe que les distances inter-réticulaires diminuent. Sachant que Ce^{4+} possède un rayon plus petit que celui de Ce^{3+} alors que celui de Ca^{2+} en est proche (cf tableau II-3 p28), il est plus probable que l'augmentation des paramètres de maille soit liée à la présence de cérium IV sur des sites cristallographiques du cérium III, plutôt qu'à la seule substitution du cérium III par du calcium.

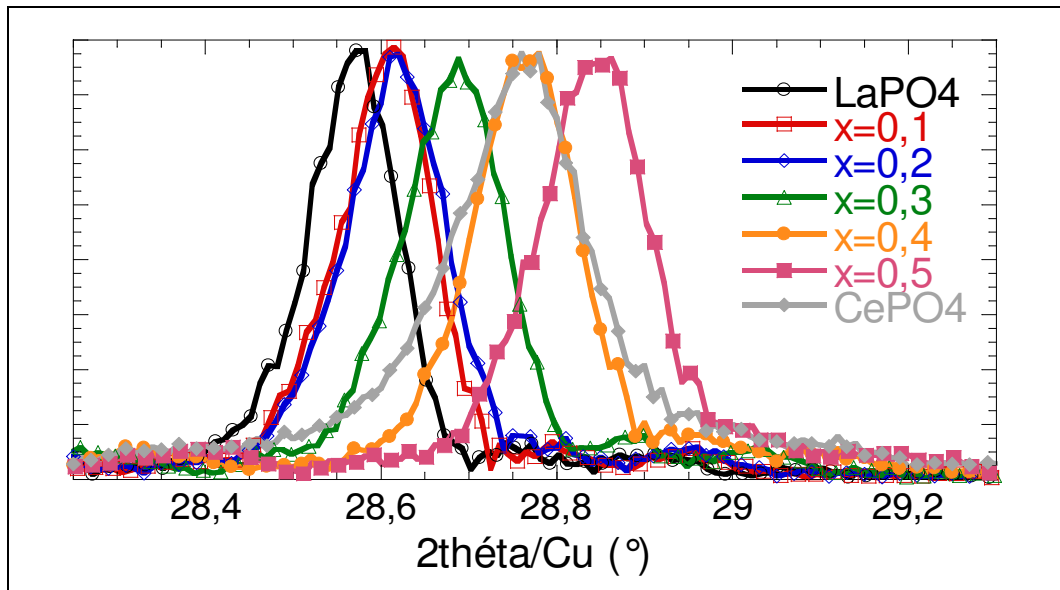


figure IV-12 : Evolution de la raie (120) de la phase monazite en fonction de x

IV.2.1.3.2. Analyse des poudres par spectrométrie de pertes d'énergies des électrons

La spectrométrie de pertes d'énergie des électrons (EELS) consiste à mesurer les énergies des électrons après transmission dans un échantillon. Les électrons qui traversent la matière perdent leur énergie progressivement par interactions inélastiques successives avec les atomes. La probabilité d'interaction est maximale pour des valeurs de pertes d'énergies égales aux énergies de liaison des niveaux profonds des atomes de l'échantillon traversé. En analysant le spectre après transmission d'un faisceau incident monocinétique d'énergie E_0 , on observe des arêtes de pertes d'énergies correspondant à chaque niveau excité. Deux principales informations peuvent être extraites de ce spectre :

- La position de ces arêtes informe sur la composition chimique de l'échantillon,
- La structure fine autour des arêtes apporte des informations d'ordre structural.

La figure IV-13 présente l'allure d'un spectre de pertes d'énergies des électrons (Eberhart 1989). On distingue 3 régions d'intérêts :

- région (a) : C'est le pic sans perte d'interactions inélastiques ($E = 0$ eV), ou pic élastique. Ce pic très intense permet de caler les spectres sur le zéro,
- région (b) : Les pics qui sortent dans cette zone sont caractéristiques des excitations des niveaux de conduction, ou plasmons, pour les conducteurs ($E < 50$ eV),
- région (c) : Zone d'excitation des niveaux profonds ($E > 50$ eV).

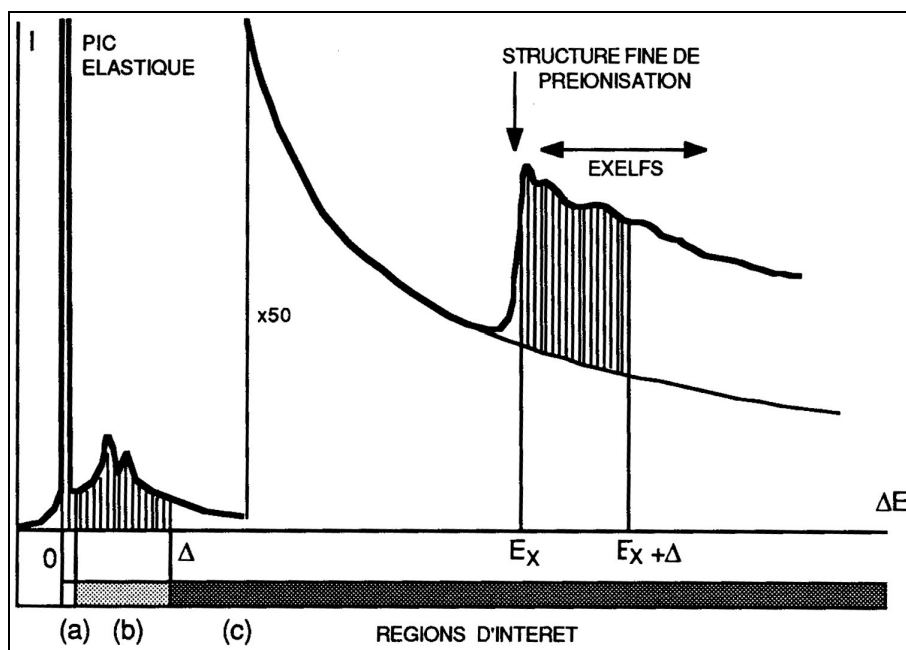


figure IV-13 : Forme générale d'un spectre de perte d'énergie des électrons

Le spectromètre de pertes d'énergies des électrons est couplé à un microscope électronique en transmission, avec ou sans balayage. L'échantillon doit être préparé sous forme de lame mince de quelques centaines d'angströms d'épaisseur. La spectrométrie de pertes d'énergies des électrons est une méthode d'analyse locale. La taille du faisceau est de l'ordre de quelques nanomètres et la limite de détection est située entre 5% et 10%, selon le microscope utilisé.

L'analyse EELS d'échantillons au cérium a déjà fait l'objet de quelques publications (Garvie et Buseck 1999, Colella et al. 2002). L'écart d'énergie entre le pic du Ce^{3+} et celui du Ce^{4+} est maximum dans le cas du seuil $M_{4,5}$, permettant une analyse plus précise de l'état d'oxydation du cérium qu'aux autres seuils (Kaindl *et al.* 1984).

Du fait de la taille de la sonde (75 nm), l'analyse quantitative par spectrométrie de pertes d'énergies des électrons suppose, pour être représentative, que l'échantillon soit chimiquement homogène.

L'analyse EELS a été réalisée sur un échantillon pulvérulent CeCaP-0,5 (échantillon sans lanthane de formule $Ce^{3+}_{1-2x}Ce^{4+}_xCa^{2+}_xPO_4$ et contenant $Ca_2P_2O_7$ comme phase annexe). Une lame mince de cet échantillon a été préparée par amincissement sous faisceau d'ions argon.

Deux types de zones ont été observés au sein de l'échantillon :

- la zone 1, de contraste uniforme (figure IV-14). La ligne sombre observée sur la photo de la figure IV-14 représente un joint de grain.
- la zone 2, de contraste hétérogène (figure IV-15). L'observation de la même zone en haute résolution permet de constater que les cristallites possèdent une taille inférieure à 5 nm (figure IV-17).

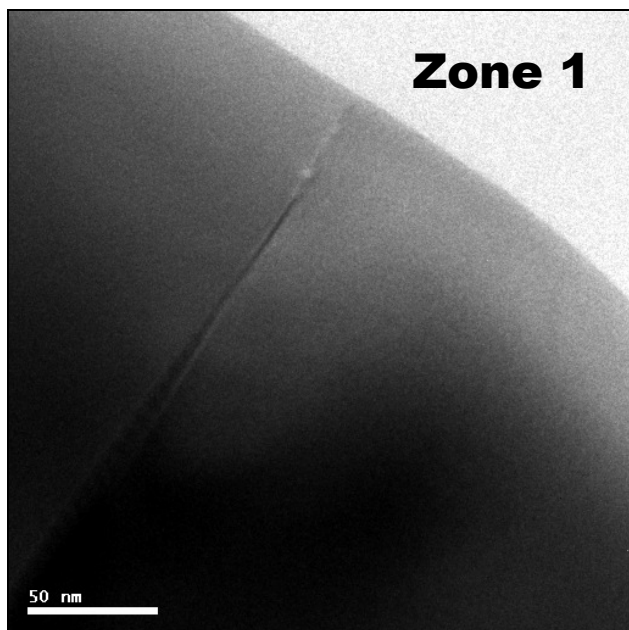


figure IV-14 : Observation MET de la zone 1 de l'échantillon CeCaP-0,5

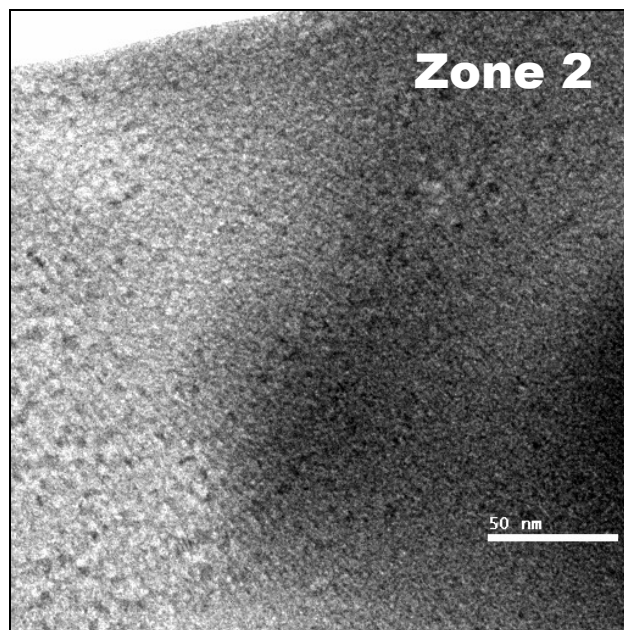


figure IV-15 : Observation MET de la zone 2 de l'échantillon CeCaP-0,5

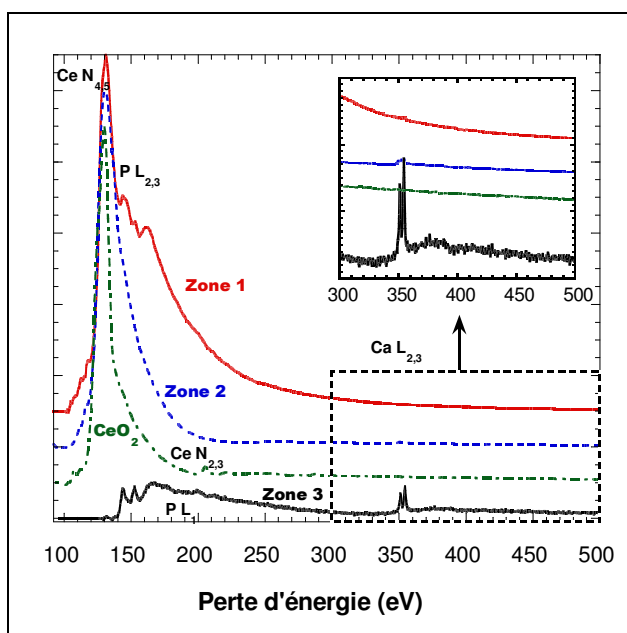


figure IV-16 : Spectres EELS des seuils $N_{4,5}$ et $N_{2,3}$ du cérium et $L_{2,3}$ du phosphore et du calcium de différentes zones de l'échantillon CeCaP-0,5

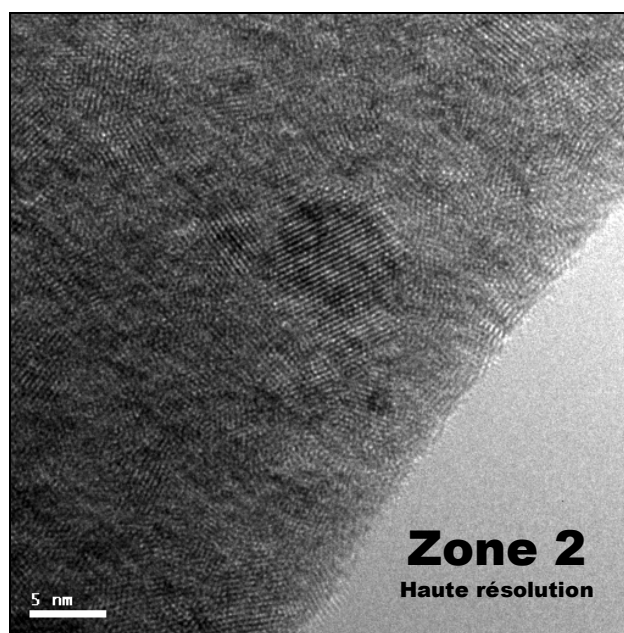


figure IV-17 : Observation MET en haute résolution de la zone 2 de l'échantillon CeCaP-0,5

La figure IV-16 permet de constater que la zone 1 contient du cérium et du phosphore, mais pas de calcium, contrairement à la zone 2 dans laquelle ces trois éléments sont présents. Une troisième zone, seulement composée de phosphore et de calcium, a également été détectée, mais en quantité moindre.

L'observation des structures fines du seuil $M_{4,5}$ du cérium (figure IV-18) permet de faire plusieurs observations :

- Le spectre de la zone 1 est caractéristique du cérium trivalent,
- Le spectre de la zone 2 présente toutes les caractéristiques de la présence de cérium tétravalent : deux épaulements aux pieds des seuils M_4 et M_5 du cérium, une variation vers les hautes énergies de la position des seuils et enfin une inversion du rapport des intensités des seuils M_4 et M_5 .

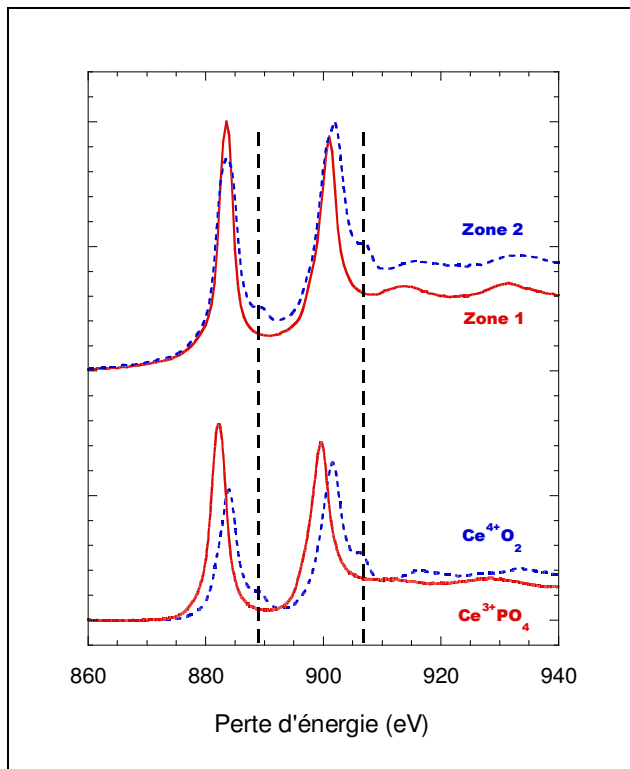


figure IV-18 : Structures fines du seuil $M_{4,5}$ du cérium des spectres EELS dans les zones 1 et 2 de l'échantillon CeCaP-0,5

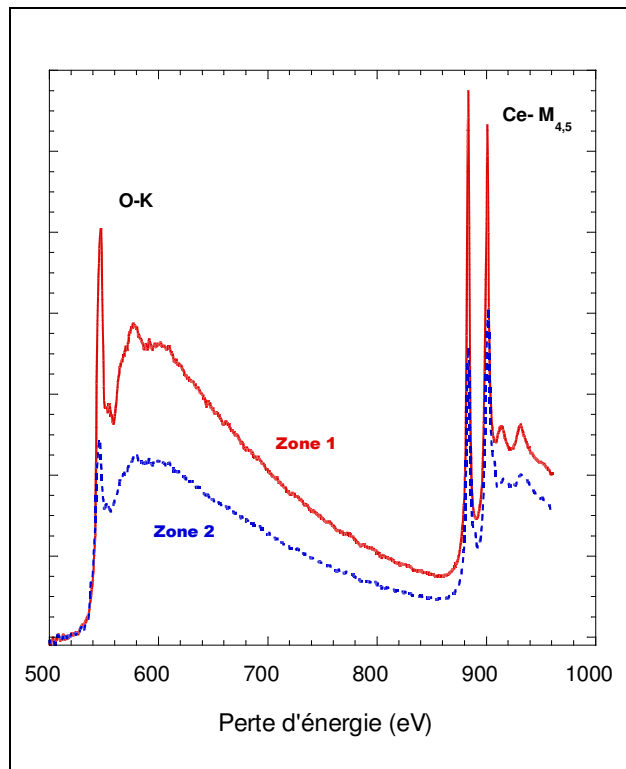
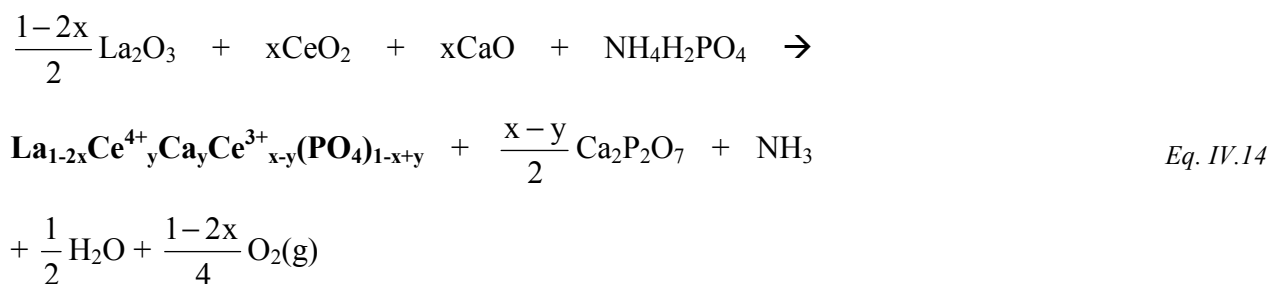


figure IV-19 : Spectres EELS des seuils K de l'oxygène et $M_{4,5}$ du cérium dans les zones 1 et 2 de l'échantillon CeCaP-0,5

La figure IV-19 présente sur un même graphique les seuils K de l'oxygène et $M_{4,5}$ du cérium. La comparaison des intensités de ces deux seuils met en évidence que le rapport Ce/O de la zone 1 est supérieur à celui de la zone 2. Cette constatation va dans le sens de l'hypothèse de la présence de cérium tétravalent dans la zone 2. En effet, dans la formulation $Ce^{3+}PO_4$, le rapport Ce/O vaut 1/4 alors qu'il vaut 1/8 dans la formulation $Ce^{4+}_{0,5}Ca^{2+}_{0,5}PO_4$.

En conclusion, il est possible d'affirmer que la poudre CeCaP-0,5 est une poudre mixte constituée de phase monazite $Ce^{3+}PO_4$ et $Ce^{4+}_{0,5}Ca^{2+}_{0,5}PO_4$. Ces analyses mettent fortement en doute la conclusion de Imanaka (Imanaka *et al.* 2003) qui affirme que l'incorporation du calcium dans la structure monazite est associée à la création de lacune d'oxygène (cf § IV.2.1.2).

A partir des résultats obtenus par réflectométrie et par spectrométrie de pertes des énergie des électrons, il est possible d'affirmer que ce sont les deux réactions des équations (Eq. IV.1) et (Eq. IV.12) qui se produisent lors de la calcination du mélange $\frac{1-2x}{2} La_2O_3 + xCe^{4+}O_2 + xCaO + NH_4H_2PO_4$:



La présence de cérium tétravalent au sein de la structure monazite étant mise en évidence, l'enjeu est désormais de pouvoir la quantifier.

IV.2.2. Approche quantitative

IV.2.2.1. Détermination du rapport $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ par diffraction des rayons X

IV.2.2.1.1. Principe

La détermination du rapport $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ par diffraction des rayons X se base sur la mesure des paramètres de maille de la phase monazite.

Il est possible, connaissant la valeur des paramètres de maille et en prenant comme hypothèse de départ qu'il n'y a pas de lacunes dans la structure, de déterminer la proportion de cérium IV dans la phase monazite.

Le calcul se base sur l'équation bilan (Eq. IV.14). Le rayon moyen cationique en coordinence IX, est donné par l'équation suivante :

$$R_{\text{moyen}} = \frac{(1-2x)R_{\text{La}^{3+}}^{\text{IX}} + yR_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{IX}} + yR_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{IX}} + (x-y)R_{\text{Ce}^{3+}}^{\text{IX}}}{1-x+y} \quad \text{Eq. IV.15}$$

De cette équation est alors déduit y :

$$y = \frac{(1-2x)R_{\text{La}^{3+}}^{\text{IX}} + xR_{\text{Ce}^{3+}}^{\text{IX}} - (1-x)R_{\text{moyen}}}{R_{\text{moyen}} - R_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{IX}} - R_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{IX}} + R_{\text{Ce}^{3+}}^{\text{IX}}} \quad \text{Eq. IV.16}$$

La détermination de y nécessite la connaissance du rayon moyen du cation dans la structure monazite. Celui-ci est déduit des paramètres de maille selon les relations linéaires déterminées dans le chapitre III (cf § III.4.2 p53).

IV.2.2.1.2. Résultats

Les valeurs de R_{moy} ont été déterminées à partir du paramètre de maille a selon la relation déterminée Chapitre III, p55 :

$$R_{\text{moy}} = \frac{a - 0,4718}{1,7420}$$

Eq. IV.17

Le tableau IV-2 présente les résultats obtenus pour y. De cette valeur est déduit le rapport Ce^{4+}/Ce^{3+} ainsi que la formule structurale de la phase monazite.

x	R _{moy}	y	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	formule
0,04	1,214 ± 0,001	0,007 ± 10 ⁻³	0,20 ± 0,01	La _{0,952} Ce ³⁺ _{0,035} Ce ⁴⁺ _{0,007} Ca ²⁺ _{0,007} PO ₄
0,08	1,212 ± 0,001	0,010 ± 10 ⁻³	0,15 ± 0,01	La _{0,903} Ce ³⁺ _{0,075} Ce ⁴⁺ _{0,011} Ca ²⁺ _{0,011} PO ₄
0,10	1,211 ± 0,001	0,013 ± 10 ⁻³	0,15 ± 0,01	La _{0,876} Ce ³⁺ _{0,095} Ce ⁴⁺ _{0,015} Ca ²⁺ _{0,015} PO ₄
0,15	1,210 ± 0,001	0,011 ± 10 ⁻³	0,08 ± 0,01	La _{0,813} Ce ³⁺ _{0,161} Ce ⁴⁺ _{0,013} Ca ²⁺ _{0,013} PO ₄
0,20	1,206 ± 0,001	0,020 ± 10 ⁻³	0,11 ± 0,01	La _{0,731} Ce ³⁺ _{0,219} Ce ⁴⁺ _{0,025} Ca ²⁺ _{0,025} PO ₄
0,25	1,205 ± 0,001	0,017 ± 10 ⁻³	0,07 ± 0,01	La _{0,652} Ce ³⁺ _{0,304} Ce ⁴⁺ _{0,022} Ca ²⁺ _{0,022} PO ₄
0,30	1,203 ± 0,001	0,015 ± 10 ⁻³	0,05 ± 0,01	La _{0,560} Ce ³⁺ _{0,399} Ce ⁴⁺ _{0,021} Ca ²⁺ _{0,021} PO ₄
0,35	1,198 ± 0,001	0,023 ± 10 ⁻³	0,07 ± 0,01	La _{0,445} Ce ³⁺ _{0,485} Ce ⁴⁺ _{0,035} Ca ²⁺ _{0,035} PO ₄
0,40	1,198 ± 0,001	0,015 ± 10 ⁻³	0,04 ± 0,01	La _{0,325} Ce ³⁺ _{0,626} Ce ⁴⁺ _{0,024} Ca ²⁺ _{0,024} PO ₄
0,50	1,188 ± 0,001	0,022 ± 10 ⁻³	0,05 ± 0,01	Ce ³⁺ _{0,915} Ce ⁴⁺ _{0,042} Ca ²⁺ _{0,042} PO ₄

tableau IV-2 : Détermination du rapport Ce^{4+}/Ce^{3+} dans la monazite par DRX

La figure IV-20 présente l'évolution du rayon moyen cationique en fonction de la quantité totale de cérium introduite dans le mélange réactionnel. Les droites en trait continu représentent l'évolution théorique de ce rayon moyen dans le cas où l'insertion du cérium sous sa forme tétravalente est totale (losanges rouges) ou nulle (carrés bleus). Les résultats expérimentaux (droite en pointillés) se situent entre les deux droites, mais sont néanmoins plus proches de la droite représentative de $La_{(1-x)}Ce^{3+}_xPO_4$.

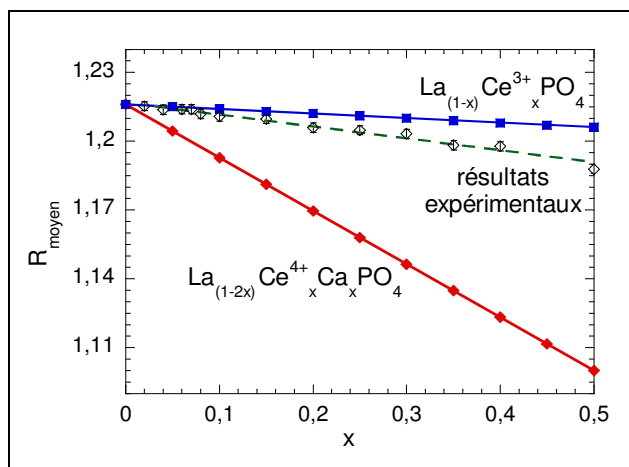


figure IV-20 : Evolution du rayon moyen cationique de la phase monazite en fonction x

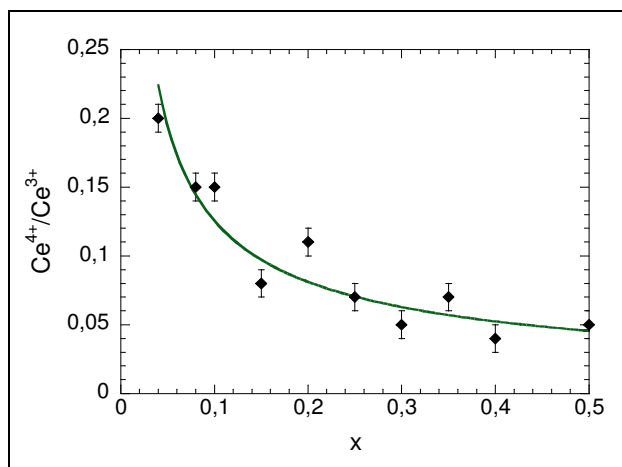


figure IV-21 : Evolution du rapport Ce^{4+}/Ce^{3+} dans la phase monazite en fonction de x

La figure IV-21 présente l'évolution du rapport Ce^{4+}/Ce^{3+} en fonction de x. La valeur du rapport Ce^{4+}/Ce^{3+} évolue de 0,2 à 0,05 lorsque x passe de 0,04 à 0,5.

Tous ces résultats rendent compte de la présence de Ce^{4+} dans la phase monazite. Cependant, la proportion de cérium tétravalent est faible puisque la valeur maximum du rapport Ce^{4+}/Ce^{3+} ne dépasse pas 0,2. Cette valeur, bien inférieure à celle estimée à partir des équations basées sur des critères stériques établis par Podor (environ 6) (Podor et Cuney 1997) peut s'expliquer par le caractère très oxydant du cérium IV. On remarque également que la valeur de ce rapport diminue quand x augmente, c'est à dire quand la quantité de cérium initialement introduite augmente. Cela semble signifier que l'incorporation du cérium IV dans la monazite est plus importante dans une matrice $LaPO_4$ ($x = 0$) que dans une matrice $CePO_4$ ($x = 0,5$).

IV.2.2.2. Détermination du rapport Ce^{4+}/Ce^{3+} par microanalyse par sonde électronique

IV.2.2.2.1. Principe

Le calcul se base sur le principe de l'électronneutralité avec comme hypothèse que l'incorporation du cérium IV dans la monazite est entièrement compensée par l'incorporation simultanée d'une quantité équivalente de calcium. Ainsi, la quantité de cérium IV dans la monazite est déduite de la quantité de calcium mesurée par microanalyse par sonde électronique (MASE).

Soient (Ce) la quantité de cérium total et (Ca) la quantité de calcium mesurées par MASE :

$$Ce^{4+} = (Ca) \quad \text{Eq. IV.18}$$

$$Ce^{3+} = (Ce) - (Ca) \quad \text{Eq. IV.19}$$

$$\frac{Ce^{4+}}{Ce^{3+}} = \frac{(Ca)}{(Ce) - (Ca)} \quad \text{Eq. IV.20}$$

IV.2.2.2.2. Résultats

Le tableau IV-3 présente les résultats des mesures quantitatives de calcium et de cérium dans la phase monazite obtenus par MASE, dont sont déduits le rapport Ce^{4+}/Ce^{3+} et la formule structurale de la phase monazite.

x	(Ca)	(Ce)	Ce^{4+}/Ce^{3+}	y	formule
0,04	0,018	0,035	1	0,020	$La_{0,938 \pm 0,009} Ce^{3+}_{0,020 \pm 0,010} Ce^{4+}_{0,021 \pm 0,010} Ca^{2+}_{0,021 \pm 0,010} PO_4$
0,06	0,018	0,045	0,65	0,024	$La_{0,913 \pm 0,013} Ce^{3+}_{0,038 \pm 0,015} Ce^{4+}_{0,025 \pm 0,015} Ca^{2+}_{0,025 \pm 0,015} PO_4$
0,08	0,018	0,086	0,280	0,017	$La_{0,897 \pm 0,004} Ce^{3+}_{0,068 \pm 0,005} Ce^{4+}_{0,018 \pm 0,004} Ca^{2+}_{0,018 \pm 0,004} PO_4$
0,10	0,019	0,091	0,270	0,021	$La_{0,869 \pm 0,005} Ce^{3+}_{0,086 \pm 0,006} Ce^{4+}_{0,023 \pm 0,006} Ca^{2+}_{0,023 \pm 0,006} PO_4$
0,20	0,027	0,247	0,120	0,022	$La_{0,730 \pm 0,005} Ce^{3+}_{0,217 \pm 0,008} Ce^{4+}_{0,027 \pm 0,007} Ca^{2+}_{0,027 \pm 0,007} PO_4$
0,30	0,040	0,416	0,120	0,029	$La_{0,549 \pm 0,005} Ce^{3+}_{0,372 \pm 0,012} Ce^{4+}_{0,040 \pm 0,009} Ca^{2+}_{0,040 \pm 0,009} PO_4$
0,40	0,040	0,812	0,056	0,020	$La_{0,323 \pm 0,002} Ce^{3+}_{0,614 \pm 0,011} Ce^{4+}_{0,032 \pm 0,007} Ca^{2+}_{0,032 \pm 0,007} PO_4$
0,50	0,050	0,951	0,056	0,026	$Ce^{3+}_{0,9 \pm 0,014} Ce^{4+}_{0,05 \pm 0,008} Ca^{2+}_{0,05 \pm 0,008} PO_4$

tableau IV-3 : Résultats des analyses par microanalyse par sonde électronique de la phase monazite

La figure IV-22 montre l'évolution du rapport Ce^{4+}/Ce^{3+} déterminé par microanalyse par sonde électronique en fonction de la quantité d'oxyde de cérium x initialement introduit dans le mélange réactionnel.

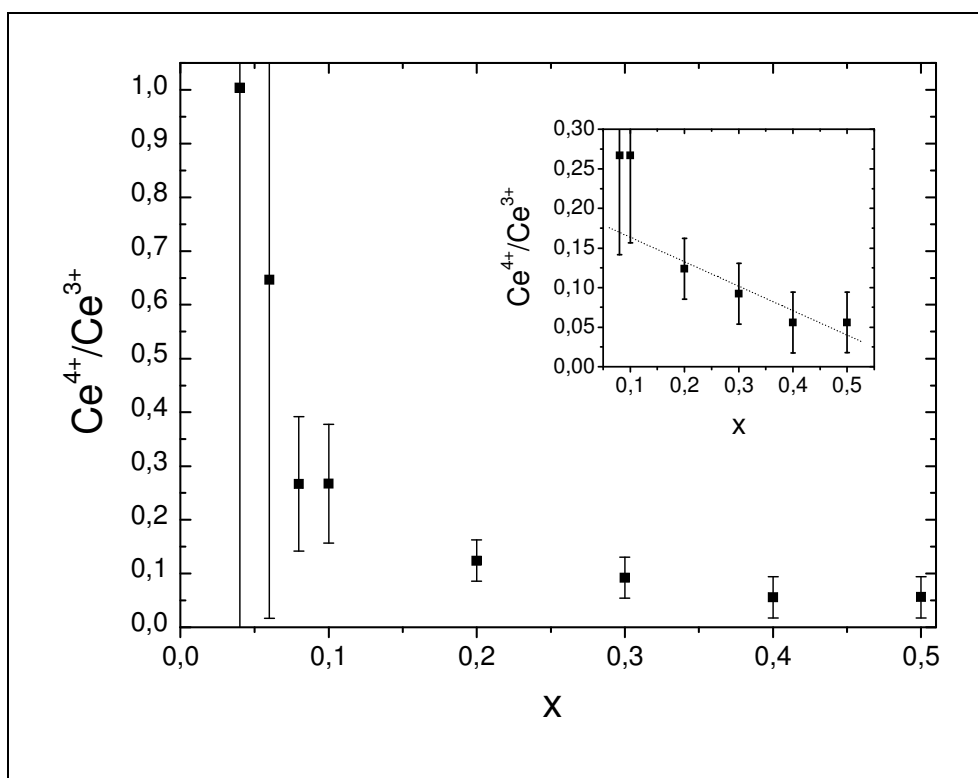


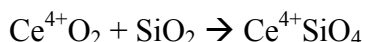
figure IV-22 : Evolution du rapport Ce^{4+}/Ce^{3+} déterminé par microanalyse par sonde électronique en fonction de x

L'analyse MASE n'est pas suffisamment précise pour les faibles valeurs de x ($x < 0,1$). Au delà de cette valeur, les résultats sont très proches de ceux obtenus par DRX et présentent la même décroissance lorsque x augmente. Le fait que les deux méthodes employées pour la détermination du rapport Ce^{3+}/Ce^{4+} donnent des résultats très proches et présentent des évolutions similaires apporte du crédit à ces deux méthodes et valident les hypothèses établies *a priori*.

IV.2.3. Essais d'incorporation de Ce^{4+} dans la structure monazite par compensation par SiO_4^{4-}

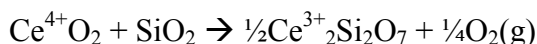
Les études des minéraux naturels ont mis en évidence que deux mécanismes de compensation de charge pouvaient exister permettant l'insertion de cations tétravalents sur le site cationique trivalent de la monazite (cf § II.4). Le premier consiste à incorporer une quantité équivalente d'un cation divalent (Ca^{2+}). Le deuxième, moins répandu, consiste en une substitution d'un groupe anionique PO_4^{3-} par un groupement SiO_4^{4-} .

Dans le cas du cérium tétravalent, le composé $Ce^{4+}SiO_4$ a pu être synthétisé par voie hydrothermale à 180°C et caractérisé récemment (Skakle *et al.* 2000). Ce composé cristallise dans la structure xenotime. Cependant, sa stabilité thermique n'a pas été étudiée. Les résultats présentés dans ce paragraphe traitent des essais de synthèse de ce composé par voie solide à haute température. Les essais consistent à calciner sous air un mélange d'oxyde de cérium et de silice. La réaction attendue est la suivante :



Eq. IV.21

La réaction entre les deux oxydes ne se produisant pas avant 1700°C (figure IV-23), aucune analyse thermique n'a pu être réalisée, l'appareillage disponible ne permettant pas d'atteindre de telles températures. Cependant, l'analyse par diffraction des rayons X réalisée sur les produits obtenus par calcination du mélange $\text{CeO}_2 - \text{SiO}_2$ à 1600°C et 1700°C montre qu'une réaction se produit dans cet intervalle de températures entre les deux oxydes, aboutissant à la formation de $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ accompagnée d'une réduction du cérium selon la relation suivante :



Eq. IV.22

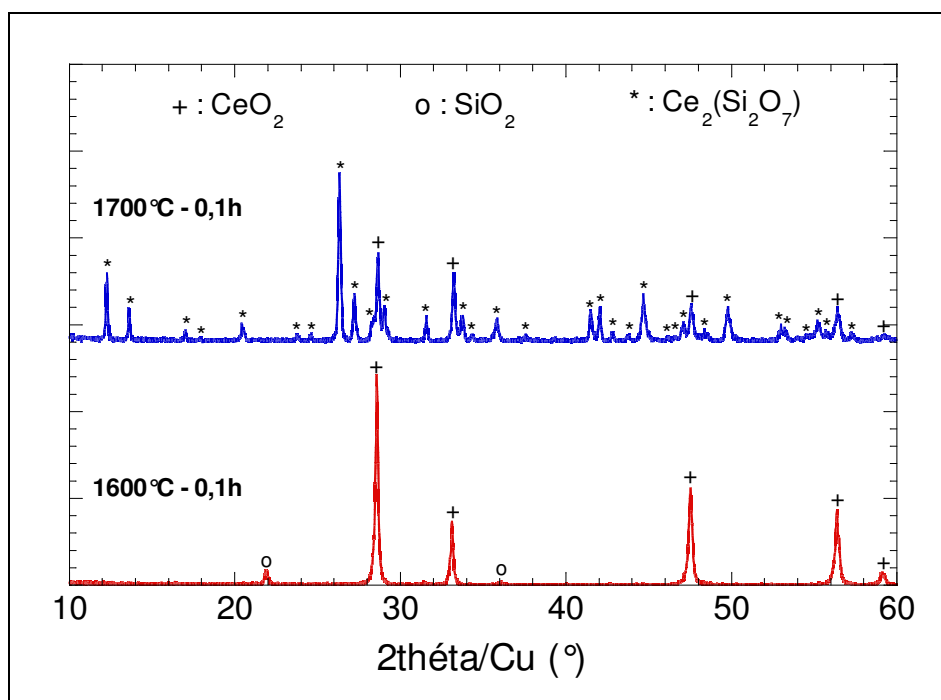


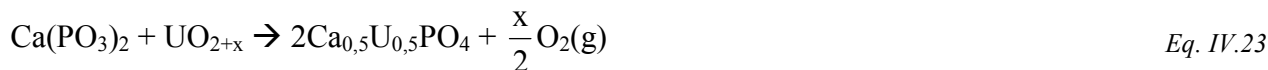
figure IV-23 : Diagrammes de diffraction des rayons X du produit obtenu après calcination sous air à 1600°C et 1700°C d'un mélange $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$

L'incorporation de cérium dans la structure monazite par compensation par SiO_4^{4-} n'apparaît donc pas comme une solution envisageable. Il est probable que le produit CeSiO_4 synthétisé par Skakle par voie hydrothermale à 180°C se décompose à des températures plus élevées, par analogie au comportement thermique du composé USiO_4 qui se décompose dès 400°C sous air à pression atmosphérique en UO_2 et SiO_2 (Hoekstra et Fuchs 1956).

IV.3. Incorporation de U^{4+}

IV.3.1. Protocole de synthèse

L'incorporation de U^{4+} dans la monazite a été testée par calcination d'oxyde d'uranium tétravalent et de métaphosphate de calcium. La réaction attendue est décrite par l'équation bilan suivante :



L'oxyde d'uranium n'est en réalité pas parfaitement stoechiométrique. Les poudres contiennent toujours une quantité d'uranium hexavalent qui dépend de la durée et des conditions de stockage. La formule chimique de la poudre d'oxyde d'uranium est alors $[\text{U}^{4+}_{1-x}\text{U}^{6+}_x]\text{O}_{2+x}$. Dans notre cas, la valeur de x vaut 0,15.

La protocole de synthèse est inspiré des travaux de Terra (Terra 2005). Les réactifs sont mélangés pendant 1 heure au turbula, broyé dans un vibro-broyeur pendant 5 minutes à 20% de la vitesse maximum puis calcinés pendant 12h à 1200°C sous atmosphère neutre (N_2).

IV.3.2. Caractérisation des poudres synthétisées

L'analyse thermique du mélange $\text{UO}_{2,15}\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$, dont le résultat est présenté figure IV-24, a été réalisée sous balayage d'argon 6.0 après purge sous vide du four, afin d'ôter toute trace d'oxygène.

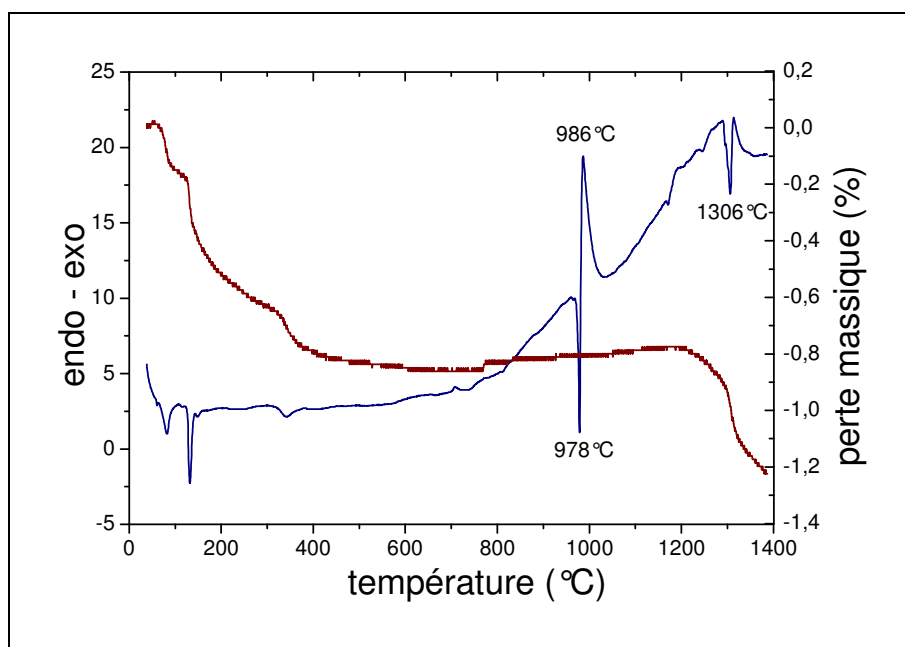


figure IV-24 : Courbes d'ATD/TG sous air d'un mélange $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 + \text{UO}_2$

On retrouve une courbe d'ATD similaire à celle du mélange $\text{CeO}_2 + \text{CaO} + 2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (figure IV-1). La fusion de $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ se produit à 978°C suivie immédiatement par la précipitation de la phase monazite à 986°C. Au delà de 1200°C, on observe en ATD/TG un pic endothermique associé à une perte de masse de 0,46%. La perte de masse est très rapide à 1300°C puis beaucoup plus lente pour des températures supérieures.

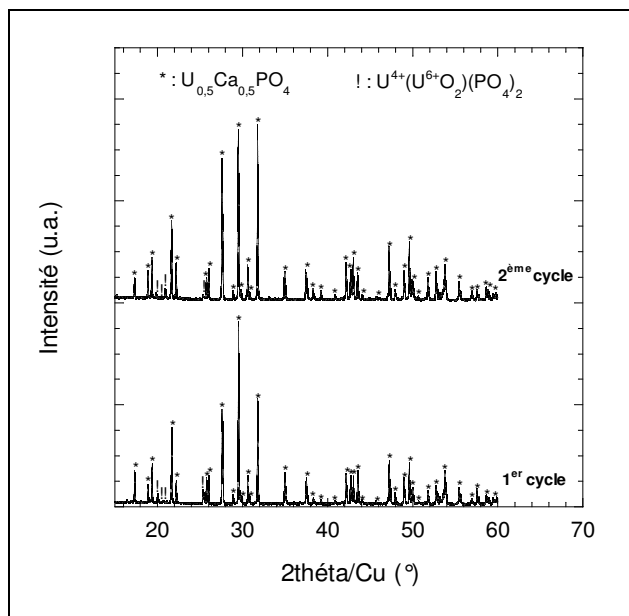


figure IV-25 : Diagramme de diffraction des rayons X du produit obtenu après 1 et 2 calcinations à 1200°C sous air d'un mélange $UO_{2,15}+Ca(PO_3)_2$

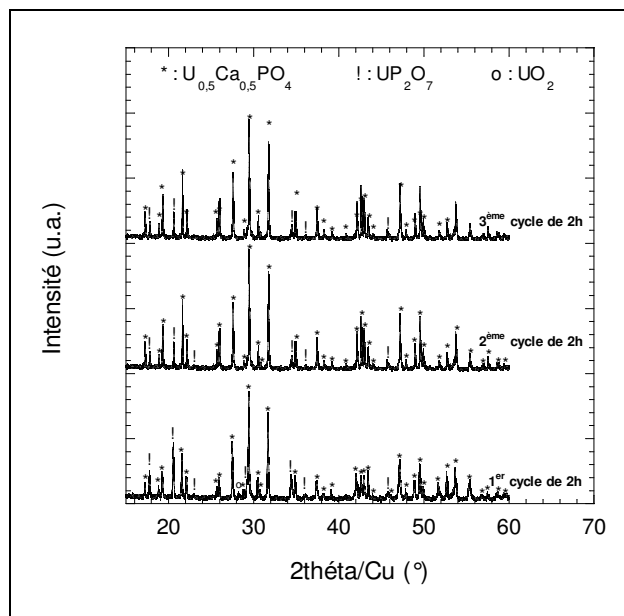


figure IV-26 : Diagramme de diffraction des rayons X du produit obtenu en fonction du nombre de calcinations à 1400°C sous air d'un mélange $UO_{2,15}+Ca(PO_3)_2$

Les résultats des analyses par diffraction des rayons X après calcination des réactifs à 1200°C pendant 12h (figure IV-25) montrent que le produit est essentiellement composé de la phase monazite $U_{0,5}Ca_{0,5}PO_4$, ce que confirment les résultats des affinements des paramètres de maille présentés tableau IV-4. On note également la présence d'une phase secondaire identifiée comme étant un phosphate mixte d'uranium et d'uranyle $U^{4+}(U^{6+}O_2)(PO_4)_2$, phase toujours présente après un deuxième cycle de calcination – broyage. Dans cette phase secondaire, l'uranium se trouve à la fois à l'état de valence IV et VI.

	1200°C – 12h		1400°C – 2h			Référence (Podor et al. 1995)
	1 ^{er} cycle	2 ^{ème} cycle	1 ^{er} cycle	2 ^{ème} cycle	3 ^{ème} cycle	
a (nm)	0,6664	0,6654	0,6650	0,6650	0,6661	0,6663
b (nm)	0,6854	0,6854	0,6852	0,6855	0,6849	0,6848
c (nm)	0,6371	0,6370	0,6370	0,6370	0,6371	0,6360
β (°)	104,029	104,032	104,028	104,035	104,057	104,046
V×10³ (nm³)	282,32	281,84	281,60	281,71	281,95	281,53
d (g.cm⁻³)	5,506	5,515	5,520	5,518	5,513	5,521

tableau IV-4 : Paramètres de maille de $U^{4+}_{0,5}Ca^{2+}_{0,5}PO_4$ synthétisé par voie solide sous argon en fonction de la température et du temps de calcination

Après une calcination à 1400°C, plus aucune trace d'uranium hexavalent n'est détectée par diffraction des rayons X. Le phénomène thermique caractérisé par un pic endothermique à 1306°C ainsi que par une perte de masse peut donc être associé à la réduction de l'uranium hexavalent en uranium tétravalent. Cependant, l'uranium tétravalent n'intègre pas la structure monazite déjà formée à 1200°C, même après un troisième cycle de calcination et forme un pyrophosphate $U^{4+}P_2O_7$ et un oxyde $U^{4+}O_2$.

L'absence de gain de masse jusqu'à 1200°C laisse penser que le phosphate mixte d'uranium et d'uranyle se forme à partir de l'uranium VI présent dans l'oxyde d'uranium de départ. La surstoechiométrie en oxygène de l'oxyde d'uranium de départ vaut 0,15. Dans ces conditions, la perte massique due au départ d'oxygène consécutivement à la réduction de l'uranium hexavalent en uranium tétravalent vaut 0,51%. Cette valeur est cohérente avec la perte massique observée (0,46%) et confirme l'hypothèse d'une phase secondaire formée à partir de l'uranium hexavalent initialement présent dans l'oxyde de départ.



Eq. IV.24

Pour éviter la formation de la phase secondaire, des essais de synthèse ont été réalisés à partir d'une poudre d'oxyde d'uranium régénéré. Le traitement de régénération des poudres d'oxydes d'uranium, qui a pour objectif d'homogénéiser le rapport O/U à une valeur proche de 2,00, se déroule en trois étapes :

- une oxydation sous air à 400°C pendant 4 heures, entraînant la formation d' U_3O_8 associée à une augmentation de la surface spécifique, donc de la réactivité de la poudre, par fissuration des grains induite par le changement de structure cristallographique,
- une réduction sous hydrogène pendant 4 heures à 500°C, entraînant la formation de $UO_{2,00}$,
- à ce niveau du traitement, la poudre est beaucoup trop sensible à l'oxygène. Une ouverture du four entraînerait alors une oxydation très rapide de l'uranium. Une oxydation ménagée jusqu'à formation de $UO_{2,03}$ au minimum est nécessaire pour stabiliser la poudre dans les conditions de manipulation sous air. Cette oxydation ménagée se fait, après refroidissement complet et purge sous vide du four, par balayage à faible débit ($0,5 \text{ l.h}^{-1}$) d'un courant d'azote pendant 24 heures. Ce sont les traces d'oxygène présentes dans l'azote qui sont responsables de la légère oxydation de la poudre d'oxyde d'uranium.

Une mesure du rapport O/U de la poudre ainsi régénérée révèle une valeur proche de 2,07. Cette valeur n'est pas la valeur minimum que l'on puisse avoir, mais elle est néanmoins bien inférieure à celle de la poudre de départ ($UO_{2,15}$).

L'analyse thermique correspondant à la réaction de l'équation Eq. IV.23 réalisée à partir de la poudre d'oxyde d'uranium régénéré est présentée figure IV-27.

On retrouve sur la courbe ATD/TG les mêmes phénomènes thermiques que sur les courbes obtenues à partir de la poudre $UO_{2,15}$. Les températures des pics en ATD sont les mêmes. En revanche, la perte massique à 1300°C est plus faible dans le cas de la poudre régénérée (0,22% contre 0,46%). La perte massique théorique correspondant à la réduction de l'uranium hexavalent de la poudre régénérée vaut 0,25%. Cette valeur, très proche de la valeur observée, confirme l'hypothèse que la phase secondaire $U^{4+}(U^{6+}O_2)(PO_4)_2$ observée à 1200°C se forme à partir de l'uranium hexavalent présent dans la poudre d'oxyde de départ.

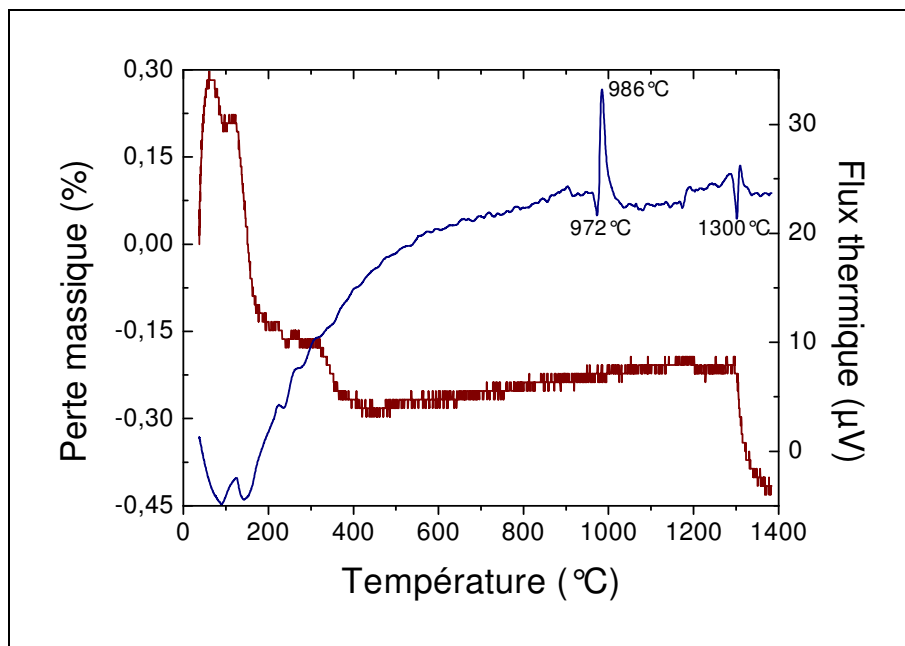


figure IV-27 : Courbes d'ATD/TG sous Ar 6.0 d'un mélange $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 + \text{UO}_2$ régénéré

Les analyses par diffraction des rayons X réalisées sur des mélanges calcinés à 1200°C, 1250°C et 1400°C (figure IV-28 et figure IV-29) donnent des résultats très similaires à ceux obtenus à partir de la poudre $\text{UO}_{2,15}$. On note cependant que l'intensité des raies des phases secondaires est plus faible dans le cas des poudres élaborées à partir de la poudre d'oxyde d'uranium régénéré.

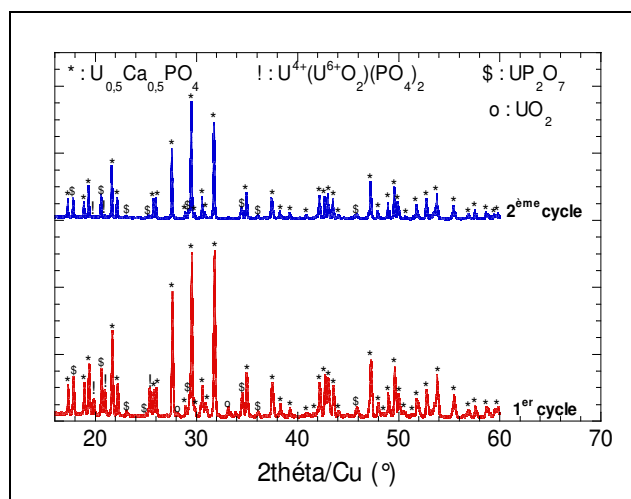


figure IV-28 : Effet du nombre de cycle de calcination à 1200°C sur le produit obtenu à partir d'un mélange $\text{UO}_{2,07} + \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$

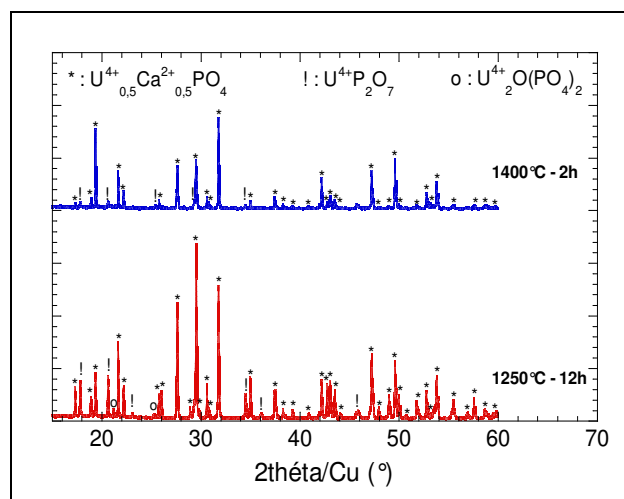


figure IV-29 : Effet de la température de calcination sur le produit obtenu à partir d'un mélange $\text{UO}_{2,07} + \text{Ca}(\text{PO}_3)_2$

Les paramètres de maille de la phase monazite sont identiques quel que soit le cycle thermique et sont très proches des paramètres de maille de la phase $\text{U}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{PO}_4$ donnés par Podor.

	1200°C – 12h		1250°C – 12h	1400°C – 2h	Référence (Podor et al. 1995)
	1 ^{er} cycle	2 ^{ème} cycle			
a (nm)	0,6664	0,6665	0,6664	0,6662	0,6663
b (nm)	0,6852	0,6853	0,6852	0,6853	0,6848
c (nm)	0,6368	0,6370	0,6370	0,6364	0,6360
β (°)	104,033	104,033	104,041	103,99	104,046
V×10³ (nm³)	282,10	282,27	282,17	281,93	281,53
d (g.cm⁻³)	5,510	5,507	5,509	5,513	5,521

tableau IV-5 : Paramètres de maille des phases monazite élaborées à partir de poudres d'oxyde d'uranium régénéré

Les analyses par diffraction des rayons X à 1250°C révèlent la présence d'un autre phosphate d'uranium tétravalent transitoire de formule chimique $U^{4+}_2O(PO_4)_2$ qui pourrait être le produit de décomposition de $U^{4+}(U^{6+}O_2)(PO_4)_2$ selon la réaction suivante :



Ce phosphate se décomposerait alors ensuite selon la réaction suivante :



Cette réaction est cependant contradictoire avec l'équation de formation de $U^{4+}_2O(PO_4)_2$ proposée par Podor (Podor *et al.* 2003) :

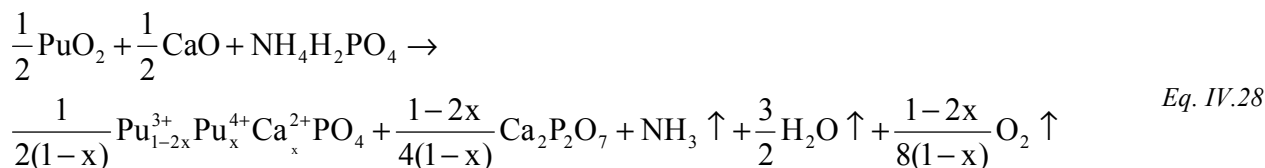


Si dans la littérature beaucoup d'informations existent sur la structure et la synthèse des différents phosphates d'uranium (Bénard *et al.* 1994, Cabeza *et al.* 1996, Brandel et Dacheux 2004, 2004), peu de données sont en revanche disponibles concernant leur comportement thermique. Malheureusement, nos expériences ne sont pas suffisantes pour pouvoir conclure sur les phénomènes se produisant pendant la synthèse par voie solide de monazite contenant de l'uranium tétravalent. Il faudrait pour cela pouvoir étudier séparément le comportement thermique des différentes phases observées, comme cela a pu être réalisé dans le cas du cérium. Néanmoins, il semble indispensable de devoir utiliser un précurseur d'uranium ne contenant pas de U^{6+} pour obtenir le composé $U^{4+}_{0,5}Ca^{2+}_{0,5}PO_4$ exempt de phase secondaire.

IV.4. Incorporation de Pu^{4+}

IV.4.1. Protocole de synthèse

L'incorporation de Pu^{4+} dans la structure monazite a été testée par voie solide avec le calcium comme compensateur de charge. L'objectif est d'observer le comportement redox du plutonium lors de la synthèse de la monazite et de déterminer l'incorporation maximum de la forme tétravalente en fonction de l'atmosphère. La réaction attendue est la suivante :



avec $x=0,5$ dans le cas où le plutonium est entièrement sous sa forme tétravalente.

Le protocole de synthèse est le même que celui utilisé dans le cas de la synthèse de PuPO_4 et AmPO_4 (cf § III.3.2.2 p47). Deux essais ont été réalisés : le premier sous atmosphère oxydante (air reconstitué) et le second sous atmosphère neutre (argon).

IV.4.2. Caractérisation des poudres synthétisées

Les analyses par diffraction des rayons X du produit obtenu par calcination du mélange PuO_2 - CaO - $2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ à 1400°C sous air et sous argon sont présentées respectivement figure IV-30 et figure IV-31.

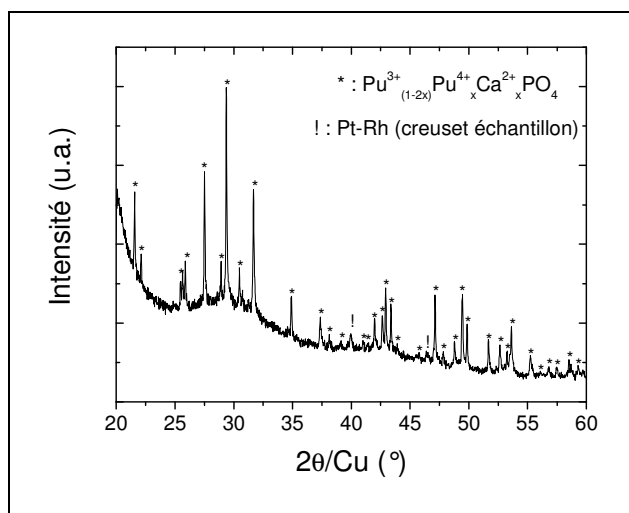


figure IV-30 : Diffractogramme X du produit obtenu par calcination à 1400°C pendant 2h sous air d'un mélange PuO_2 - CaO - $2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

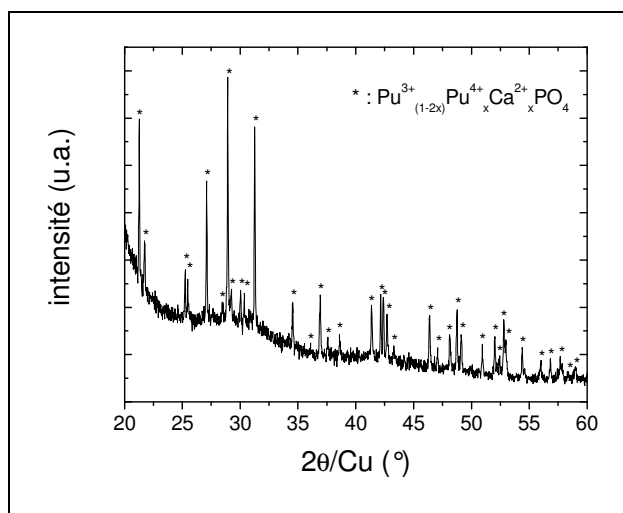


figure IV-31 : Diffractogramme X du produit obtenu par calcination à 1400°C pendant 2h sous argon d'un mélange PuO_2 - CaO - $2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Seules les raies caractéristiques de la structure monazite sont observées. Cependant, le faible rapport signal sur bruit interdit toute conclusion quant à la pureté des poudres synthétisées.

	$\text{Pu}_{1-2x}^{3+}\text{Pu}_x^{4+}\text{Ca}_x^{2+}\text{PO}_4$ synthétisé sous air	$\text{Pu}_{1-2x}^{3+}\text{Pu}_x^{4+}\text{Ca}_x^{2+}\text{PO}_4$ synthétisé sous argon	$\text{Pu}^{3+}\text{PO}_4$ (JCPDS n°43-1096)
a (nm)	0,667	0,674	0,673
b (nm)	0,687	0,695	0,695
c (nm)	0,636	0,643	0,642
β (°)	103,99	103,75	103,80
V×10³ (nm³)	282,79	292,57	293,72
d (g.cm⁻³)	dépend de x	dépend de x	7,666

tableau IV-6 : Paramètres de maille de $\text{Pu}_{1-2x}^{3+}\text{Pu}_x^{4+}\text{Ca}_x^{2+}\text{PO}_4$ synthétisé par voie solide sous air et sous argon

Les paramètres de maille de la poudre élaborée sous air sont inférieurs à ceux de $\text{Pu}^{3+}\text{PO}_4$ (tableau IV-6), ce qui est en accord avec une incorporation de Pu^{4+} dans la structure monazite en substitution du Pu^{3+} . Les paramètres de maille de la poudre synthétisée sous argon en sont en revanche très proches. Il semblerait que du plutonium tétravalent soit incorporé dans la structure monazite sous air, mais pas ou peu sous argon.

IV.4.3. Détermination de la quantité de Pu^{4+} incorporée dans la structure monazite

La connaissance des paramètres de maille des poudres synthétisées peut permettre de déterminer la quantité de plutonium tétravalent dans la structure monazite. Il faut pour cela connaître la relation entre les paramètres de maille et la quantité de Pu^{4+} (x) dans $\text{Pu}^{3+}_{1-2x}\text{Pu}^{4+}_x\text{Ca}^{2+}_x\text{PO}_4$.

Les travaux sur les solutions solides $\text{La}^{3+}_{1-2x}\text{Th}^{4+}_x\text{Ca}^{2+}_x\text{PO}_4$ et $\text{La}^{3+}_{1-2x}\text{U}^{4+}_x\text{Ca}^{2+}_x\text{PO}_4$ menés par Terra ont montré que les paramètres de maille varient linéairement en fonction de x (Terra 2005). Si l'on considère que cette évolution est également linéaire dans le cas de la solution solide $\text{Pu}^{3+}_{1-2x}\text{Pu}^{4+}_x\text{Ca}^{2+}_x\text{PO}_4$, il suffit alors de deux compositions connues pour établir la loi de variation des paramètres de maille selon x. $\text{Pu}^{3+}\text{PO}_4$ (x=0) en est une. Il est nécessaire de connaître les paramètres de maille de $\text{Pu}^{4+}_{0,5}\text{Ca}^{2+}_{0,5}\text{PO}_4$ (x=0,5). Ceux-ci peuvent être déduits de la régression linéaire obtenue à partir des paramètres des deux compositions de la solution solide $\text{Np}^{4+}_{0,5-y}\text{Pu}^{4+}_y\text{Ca}^{2+}_{0,5}\text{PO}_4$ déterminés par Tabuteau et présentés dans le tableau IV-7 (Tabuteau et al. 1988). En effet, l'évolution des paramètres de maille est également linéaire lors de la substitution d'un actinide tétravalent par un autre (Terra 2005).

	$\text{Np}^{4+}_{0,5}\text{Ca}^{2+}_{0,5}\text{PO}_4$ (y = 0)	$\text{Np}^{4+}_{0,35}\text{Pu}^{4+}_{0,15}\text{Ca}^{2+}_{0,5}\text{PO}_4$ (y = 0,15)
a (nm)	0,6666	0,6649
b (nm)	0,6854	0,6840
c (nm)	0,6370	0,6351
β (°)	104,11	104,14
$V \times 10^3$ (nm³)	282,26	280,09
d (g.cm⁻³)	5,519	5,545

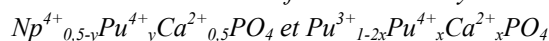
tableau IV-7 : Paramètres de maille de deux compositions de la solution solide $\text{Np}^{4+}_{0,5-y}\text{Pu}^{4+}_y\text{Ca}^{2+}_{0,5}\text{PO}_4$

Les évolutions des paramètres de maille en fonction de x et de y des phases monazite $\text{Np}^{4+}_{0,5-y}\text{Pu}^{4+}_y\text{Ca}^{2+}_{0,5}\text{PO}_4$ et $\text{Pu}^{3+}_{1-2x}\text{Pu}^{4+}_x\text{Ca}^{2+}_x\text{PO}_4$ sont présentées figure IV-32 et figure IV-33.

Les paramètres des régressions linéaires issues des points des figures suivantes sont donnés dans le tableau IV-8.

	a (nm)	b (nm)	c (nm)
$\text{Np}^{4+}_{0,5-y}\text{Pu}^{4+}_y\text{Ca}^{2+}_{0,5}\text{PO}_4$	a = 0,6666-0,011319y	b = 0,6854-0,0093406y	c = 0,637-0,01266y
$\text{Pu}^{4+}_{0,5}\text{Ca}^{2+}_{0,5}\text{PO}_4$	0,661	0,681	0,631
$\text{Pu}^{3+}_{1-2x}\text{Pu}^{4+}_x\text{Ca}^{2+}_x\text{PO}_4$	a = 0,675-0,028119x	b = 0,697-0,032537x	c = 0,643-0,024662x

tableau IV-8 : Paramètres de maille en fonction de x et y des solutions solides



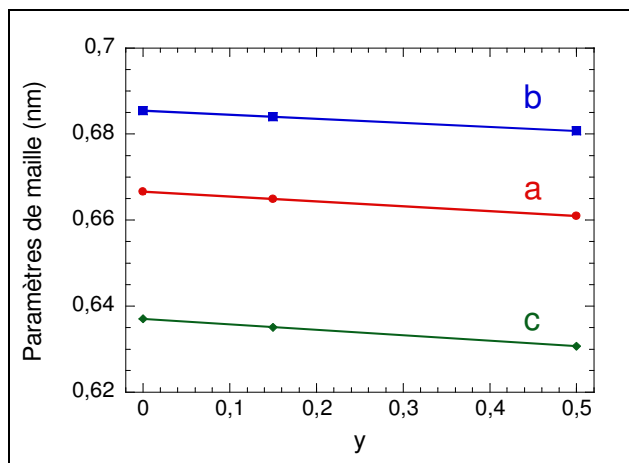


figure IV-32 : Variation des paramètres de maille en fonction de y de la solution solide

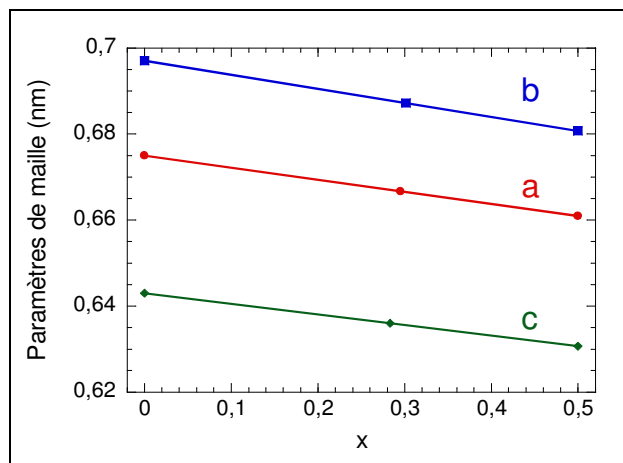
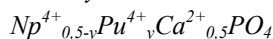
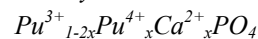


figure IV-33 : Variation des paramètres de maille en fonction de x de la solution solide



Ainsi, connaissant les paramètres de maille des phases $Pu^{3+}_{1-2x}Pu^{4+}_xCa^{2+}_xPO_4$, il est possible d'estimer la quantité de plutonium tétravalent incorporée dans la structure monazite. La valeur de x vaut 0,3 pour la poudre synthétisée sous air et est nulle pour la poudre élaborée sous argon. L'incertitude sur la valeur de x, estimée à partir de la dispersion des résultats obtenus à partir des paramètres de maille a, b et c vaut 0,02, soit moins de 10%. Cependant, la valeur de x est surtout dépendante de la précision sur la détermination par extrapolation des paramètres de maille de $Pu^{4+}_{0,5}Ca^{2+}_{0,5}PO_4$. Il serait intéressant d'analyser les poudres $Pu^{3+}_{1-2x}Pu^{4+}_xCa^{2+}_xPO_4$ par XANES pour déterminer précisément le rapport Pu^{4+}/Pu^{3+} .

Le calcium non intégré dans la structure monazite, du fait de la réduction du plutonium, doit vraisemblablement former une phase secondaire. D'après les résultats obtenus sur le cérium, cette phase doit être un phosphate de formule $Ca_2P_2O_7$. Cependant, cette phase n'a pas été détectée par diffraction des rayons X, le bruit de fond élevé masquant les raies de faible intensité.

La connaissance des paramètres de maille des monazites contenant du neptunium et du plutonium tétravalents a permis de calculer le rayon de ces deux éléments en coordinence IX. Les valeurs peuvent alors être comparées à celles obtenues par extrapolation des rayons du thorium et de l'uranium (cf § II.4.2).

Les relations mathématiques liant les paramètres de maille de la structure monazite en fonction du rayon moyen des éléments occupant le site cationique TR^{3+} sont connues et ont été présentées dans le paragraphe III.4.2. Ainsi, les rayons du neptunium et du plutonium tétravalents en coordinence IX s'écrivent :

$$R_{Np^{4+}}^{IX} \text{ ou } R_{Pu^{4+}}^{IX} = 2R_{moy}^{IX} - R_{Ca^{2+}}^{IX} \quad \text{Eq. IV.29}$$

Les résultats des calculs sont présentés dans le tableau IV-9. Le rayon ionique en coordinence IX est ainsi estimé à 1,06 Å pour Np^{4+} et 1,00 Å pour Pu^{4+} . Dans le cas du neptunium, cette valeur est légèrement plus élevée que celle déterminée par extrapolation à partir des rayons de Th^{4+} et U^{4+} ($R_{Np^{4+}}^{IX} = 1,03$ Å). En revanche, les rayons de Pu^{4+} sont très proches avec les deux méthodes ($R_{Pu^{4+}}^{IX} = 1,01$ Å).

		$\text{Np}^{4+}_{0,5}\text{Ca}^{2+}_{0,5}\text{PO}_4$	$\text{Pu}^{4+}_{0,5}\text{Ca}^{2+}_{0,5}\text{PO}_4$
Selon a	$R_{\text{moy}}^{\text{IX}}$	1,118 Å	1,086 Å
	$R_{\text{Np}^{4+}}^{\text{IX}}$ ou $R_{\text{Pu}^{4+}}^{\text{IX}}$	1,06 Å	0,99 Å
Selon b	$R_{\text{moy}}^{\text{IX}}$	1,110 Å	1,089 Å
	$R_{\text{Np}^{4+}}^{\text{IX}}$ ou $R_{\text{Pu}^{4+}}^{\text{IX}}$	1,04 Å	1,00 Å
Selon c	$R_{\text{moy}}^{\text{IX}}$	1,129 Å	1,089 Å
	$R_{\text{Np}^{4+}}^{\text{IX}}$ ou $R_{\text{Pu}^{4+}}^{\text{IX}}$	1,08 Å	1,00 Å

tableau IV-9 : Rayon ionique en coordinence IX du neptunium et du plutonium tétravalents calculé à partir des paramètres de maille des phases $\text{Np}^{4+}_{0,5}\text{Ca}^{2+}_{0,5}\text{PO}_4$ et $\text{Pu}^{4+}_{0,5}\text{Ca}^{2+}_{0,5}\text{PO}_4$

IV.5. Conclusion

Dans ce chapitre ont été présentés les résultats des essais d'incorporation par voie solide de cations tétravalents dans la structure monazite avec ajout de calcium comme mécanisme de compensation de charge. Les trois cations tétravalents testés ont été Ce^{4+} , U^{4+} et Pu^{4+} .

Dans le cas du cérium, les analyses ont montré qu'une grande partie se réduit au moment de la fusion de $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, phase transitoire formée à partir des précurseurs de calcium et de phosphore. Le produit obtenu après calcination sous air des réactifs est biphasé et est composé d'une phase à structure monazite et d'un pyrophosphate de calcium $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Des analyses poussées des poudres obtenues ont mis en évidence la présence de cérium tétravalent dans la phase monazite. La proportion de cérium tétravalent demeure néanmoins faible puisque le rapport $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ne dépasse pas 0,2.

Les synthèses à partir d'uranium ont permis d'aboutir à des poudres essentiellement composées de la phase $\text{U}^{4+}_{0,5}\text{Ca}^{2+}_{0,5}\text{PO}_4$. Des phases secondaires, identifiées comme étant des composés d'uranium tétravalent U^{4+}O_2 et $\text{U}^{4+}\text{P}_2\text{O}_7$ ont été cependant systématiquement observées, pour toutes les conditions de calcination testées. Ces phases apparaissent après décomposition d'un phosphate mixte d'uranium et d'uranyle $\text{U}^{4+}(\text{U}^{6+}\text{O}_2)(\text{PO}_4)_2$ formé à partir de l'uranium hexavalent initialement présent dans l'oxyde d'uranium de départ. La compréhension de l'ensemble des réactions intervenant lors de la calcination des réactifs n'est pas complète en raison du peu d'essais effectués et du peu d'information disponible dans la littérature concernant le comportement thermique des différentes phases observées.

Des essais d'incorporation du plutonium tétravalent dans la structure monazite ont également été réalisés. Il s'avère que le plutonium se réduit totalement lorsque la calcination est effectuée sous atmosphère neutre, aboutissant à la formation de $\text{Pu}^{3+}\text{PO}_4$. En revanche, sous air, une grande partie du plutonium intègre la structure monazite sous la forme tétravalente, la formulation du composé synthétisé étant $\text{Pu}^{3+}_{0,4}\text{Pu}^{4+}_{0,3}\text{Ca}^{2+}_{0,3}\text{PO}_4$.

Parmi les trois cations testés, aucun n'a pu être totalement incorporé sous sa forme tétravalente dans la structure monazite. Toutes les poudres synthétisées contiennent des quantités plus ou moins importantes de phases secondaires, rendant l'étude de leur comportement en frittage très délicate à réaliser.

Partie C - Elaboration de pièces en monazite

Chapitre V. Broyage des poudres

V.1. Introduction

Le broyage est une étape essentielle dans le processus de fabrication d'une pièce céramique puisque la finesse d'une poudre conditionne directement son aptitude au frittage. En effet, les vitesses (v) de densification d'une poudre lors de son frittage dépendent du rayon (r) selon des lois « puissance » du type :

$$v = \frac{k}{r^m} \quad \text{Eq. V.1}$$

où m dépend du mécanisme de densification et peut prendre théoriquement les valeurs 2, 3 ou 4. Ainsi, dans le cas d'un frittage par diffusion en volume ($m=3$), une poudre de taille de grains deux fois plus faible qu'une autre frittera 8 fois plus rapidement (Bernache-Assollant 1997). Dans le cas de la monazite CePO_4 , Hikichi a remarqué que des poudres synthétisées par voie liquide et dont la surface spécifique est de l'ordre de $70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ peuvent être frittées jusqu'à des densités pouvant atteindre 95% de la densité théorique dès 1150°C -3h alors que le même matériau synthétisé par voie solide à haute température et dont la surface spécifique ne dépasse pas $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ne se densifie pas, même après un traitement thermique à 1600°C pendant 5h (Hikichi et Ota 1996, Hikichi et al. 1997).

Il existe beaucoup de systèmes de broyage (Blazy et Jdid 1991), chacun faisant intervenir des phénomènes différents (broyage par impact, par abrasion, par cisaillement, par compression...(Blazy et al. 1992)). On peut citer par exemple :

- le broyage à boulets
- le broyage planétaire
- le broyage par attrition
- le broyage cryogénique
- le broyage à jet d'air

Le choix des appareils de broyage est dicté par les granulométries initiale et finale souhaitée, mais également par des contraintes liées à la pollution possible des poudres, au coût du broyage, à la quantité de poudre à broyer à chaque utilisation, aux propriétés physico-chimiques des poudres...

Le broyage par attrition est le système de broyage le plus utilisé en vue de l'obtention de poudres sub-microniques. Cependant, dans le cadre du broyage en boîtes à gants de matériaux hautement radioactifs, il est souhaitable, dans la mesure du possible, d'opérer en milieu sec, ce qui est possible mais contraignant par attrition (augmentation de la température, pollution importante...). De plus, dans le cas des études sur les matériaux de conditionnement contenant des actinides, la quantité de matière disponible n'est que de l'ordre

de quelques grammes pour chaque essai. Ces contraintes ont conduit à choisir le vibro-broyage comme système de broyage des poudres.

L'objectif des études présentées dans ce chapitre est de comparer le broyage par attrition et le vibro-broyage et ainsi de déterminer les conditions optimales d'utilisation de ce dernier. Une étude des effets de ces deux systèmes de broyage sur la microstructure des poudres a également été réalisée.

L'ensemble de l'étude du broyage a été effectué sur des poudres de monazite au lanthane LaPO_4 . Les poudres utilisées pour le broyage par attrition ont été synthétisées par voie liquide puis calcinées à 1400°C pendant 2 heures selon le protocole défini par Lucas (Lucas 2003, Lucas et al. 2004, Lucas et al. 2004). Les poudres utilisées pour le vibro-broyage ont quant à elles été synthétisées par voie solide selon le protocole défini Chapitre III. Le fait que le protocole de synthèse soit différent dans les deux cas implique quelques différences au niveau de la morphologie des poudres : si, pour les deux poudres, la surface spécifique est inférieure à $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, la poudre synthétisée par voie liquide, pour avoir subi une calcination à 1400°C pendant 10 heures (contre 2 fois 1350°C pendant 2 heures pour la poudre voie solide), est constituée d'amas plus gros et dont les grains sont nettement plus coalescés (figure V-1).

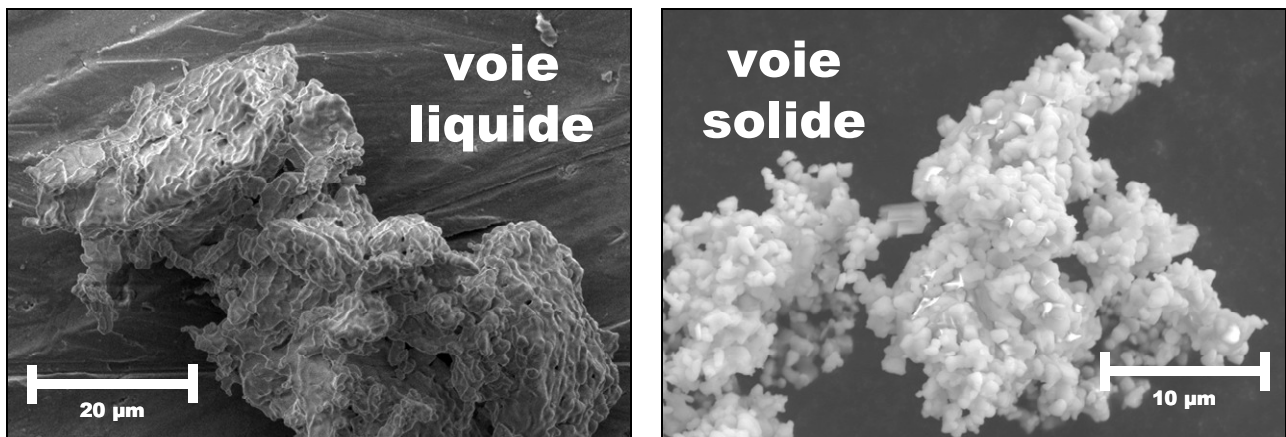


figure V-1 : Morphologie des amas constituant les poudres non broyées synthétisées par voie liquide et par voie solide

Il aurait été évidemment préférable de partir de poudres identiques pour comparer les deux méthodes de broyage. Cependant, la granulométrie des deux poudres étant dans les deux cas de l'ordre de quelques dizaines de micromètres et la forme des agglomérats n'étant pas extrêmement différente, nous supposons que les différences morphologiques des deux poudres ont une influence négligeable sur leur broyage.

V.2. Les techniques de broyage utilisées

V.2.1. Le broyage par attrition

L'attrition est un broyage à fort rendement énergétique mettant en jeu des phénomènes de cisaillement et d'usure par frottement (Herbst et Sepulveda 1978, Szegvari 1994). Pour une consommation d'énergie faible par rapport aux autres techniques de broyage, l'attrition permet d'obtenir assez facilement des poudres sub-microniques dont les particules présentent une morphologie plus équiaxe qu'avec les autres techniques (Rodriguez et al. 1997, Boch 2001).

La figure V-2 présente un exemple d'attriteur (Robin 2000). Il est constitué d'une jarre en téflon de 750 cm^3 de volume, remplie à environ 80% de la poudre à broyer mélangée à des billes de broyage. Les

billes sont généralement en zircone, alumine ou carbure de tungstène. On utilise classiquement un mélange 50/50 de billes de diamètre 1 mm et 2 mm. Le rapport entre la masse de billes et la masse de poudre à broyer (taux de charge) est en général proche de 10 pour 1. Le mélange est mis en rotation à l'aide d'une pale dont la vitesse de rotation peut aller de quelques dizaines à quelques milliers de tours par minute. Le broyage peut être effectué à sec ou bien en présence d'eau. La présence d'eau diminue l'efficacité du broyage mais permet d'évacuer plus facilement la chaleur créée par les frottements entre la poudre et les billes.

L'attrition nécessite l'emploi d'une grande quantité de poudre à l'échelle du laboratoire, typiquement de l'ordre de la centaine de grammes, pour les attriteurs les plus couramment rencontrés dont le volume de jarre de broyage est de 750 cm³.

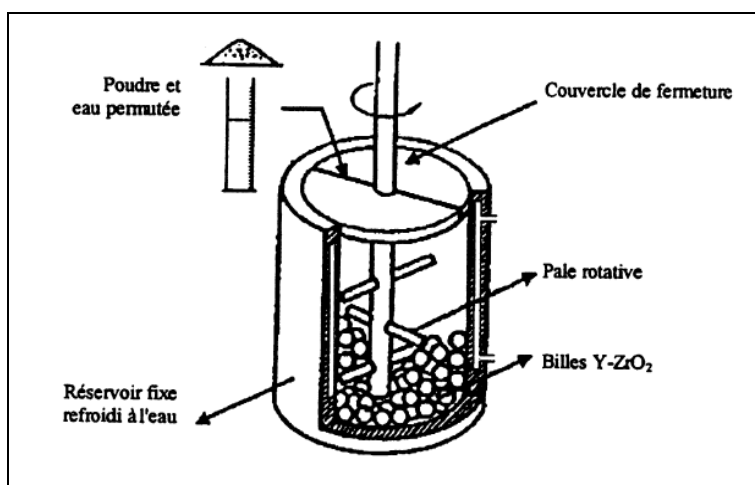


figure V-2 : Attriteur utilisé dans le cadre de cette étude, modèle Szegvari-Reeves, Union Process

Pour cette étude, la durée du broyage de la poudre de LaPO₄ est fixée à 4 heures avec une vitesse de rotation des pales de 450 tour.min⁻¹. La poudre et les billes sont ensuite extraites de la phase liquide par évaporation à l'étuve de la suspension et sont ensuite séparées par tamisage.

V.2.2. Le vibro-broyage

Cette technique de broyage consiste à appliquer un mouvement de va-et-vient à une jarre contenant la poudre à broyer et une ou plusieurs billes de broyage. Ce broyeur est présenté figure V-3.

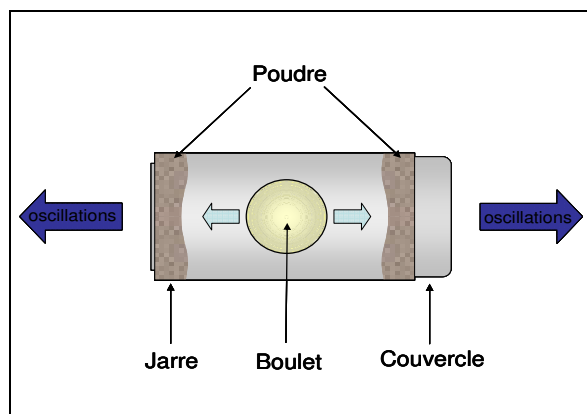
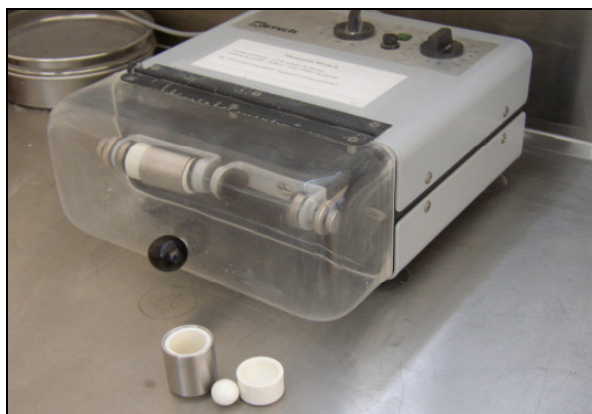


figure V-3 : Vibro-broyeur Retsch MM 2 utilisé dans le cadre de cette étude

Le broyage se fait ainsi par impact des billes sur la poudre. Dans la plupart des cas, l'intérieur de la jarre ainsi que les billes de broyage sont en zircone, en alumine ou en carbure de tungstène. Le volume des jarres peut varier de 1,5 mL à 25 mL. Le diamètre des billes varie de 5 mm à 20 mm. Il est possible d'en utiliser une ou plusieurs à la fois.

Mis à part le cas des poudres nucléaires pour lesquelles la quantité disponible est souvent limitée, cette technique est assez peu utilisée pour le broyage ultrafin. Elle est plus classiquement employée pour le concassage de matériaux dans le cadre de leur préparation avant analyse (broyage avant analyse par diffraction des rayons X par exemple) ou pour homogénéiser des mélanges de poudres (co-broyage). De fait, les conditions optimales d'utilisation du vibro-broyage pour l'obtention de poudres ultrafines sont très mal connues. L'étude présentée dans le paragraphe suivant a pour objet la recherche par la méthodologie des plans d'expériences des meilleures conditions d'utilisation du vibro-broyeur pour la préparation de poudres ultrafines de LaPO_4 .

V.3. Optimisation du vibro-broyage

V.3.1. Définition d'un plan d'expérience

En première approche, on peut considérer que le vibro-broyage à sec des poudres est dépendant de 4 paramètres :

- *la fréquence de broyage* : avec le vibro-broyeur Retsch MM 2 utilisé pour cette étude, il est possible de faire varier la fréquence des oscillations dans la gamme de fréquences 2,5 Hz – 30 Hz,
- *le type de billes de broyage* : le broyage peut être effectué en utilisant une bille en zircone de 20 mm de diamètre ou 2 billes de 12 mm de diamètre,
- *la quantité de poudre* : sachant que le volume des jarres utilisées est de 25 ml, la quantité maximum de poudre de LaPO_4 qui peut être introduite dans la jarre est de l'ordre de 8-10g,
- *le temps de broyage* : le vibro-broyage est assez « violent ». Il est par conséquent déconseillé de dépasser un temps de broyage d'une heure.

Dans toutes les expériences, le broyage est effectué à sec. Dans certains cas, et notamment lorsque la fréquence de broyage est élevée et/ou la quantité de matière faible, la poudre colle aux parois de la jarre, nécessitant de gratter avec une spatule afin de récupérer un maximum de matière. Une étude préliminaire aux essais du plan d'expériences a donc été réalisée afin d'observer l'influence du phénomène de collage sur la qualité du broyage. La surface spécifique a été mesurée pour des poudres broyées pendant 40 min, 2x20 min et 4x10 min, avec décollement de la poudre des parois de la jarre entre chaque cycle. Les paramètres « vitesse », « masse de poudre » et « bille » ont été arbitrairement fixés respectivement à 15 Hz, 6 g et 1 bille de 20 mm de diamètre.

Les résultats présentés figure V-4 montrent que le broyage est d'autant plus efficace que la poudre est régulièrement décollée des parois de la jarre (par cycle de 10 minutes). Cependant, récupérer la poudre nécessite beaucoup de temps et est difficile à mettre en œuvre en boîtes à gants. Ainsi le temps de broyage est défini en cycles de 20 minutes plutôt qu'en cycles de 10 minutes.

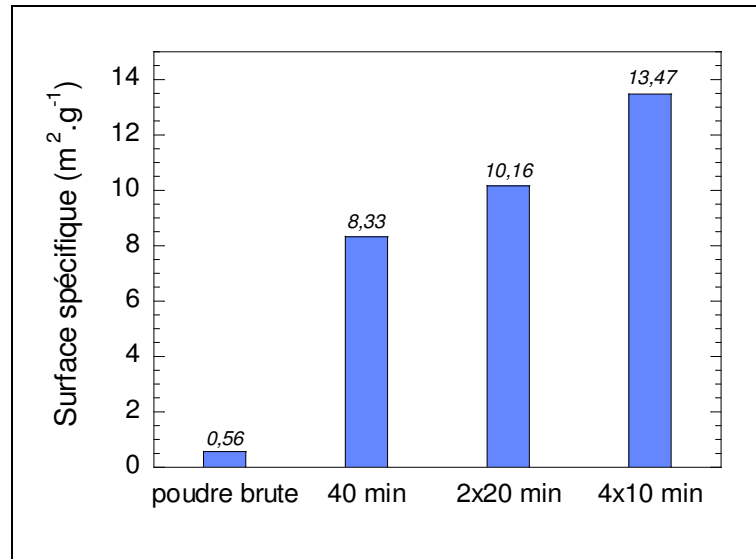


figure V-4 : Effet du fractionnement des temps de broyage sur la surface spécifique de la poudre

La matrice choisie pour le plan d'expérience est une matrice du type Retschaffner (Rechtschaffner 1967). Elle permet, pour le nombre minimum d'essais, la détermination des effets et des interactions de premier ordre (Droesbeke *et al.* 1997, Lewis *et al.* 1999). Pour un plan à 4 facteurs, le modèle s'écrit :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4 \quad \text{Eq. V.2}$$

où Y est la réponse, X_i les niveaux des facteurs et b_0 , b_i et b_{ij} le poids des divers effets et interactions.

Le nombre de niveaux de chaque facteur est fixé à 2. Le domaine expérimental est présenté dans le tableau V-1.

Les facteurs X_1 , X_2 et X_4 sont des variables continues alors que le facteur X_3 est une variable discrète. Ainsi $X_3 = 0$ n'existe pas. Pour les points au centre (PE12), il a été arbitrairement choisi d'utiliser une grosse bille de 20 mm de diamètre ($X_3 = -1$).

	Facteur	Nombre de niveaux	Niveaux	
X_1	Fréquence	2	9 Hz	-1
			18 Hz	+1
X_2	Nombre de cycles de 20 minutes	2	1x20min	-1
			3x20min	+1
X_3	Type et nombre de billes de broyage	2	1 bille de 20mm de diamètre	-1
			2 billes de 12mm de diamètre	+1
X_4	Masse de poudre	2	4g	-1
			8g	+1

tableau V-1 : Domaine expérimental du plan d'expérience

Le plan d'expérimentation, présenté tableau V-2, est constitué de 11 expériences auxquelles sont ajoutées 4 expériences identiques de niveau 0 (points au centre) permettant d'estimer les incertitudes sur les réponses et de détecter une éventuelle dérive. Les essais ont été réalisés selon un ordre aléatoire.

Numéro expérience	Rang	Fréquence (Hz)	Nombre de cycles (x 20 min)	Bille (1 grosse ou 2 petites)	Masse de poudre (g)
PE1	4	9	1	1	4
PE2	6	9	3	2	8
PE3	12	18	1	2	8
PE4	3	18	3	1	8
PE5	10	18	3	2	4
PE6	13	18	3	1	4
PE7	9	18	1	2	4
PE8	14	18	1	1	8
PE9	7	9	3	2	4
PE10	5	9	3	1	8
PE11	2	9	1	2	8
PE12a	1	13,5	2	1	6
PE12b	8	13,5	2	1	6
PE12c	15	13,5	2	1	6
PE12d	16	13,5	2	1	6

tableau V-2 : Plan d'expérimentation de l'étude des conditions optimales de vibro-broyage

V.3.2. Choix des réponses – résultats

Le but du broyage étant d'augmenter la réactivité de la poudre en vue de son frittage, la réponse la plus pertinente est par conséquent l'aptitude au frittage de la poudre. On choisira donc comme réponse principale le taux de densification des pastilles après frittage. Cependant, la frittabilité d'une poudre est directement liée à sa morphologie : surface spécifique, distribution granulométrique, forme des grains... Ces paramètres sont également à prendre en compte.

Le tableau V-3 présente les résultats des réponses quantitatives :

- la surface spécifique S_{BET} ,
- le rendement massique η , défini comme le rapport entre la masse de poudre récupérée après broyage et la masse initialement introduite dans le broyeur. Ce paramètre traduit le fait que la poudre colle plus ou moins à la paroi de la jarre,
- la densité après frittage sous air à 1500°C pendant 1 heure, mesurée par la méthode hydrostatique (cf Annexe A). Ce cycle de frittage a été défini sur la base des résultats de frittage présents dans la littérature (cf § II.6, p29) qui montrent que des pastilles de monazite élaborées à partir de poudres légèrement broyées peuvent être densifiées au-delà de 90% de la densité théorique pour des températures de frittage proche de 1500°C.

Tous les résultats sont comparés à ceux obtenus à partir de la poudre attritée (Att) et de la poudre non broyée (REF).

	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	η (%)	densité à 1500°C-1h (%)
REF	0,4	-	58,1
Att	25,0	-	98,6
PE1	9,3	96,5	94,8
PE2	4,6	99,1	82,5
PE3	2,2	99,4	81,8
PE4	10,8	97,2	96,4
PE5	7,3	96,5	94,7
PE6	19,0	90,7	92,8
PE7	3,0	97,7	91,8
PE8	4,5	99,2	94,4
PE9	5,0	97,0	94,7
PE10	4,8	99,1	83,8
PE11	0,8	99,6	74,8
PE12a	8,6	97,2	97,5
PE12b	7,7	96,0	95,8
PE12c	10,5	95,8	95,9
PE12d	10,2	96,2	95,9

tableau V-3 : Caractérisation des poudres pour différentes conditions de broyage

Les données ont été traitées à l'aide du logiciel NemrodW – LPRAI, permettant de définir l'impact de chaque facteur sur les différentes réponses ainsi que les éventuelles interactions entre facteurs, limitées à celles du premier degré (figure V-5). Sur les graphiques suivants, les traits en pointillés symbolisent l'incertitude sur la réponse calculée à partir des quatre points répétés PE12. Ainsi, les effets significatifs sont ceux dont la valeur est supérieure à cette incertitude (barres orange). Les autres effets (barres bleues) sont considérés comme négligeables. Les caractérisations des poudres broyées selon le protocole PE12 (points répétés) mettent en évidence une bonne reproductibilité et une dérive négligeable des résultats du plan d'expérience.

Les facteurs influençant la surface spécifique des poudres après broyage sont, dans l'ordre croissant d'influence, le nombre de cycles de 20 minutes et la masse de poudre. La fréquence de broyage influe également sur la surface spécifique, mais dans une moindre mesure. L'influence du type de bille se situe proche de la limite d'incertitude. On peut remarquer cependant qu'il est préférable d'utiliser une grosse bille plutôt que deux petites pour obtenir des poudres de surface spécifique élevée.

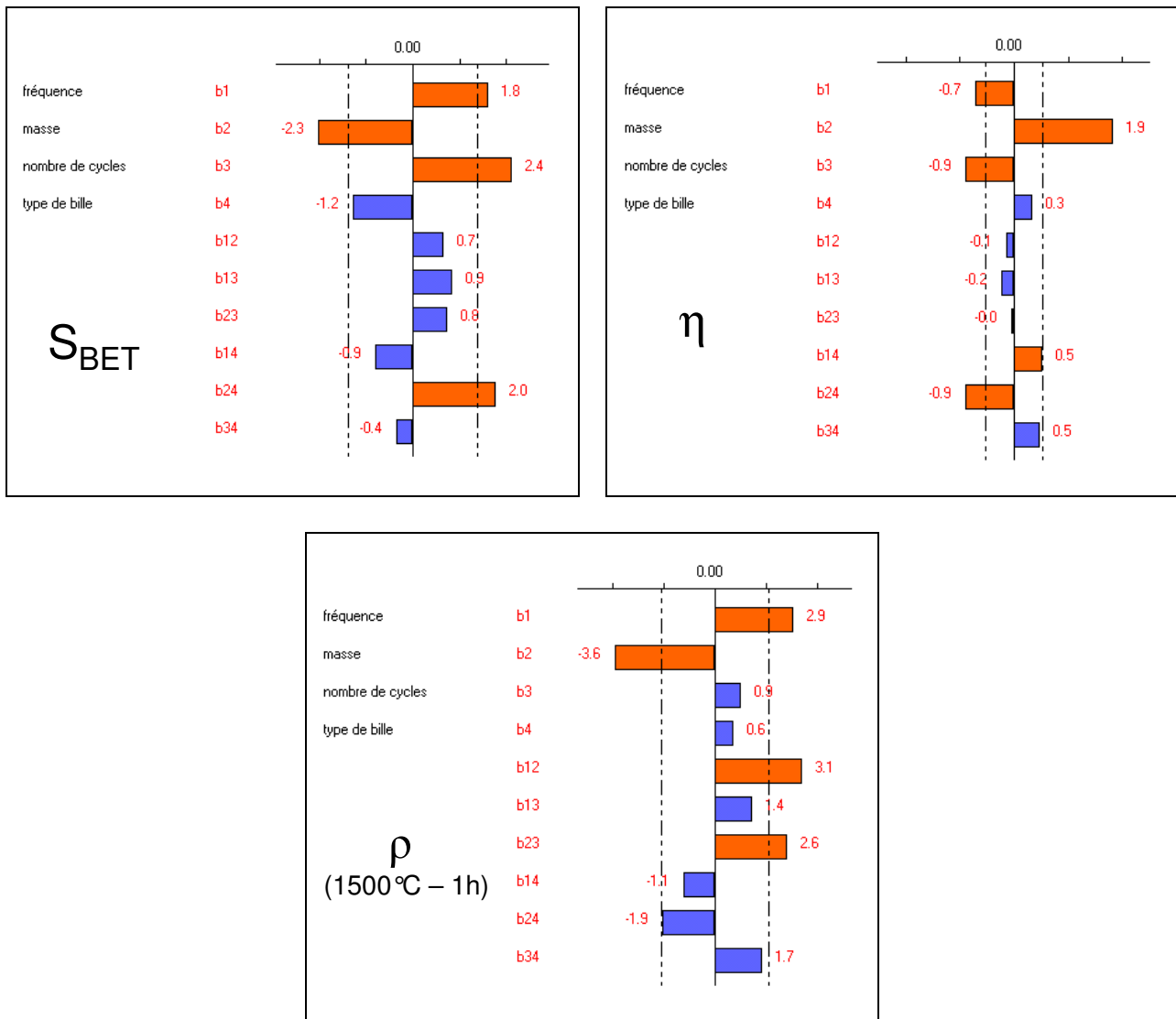


figure V-5 : Poids des facteurs et des interactions de premier ordre sur les quatre réponses quantitatives

Le rendement massique est principalement lié à la masse de poudre broyée. Lorsque la quantité de poudre est faible, les grains subissent davantage de contacts directs entre la bille et la paroi de la jarre, avec pour effet un collage de la poudre plus important. En d'autres termes, plus la quantité de poudre introduite est faible, plus la perte est grande.

La fréquence et la masse sont les deux seuls facteurs influençant de manière significative le taux de densification des pastilles après frittage sous air à 1500°C pendant 1 heure. Une fréquence élevée et une masse faible favorisent l'obtention de pastilles denses. Cependant, on observe également des effets d'interaction importants (b12 et b23), détaillés sur les graphiques de la figure V-6. Premièrement, l'effet de la fréquence est d'autant plus important que la quantité de poudre à broyer est élevée (interaction b12). Ainsi, il apparaît clairement que le broyage de 8 grammes de poudre de monazite doit être réalisé à haute fréquence (18 Hz). Deuxièmement, on voit que pour une faible quantité de poudre, broyer trop longtemps fait chuter la densité après frittage (interaction b23). Ce résultat est surprenant puisque un broyage plus long permet d'obtenir des poudres dont la surface spécifique est plus élevée.

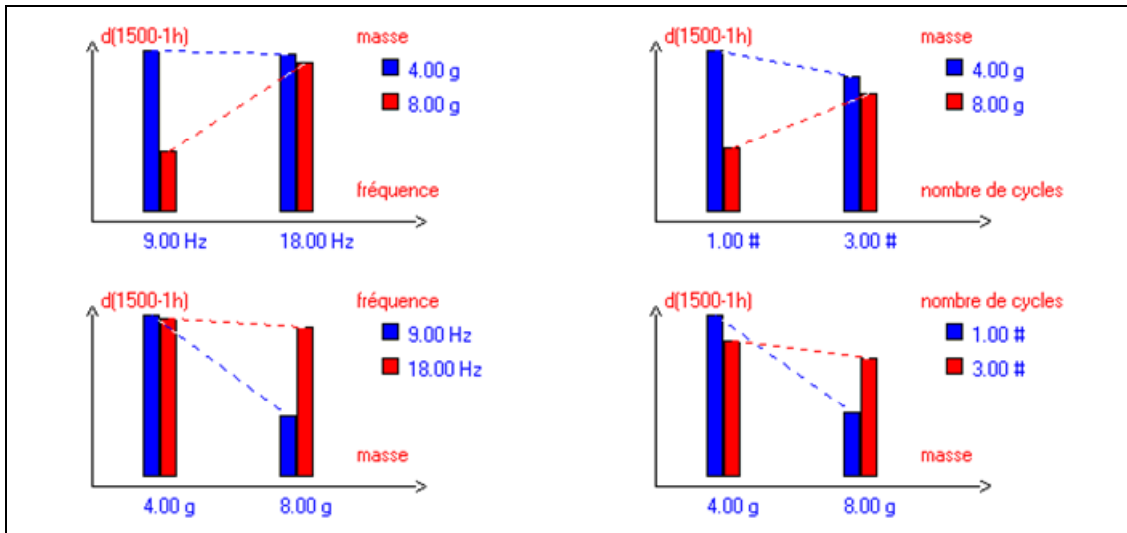
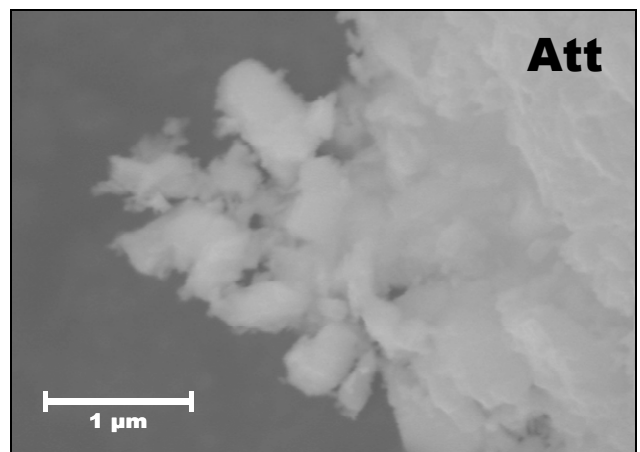
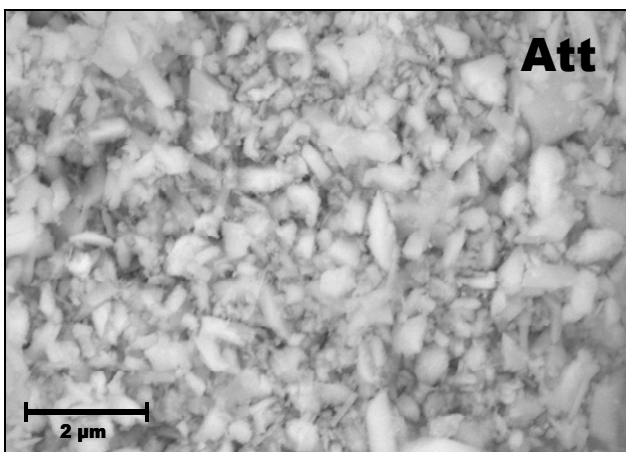
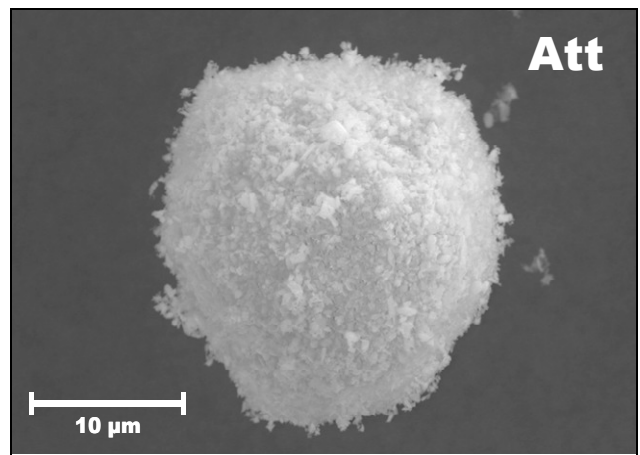
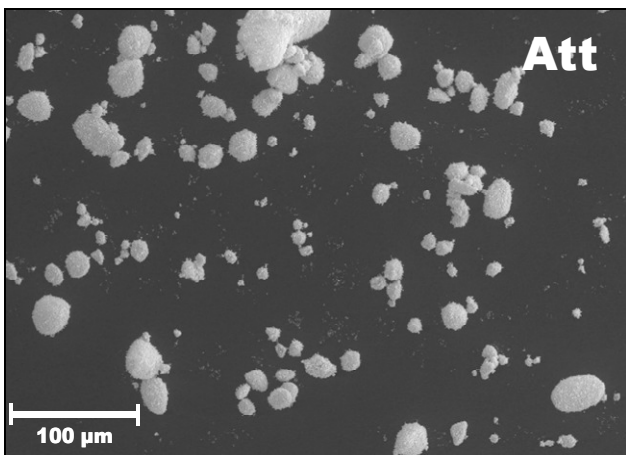
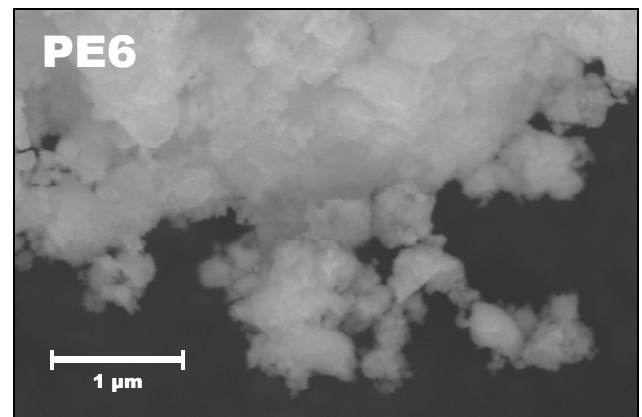
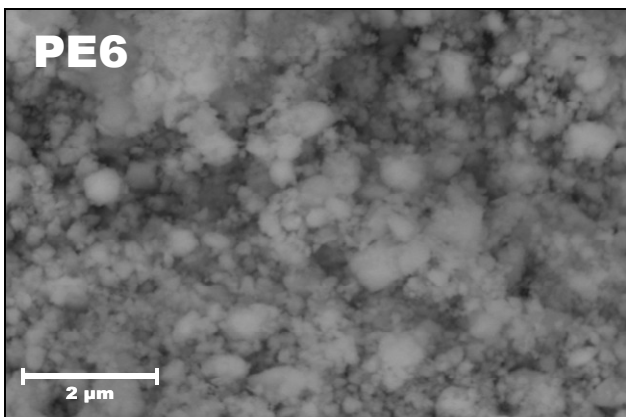
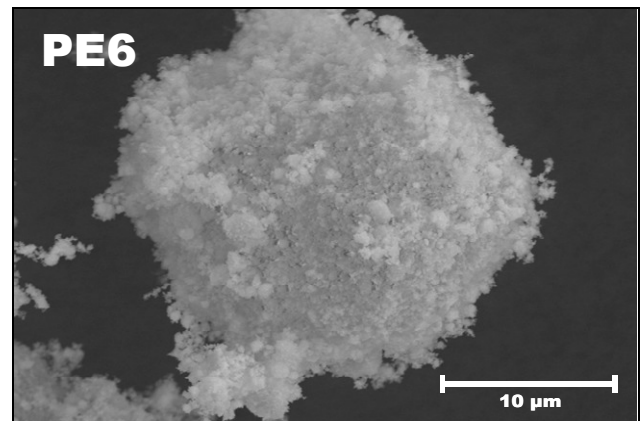
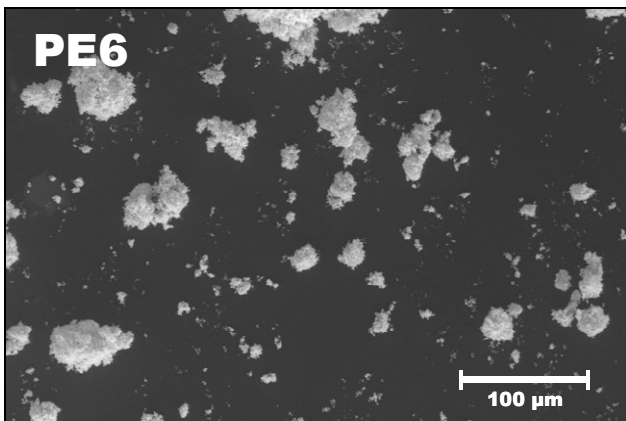
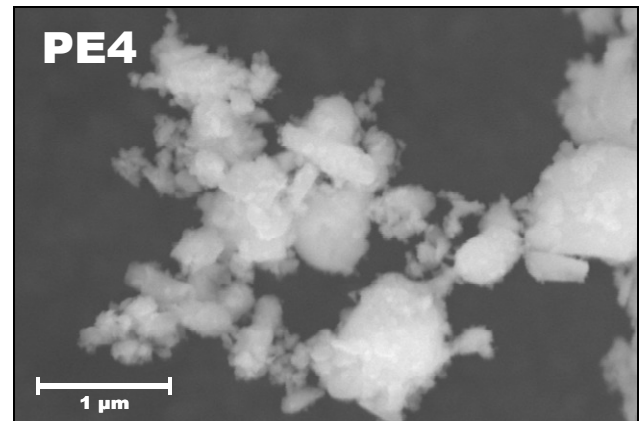
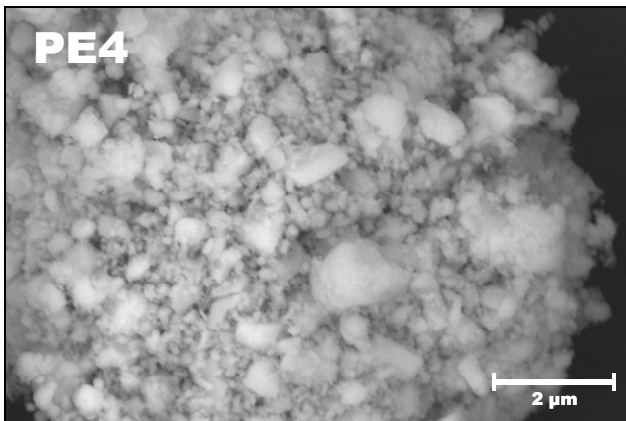
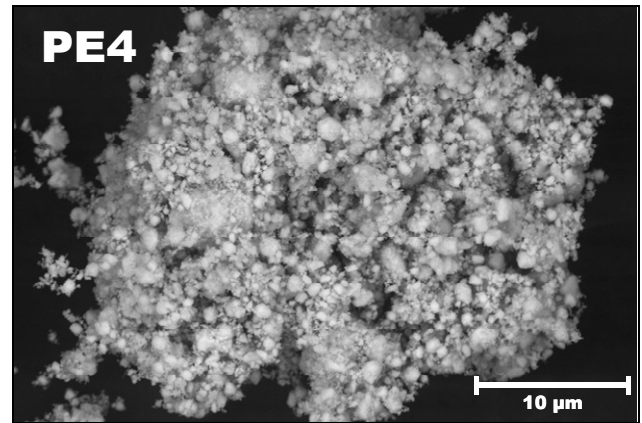
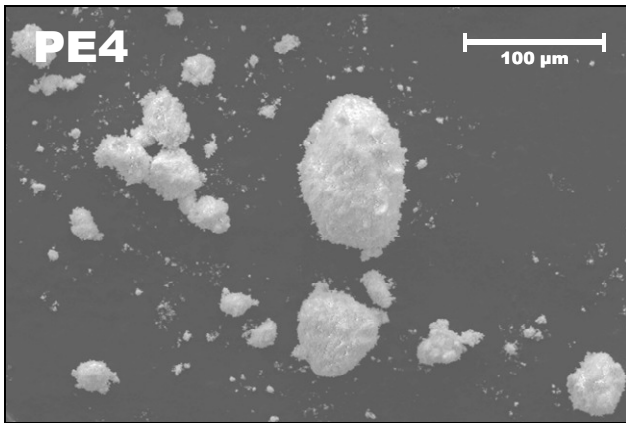


figure V-6 : Représentation graphique des effets d'interaction 1-2 et 2-3 sur le taux de densification des pastilles après frittage sous air à 1500°C pendant 1h

La fréquence de broyage et la masse de poudre semblent donc être les deux paramètres les plus influents pour l'obtention de poudres aptes aux broyages.

La morphologie de quelques poudres vibro-broyées est présentée et comparée à la poudre attritée sur la figure V-7. La morphologie des poudres non broyées est présentée Chapitre III.





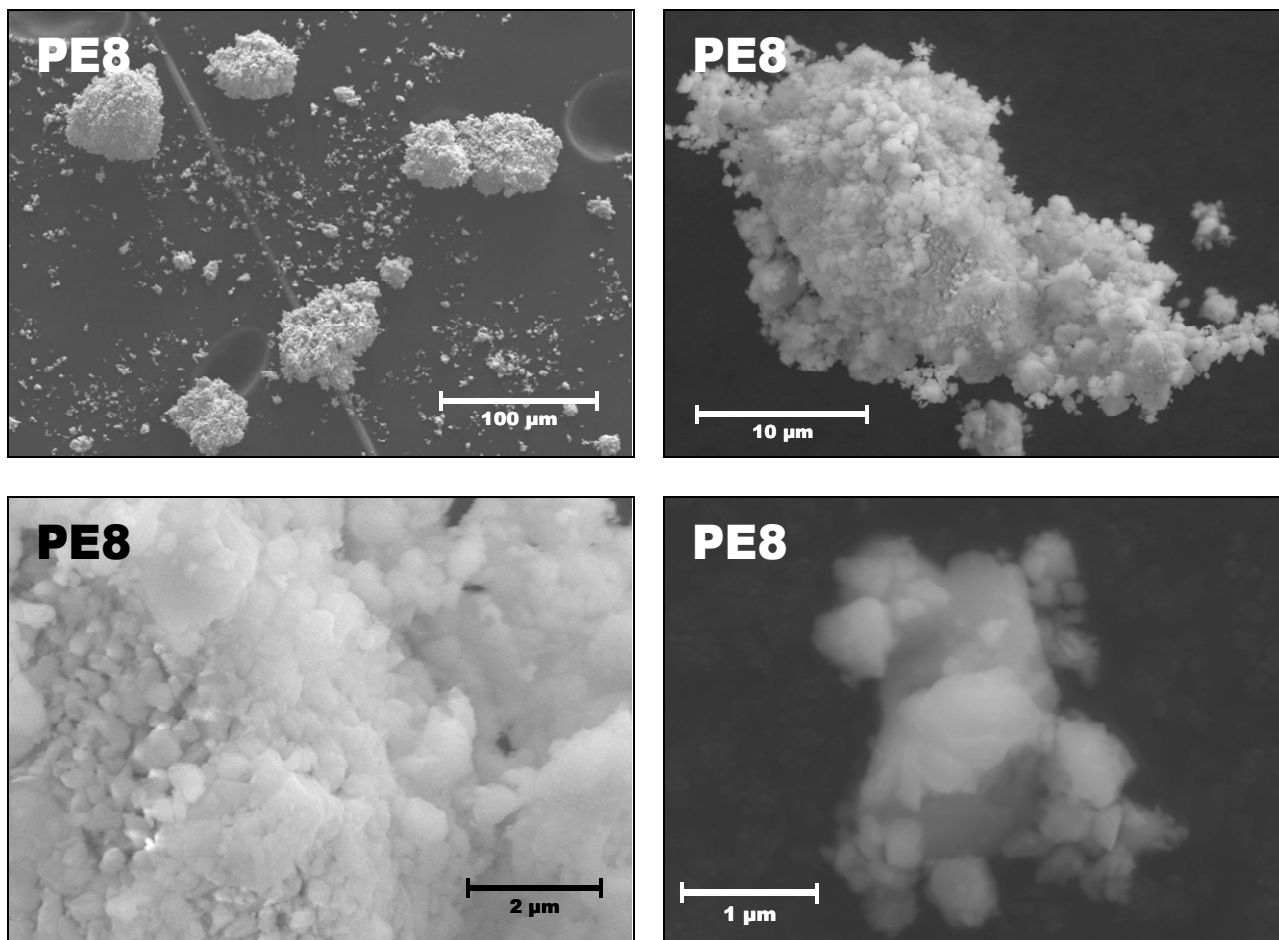


figure V-7 : Morphologie de la poudre vibro-broyée selon le protocole de broyage

La poudre attritée est constituée d'amas sphériques dont le diamètre est compris entre 5 μm et 50 μm . Ces amas sont constitués de particules submicroniques dont certaines sont de forme allongée.

Dans le cas des poudres vibro-broyées, les amas sont plus gros (jusqu'à 100 μm contre 20 μm pour la poudre attritée), moins sphériques et sont constitués de particules équiaxes. Par ailleurs, la sphéricité de ces amas est d'autant plus grande que le broyage est fort ($\text{PE8} < \text{PE4} < \text{PE6}$). Le bord des amas est plus déchiqueté que dans le cas de la poudre attritée, pourtant broyée plus longtemps. Les particules constituant les amas sont plus petites dans le cas de la poudre PE6 que dans le cas de la poudre attritée. On peut remarquer également que l'aspect de l'intérieur d'un amas de poudre PE8, moins broyée que les autres poudres, ressemble à l'intérieur d'un amas de poudre non broyée (cf figure III-28 p58).

Les analyses granulométriques réalisées sur toutes les poudres montrent que le vibro-broyage est nettement moins efficace que l'attrition pour casser les agrégats (figure V-8). On constate également la formation d'un nombre important de fines particules lors d'un broyage par attrition.

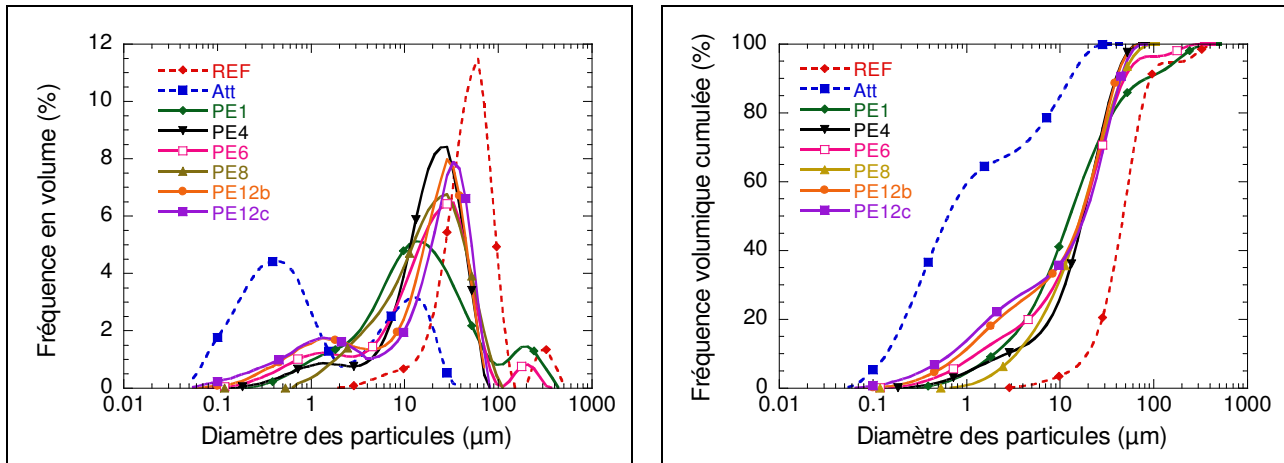


figure V-8 : Distribution volumique des grains des poudres en fonction du broyage

Ces différentes caractérisations ont permis de définir l'effet du vibro-broyage sur la morphologie des poudres : les agrégats ne sont que grossièrement cassés et rendus plus sphériques. L'état de surface de la poudre semble également fortement affecté par ce type de broyage (broyage par impact).

Sur la base de ces constatations, une modélisation de l'évolution de la morphologie d'une poudre lors de son vibro-broyage est proposée figure V-9.

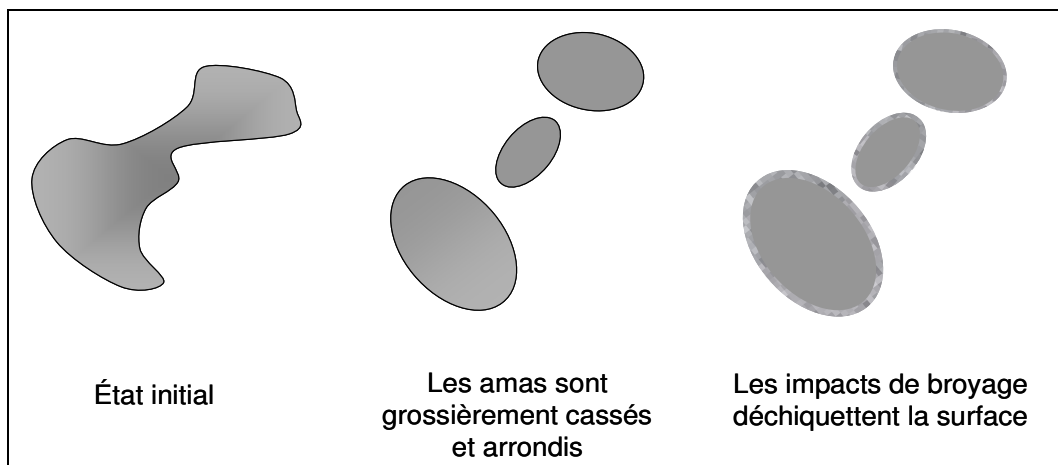


figure V-9 : Evolution de la morphologie d'une poudre lors de son vibro-broyage

On constate donc qu'un broyage trop long peut affecter l'état de surface des amas. L'observation des profils de raies de diffraction des rayons X de toutes les poudres a permis de mettre en évidence une différence microstructurale entre les poudres vibro-broyées et la poudre attritée. La figure V-10 montre que l'intensité de la raie (200) du diagramme de diffraction de la phase monazite est beaucoup plus faible pour la poudre PE6 que pour la poudre attritée qui possède pourtant une surface spécifique plus élevée. En effet, la largeur d'une raie de diffraction dépend, entre autres paramètres, de la taille et de la forme des cristaux diffractants. Si le matériau est considéré comme parfaitement cristallisé, la surface spécifique de la poudre est directement liée à la taille des grains qui la composent.

La figure V-11 permet de mettre en évidence la relation linéaire entre la largeur à mi-hauteur de la raie (200) et la surface spécifique des poudres vibro-broyées et de la poudre attritée. Cependant, le coefficient de proportionnalité n'est pas le même pour les deux modes de broyage. La largeur à mi-hauteur

de la raie (200) du diagramme de diffraction X de la poudre attritée est la même que pour la poudre PE4, qui possède cependant une surface spécifique 2,5 fois plus faible.

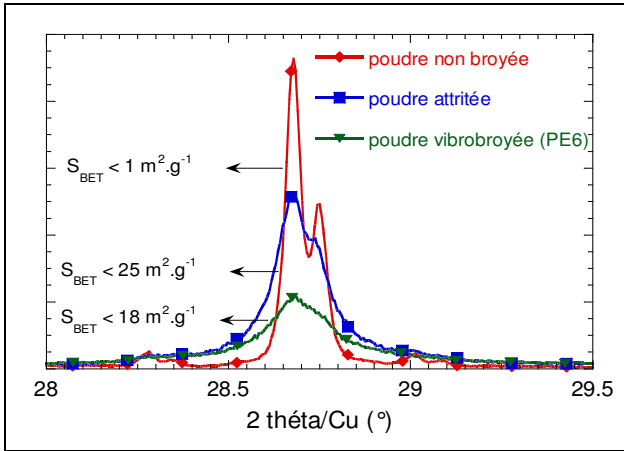


figure V-10 : Profils de la raie (200) du diagramme de la monazite dans le cas d'une poudre non broyée, attritée et vibro-broyée (PE6)

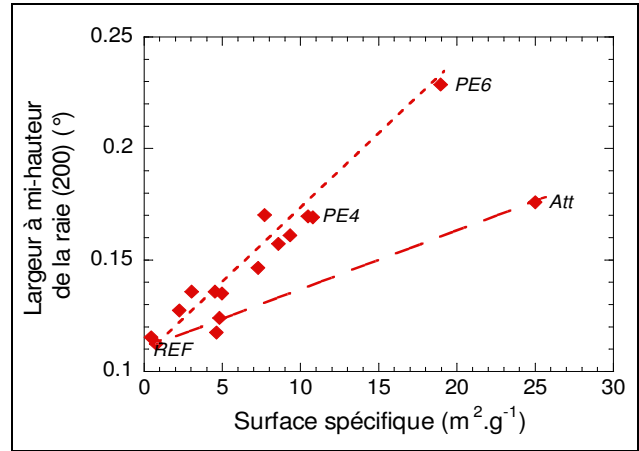


figure V-11 : Evolution de la largeur à mi-hauteur de la raie (200) du diagramme de la monazite en fonction de la surface spécifique des poudres

L'intensité diffractée et la largeur à mi-hauteur dépendent de la taille des cristallites, mais également de la présence de défauts dans la structure cristalline (Guinebretière 2002). Il semblerait alors que l'évolution des profils de raies des diagrammes de diffraction des rayons X des poudres vibro-broyées soit liée à l'évolution de la taille des grains mais également à la présence de défauts dans la structure.

Il est possible, par un traitement particulier des données obtenues à partir des diagrammes de diffraction des rayons X, de distinguer les contributions de la taille des cristaux et des microdéformations présentes au sein de ces cristaux sur le profil des raies de diffraction (Snyder et al. 1999). Cette méthode, basée sur l'étude de la largeur à mi-hauteur ou de la largeur intégrale (Stokes et Wilson 1944), a été proposée pour la première fois par Williamson & Hall dès 1953 (Williamson et Hall 1953), avec comme hypothèse de départ que la largeur résultante des raies β est la somme des largeurs liées à la taille des cristaux β^T et aux microdéformations β^D :

$$\beta = \beta^T + \beta^D \tag{Eq. V.3}$$

avec

$$\beta^T = \frac{\lambda}{L \cos \theta} \tag{Eq. V.4}$$

$$\beta^D = \eta \tan \theta \tag{Eq. V.5}$$

Dans ces équations, λ représente la longueur d'onde du faisceau de rayons X utilisé pour l'analyse, L est la taille moyenne des cristaux, θ est l'angle de diffraction et η représente le taux de microdéformations.

En combinant les trois équations précédentes, il est possible d'écrire :

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{L} + \eta \frac{\sin \theta}{\lambda} \tag{Eq. V.6}$$

ou

$$\beta^* = \frac{1}{L} + \frac{\eta}{2} d^* \quad \text{Eq. V.7}$$

$$\text{avec } \beta^* = \frac{\beta \cos \theta}{\lambda} \text{ et } d^* = 2 \frac{\sin \theta}{\lambda}$$

En traçant l'évolution de β^* en fonction de d^* , on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine donne l'inverse de la taille des cristaux et la pente la moitié de la valeur du taux de microdéformations. Ce tracé est nommé tracé de Williamson & Hall.

D'un point de vue pratique, la largeur à mi – hauteur correspond à la largeur de la raie prise à une intensité égale à la moitié de l'intensité maximum. La largeur intégrale se définit comme le rapport entre l'intégrale de la raie et sa valeur maximale :

L'utilisation de la largeur intégrale ou de la largeur à mi – hauteur aboutit à des valeurs différentes en absolue. Cependant, il faut préciser que les tracés de Williamson & Hall sont surtout adaptés à des études comparatives et que les valeurs absolues des tailles de cristallites et des taux de microdéformations sont à considérer avec beaucoup de précautions, les hypothèses de départ conduisant aux équations Eq. IV.4 et Eq. IV.5 étant très réductrices.

L'analyse microstructurale par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre de type Bragg-Brentano configuré en mode θ/θ impose de considérer que les cristaux diffractant sont sphériques et que les microdéformations sont isotropes. En effet, l'information recueillie ne concerne que les plans cristallographiques parallèles au plan de diffraction. La dimension des cristallites est par conséquent la dimension selon l'axe perpendiculaire à ce plan (figure V-12).

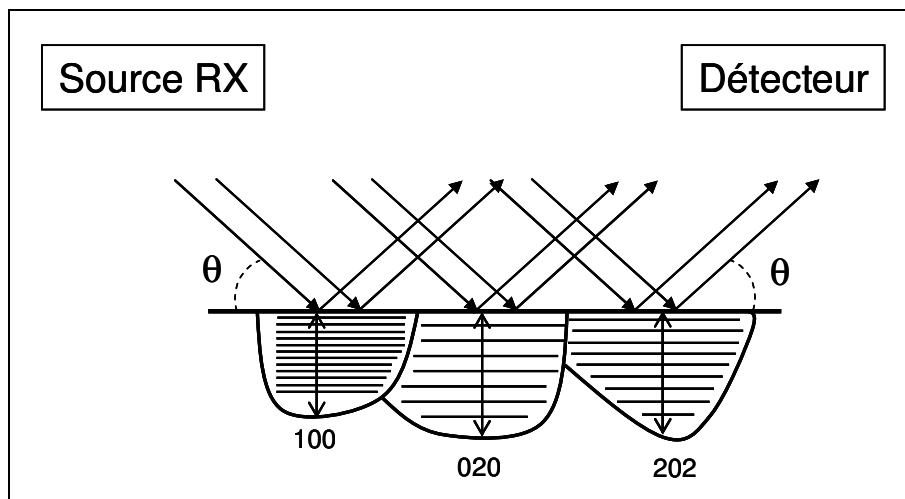


figure V-12 : Schéma de principe de l'analyse microstructurale par diffraction des rayons X

Les profils des raies sont modélisés un par un grâce au logiciel TOPAS en assimilant les raies à une fonction de type *split Pearson VII*. L'asymétrie des raies est prise en compte en considérant qu'elles correspondent à deux demi – Pearson VII, fonction intermédiaire entre une gaussienne et une lorentzienne.

Avant d'analyser les poudres, il est nécessaire de déterminer la fonction de résolution du diffractomètre, fonction qui caractérise l'élargissement des raies lié à l'appareillage. Cette détermination s'effectue en enregistrant le diagramme de diffraction d'une poudre de LaB_6 , certifiée NIST, ne présentant

pas de microdéformation et dont la taille des cristaux est suffisamment élevée pour ne pas engendrer d'élargissement de raies. La contribution de l'appareillage sur l'élargissement des raies, ainsi définie pour chaque angle de diffraction, sera par la suite soustraite de la largeur des raies de la poudre analysée.

Les diffractogrammes ont tous été enregistrés selon le même protocole (fentes identiques, pas de $0,006^\circ$ et temps d'acquisition par pas de 20s).

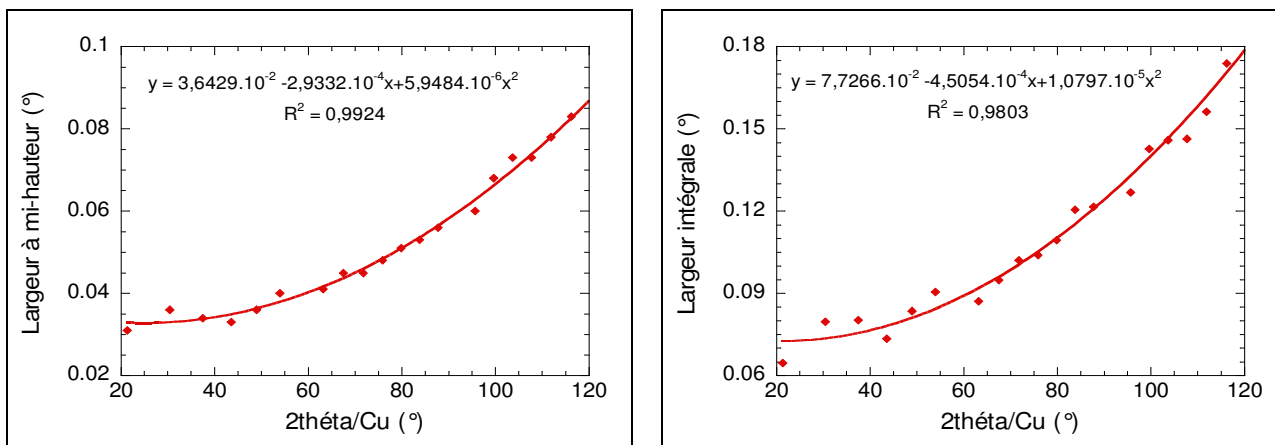


figure V-13 : Fonction de résolution instrumentale du diffractomètre D8 utilisé pour cette étude

L'utilisation d'un détecteur de rayons X de type Sol-X permet d'obtenir une excellente résolution (figure V-13). On note également que l'utilisation de la largeur à mi-hauteur permet d'aboutir à des résultats moins dispersés qu'en utilisant la largeur intégrale.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres non broyée, attritée et vibro-broyée utilisés pour le traitement de Williamson & Hall sont présentés figure V-14 (Un zoom sur la raie 200 est présenté figure V-10).

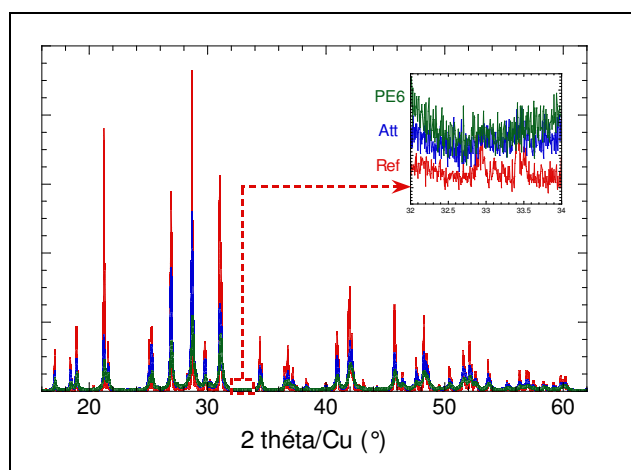


figure V-14 : Diagrammes de diffraction des rayons des poudres brute, attritée et vibro-broyée utilisés pour le traitement de Williamson & Hall

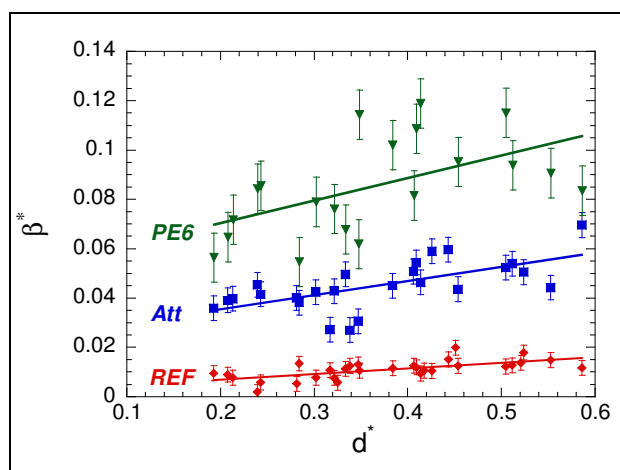


figure V-15 : Tracés de Williamson & Hall obtenus à partir des diagrammes de diffraction des rayons X des poudres REF, Att et PE6

L'intensité des raies est plus faible pour la poudre vibro-broyée. On peut remarquer également que le bruit de fond est sensiblement plus élevé. Du fait de la symétrie monoclinique, le diagramme présente de

nombreuses raies de diffraction rendant difficile leur exploitation. Ainsi seules les raies comprises entre $15^\circ < 2\theta/\text{Cu} < 45^\circ$ ont été utilisées pour le traitement de Williamson & Hall. La figure V-15 présente les tracés de Williamson & Hall établis à partir des diagrammes de diffraction des rayons X des poudres non broyée (Ref), attritée (Att) et vibro-broyée (PE6). Les barres d'erreur ont été déterminées à partir des incertitudes sur la largeur à mi-hauteur données par le logiciel TOPAS lors du traitement des diagrammes de diffraction.

Les résultats issus des affinements linéaires à partir des données de la figure V-15 des données sont présentés dans le tableau V-4.

	Ref	Att	PE6
L (nm)	41,7	4,1	1,9
η (%)	4,5	11,4	18,3
R²	0,43	0,41	0,31

tableau V-4 : Tailles des cristallites et taux de microdéformations des poudres en fonction de leur condition de broyage déterminés par la méthode de Williamson & Hall

On observe une dispersion des points plus importante dans le cas de la poudre vibro-broyée. Deux raisons pourraient permettre d'expliquer ce phénomène :

- le nombre important de raies de diffraction, dû à la symétrie monoclinique du matériau rend difficile leur exploitation. Cependant, on note que la dispersion est identique pour tous les angles (d^* croît avec l'angle 2θ) alors que, les raies aux bas angles étant bien définies et relativement isolées les unes par rapport aux autres, la dispersion devrait être plus faible pour des d^* petits, ce qui n'est pas le cas,
- une dispersion peut être observée si les cristallites sont non sphériques ou si les défauts cristallins sont anisotropes. Cette anisotropie peut être mise en évidence en considérant séparément les points issus de la diffraction d'une même famille de plans (plans hkl et ses harmoniques). Cependant, dans le cas présent, les harmoniques d'une raie sont situées à des angles trop élevés ($>50^\circ$). Dans cette zone, les raies se chevauchent et possèdent de plus une intensité trop faible pour pouvoir être traitées correctement.

La taille des cristallites est plus importante dans le cas de la poudre non broyée. Elle est plus faible pour la poudre vibro-broyée. Ces valeurs sont cohérentes avec les observations MEB qui mettent en évidence que la taille des cristaux qui constituent les amas est plus faible pour la poudre PE6 que pour la poudre attritée (figure V-7).

Le taux de microdéformations est minimum pour la poudre non broyée. Il est maximum pour la poudre vibro-broyée.

Il est surprenant de constater que la taille des cristallites est plus faible pour la poudre PE6 que pour la poudre attritée alors que cette dernière a subi un broyage plus énergétique plus longtemps. Cependant, une densité élevée de défauts se caractérise également par une diminution de la taille des cristallites (la réciproque n'est pas vraie). Cet effet est plus ou moins important selon le type de défauts (défauts ponctuels ou défauts plans).

V.4. Conclusion : choix des conditions de broyage pour l'étude du frittage de poudres à structure monazite

Les résultats présentés dans ce chapitre permettent de mieux comprendre l'effet du vibro – broyage sur la morphologie des poudres de monazite et ainsi d'en définir les meilleures conditions d'utilisation. Ainsi, il apparaît que l'emploi d'une seule bille de 20 mm de diamètre est préférable à l'utilisation de deux billes de 8 mm. Aussi, la masse de poudre à broyer sera fixée à 8 grammes, et ceci pour plusieurs raisons :

- cela permet de broyer un maximum de poudre en une seule étape,
- les pertes dues au collage de la poudre sur les parois de la jarre sont minimisées pour des grandes quantités de poudre,
- le vibro – broyage génère beaucoup de défauts structuraux dans la poudre. Ce phénomène est d'autant plus important que la quantité de poudre broyée est faible.

Le broyage de grandes quantités de poudre impose d'employer une fréquence de broyage élevée. Il a été démontré que le nombre de cycles de broyage n'a pas d'influence sur le taux de densification après frittage à 1500°C pendant 1 heure.

Ces conclusions permettent de faire ressortir deux protocoles de vibro – broyage adaptés pour le frittage de pastilles de monazite :

- le protocole PE4 : 8 grammes de poudre, 1 bille de 20 mm de diamètre, fréquence de broyage de 18 Hz et trois cycles de broyage,
- le protocole PE8 : 8 grammes de poudre, 1 bille de 20 mm de diamètre, fréquence de broyage de 18 Hz et un cycle de broyage.

Parce qu'il ne nécessite qu'un seul cycle de broyage, le protocole PE8 présente l'avantage d'être plus rapide et plus facile à mettre en œuvre, paramètre très important dans l'optique d'une transposition du protocole en boîte à gants. Cependant, dans le cas du protocole PE4, faire trois cycles de broyage avec mélange de la poudre entre chaque doit permettre d'obtenir une poudre plus homogène d'un point de vue granulométrique, ce qui est favorable au frittage.

En conclusion, si cette étude permet déjà d'exclure quelques conditions de broyage, le choix des meilleures conditions ne pourra être définitivement effectué qu'à l'issue de l'étude du frittage.

Chapitre VI. Frittage de composés à structure monazite

VI.1. Introduction

Dans le processus d'élaboration d'une pièce céramique, le frittage est une étape déterminante. En effet, la microstructure et par conséquent les propriétés de la pièce finale sont très étroitement liées aux conditions de frittage, même si la synthèse de la poudre et son broyage peuvent également avoir une influence.

Le frittage est un procédé de fabrication de pièces consistant à chauffer une poudre préalablement compactée sans la mener jusqu'à la fusion. Sous l'effet de la chaleur, les grains se soudent par transport de matière, donnant une cohésion à la pièce. Cette consolidation est souvent suivie d'une densification de la pièce. Le processus de frittage en phase solide peut être séparé en trois étapes (figure VI-1) :

- *Le stade primaire* ($0,5 < \rho < 0,65$). Au tout début du processus, sous l'effet de la température, les grains se réarrangent légèrement et se soudent par création de ponts de matière appelés « joints de grains ».
- *Le stade intermédiaire* ($0,65 < \rho < 0,92$). Au cours de cette étape, la porosité ouverte est éliminée, la taille des grains évolue peu.
- *Le stade ultime* ($\rho > 0,92$). En fin de frittage, l'augmentation de la densité est fortement ralentie et correspond à l'élimination de la porosité fermée. Un grossissement granulaire important peut également être observé.

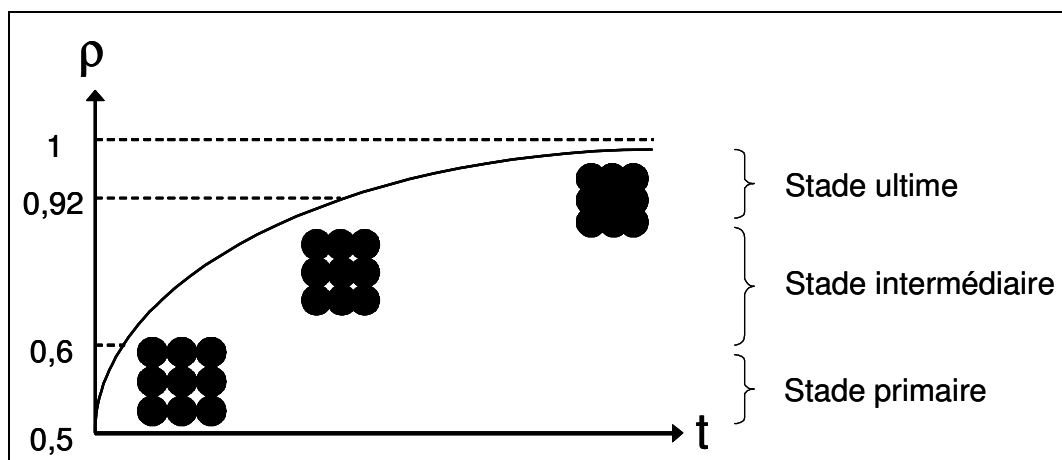


figure VI-1 : Les différents stades du frittage

Le frittage met en jeu des phénomènes de déplacement de matière engendrés par l'existence de gradients de contraintes dus à la présence de rayons de courbure qui mettent la matière en compression à la surface des grains et en tension au niveau des joints de grains. En l'absence de phase liquide, la diffusion des espèces chimiques peut s'effectuer selon 5 mécanismes principaux (figure VI-2). Il existe beaucoup de modèles théoriques permettant de rendre compte des phénomènes se produisant au cours du frittage en phase solide, la plupart d'entre eux se basant sur le modèle des deux sphères (Bernache-Assollant 1993, German 1996, Kang 2005). Si la matière provient de la surface des grains, la pièce sera consolidée mais gardera ses dimensions initiales. En revanche, si la source de matière est le centre des joints de grains, il y aura densification de la pièce.

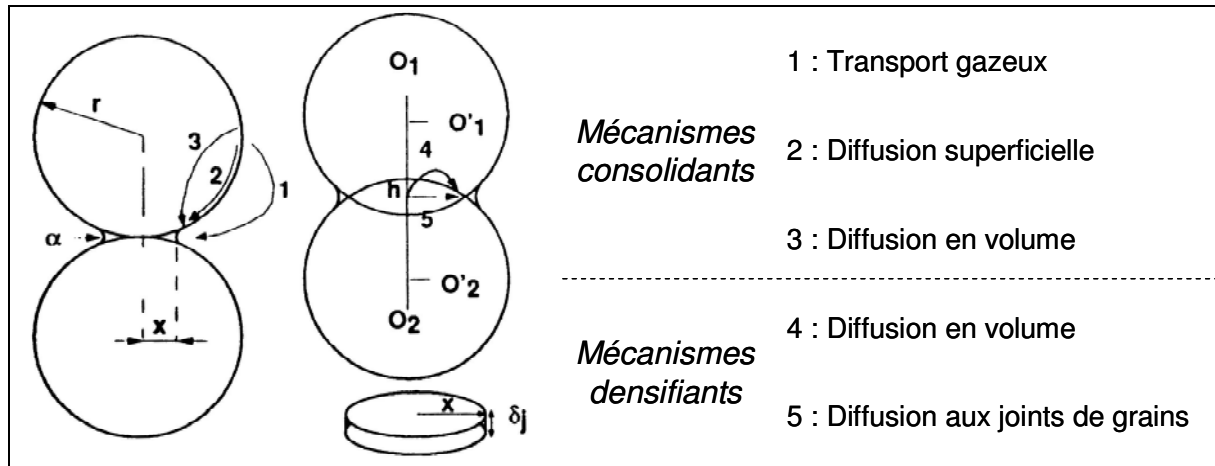


figure VI-2 : Modèles des deux sphères sécantes schématisant les différents mécanismes de diffusion intervenant lors du frittage en phase solide

L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre est double :

- Déterminer les conditions optimales de frittage de pastilles de monazite. A partir de poudres attritées *a priori* plus aptes au frittage, la première étape consiste à réaliser des essais qui serviront par la suite de références. La bonne frittabilité des poudres vibro-broyées sera ensuite testée afin de vérifier l'efficacité de ce type de broyage et de s'assurer que sa future utilisation en boîte à gants sur des matériaux radioactifs ne sera pas trop pénalisante quant à la qualité des pastilles élaborées, aussi bien en termes de taux de densification que de microstructure,
- Confronter les résultats expérimentaux à des modèles théoriques de frittage existant dans la littérature. Cette analyse doit permettre de déterminer les mécanismes de diffusion de la matière responsables des phénomènes de densification et de grossissement des grains en fin de frittage.

Les références et les caractéristiques des poudres employées dans cette étude de frittage sont présentées en détail dans le Chapitre V.

VI.2. Caractérisation des pièces crues

VI.2.1. Pression optimale de pastillage

Avant d'aborder l'étude du frittage de LaPO_4 , une étude de la compressibilité de la poudre attritée ($25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) a été effectuée. Les expériences ont été réalisées sur des pastilles de diamètre 10 mm pressées à l'aide d'une presse automatique double effet. Afin de déterminer la pression de pastillage nécessaire à la mise en

forme des pièces crues, une série d'essais à différentes pressions a été réalisée. Les résultats sont présentés sur la figure VI-3.

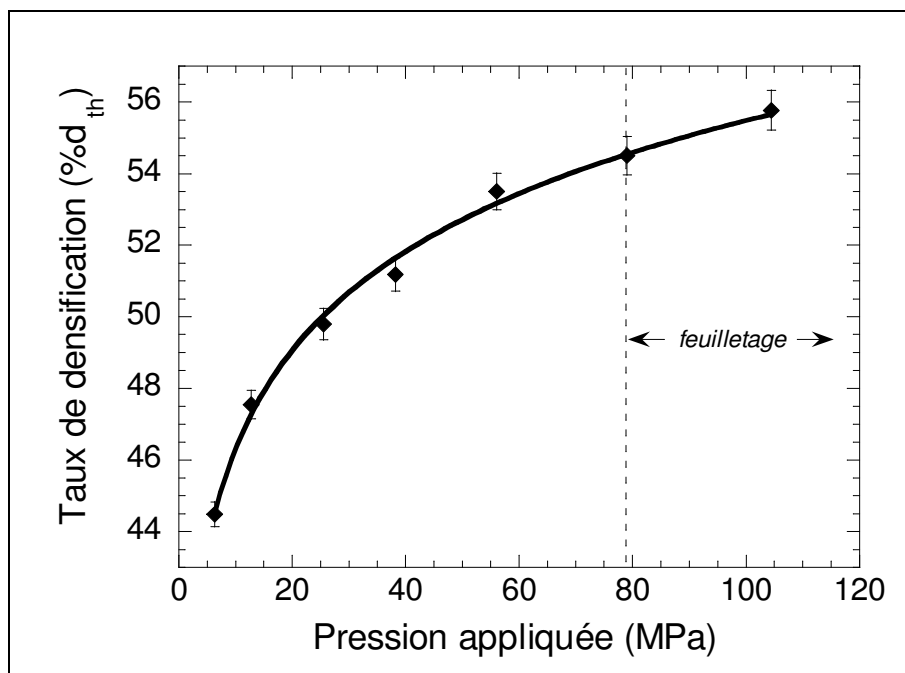


figure VI-3 : Taux de densification à cru de pastilles de LaPO_4 attritées en fonction de la pression appliquée lors du pressage avec une presse double effet

En pressage uniaxial, il existe une pression maximale que l'on peut appliquer sur la pastille liée au fait que les isobares sont parallèles entre elles et perpendiculaires à l'axe d'application de la charge. Au delà de cette pression, il se produit un phénomène, appelé délaminage ou feuilletage, qui se traduit par une séparation en couches horizontales de la pastille. Ce phénomène est d'autant plus fréquent que la poudre est fine et la distribution en taille des grains monomodale. Dans le cas de la poudre attritée, cette pression est de l'ordre de 80 MPa, ce qui permet d'obtenir des pastilles ayant un taux de densification à cru d'environ 54%. Cependant, par mesure de précaution, une pression de 60 MPa appliquée pendant 30 secondes est dorénavant utilisée pour la préparation de toutes les pastilles.

VI.2.2. Effet du broyage sur la densité à cru

Le cycle de pression défini dans le paragraphe précédent a également été utilisé pour la préparation des pastilles de poudres vibro-broyées. La valeur des taux de compaction à cru est reportée figure VI-4 en fonction de la surface spécifique des poudres.

Il existe une valeur de surface spécifique pour laquelle le taux de compaction à cru est le plus élevé : pour une surface comprise entre 5 et 10 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, le taux de compaction est de l'ordre de 65% de la densité théorique. Les poudres PE4 et PE8, sélectionnées pour l'étude de frittage (cf § V.4), sont parmi les poudres dont le taux de compaction à cru est le plus élevé.

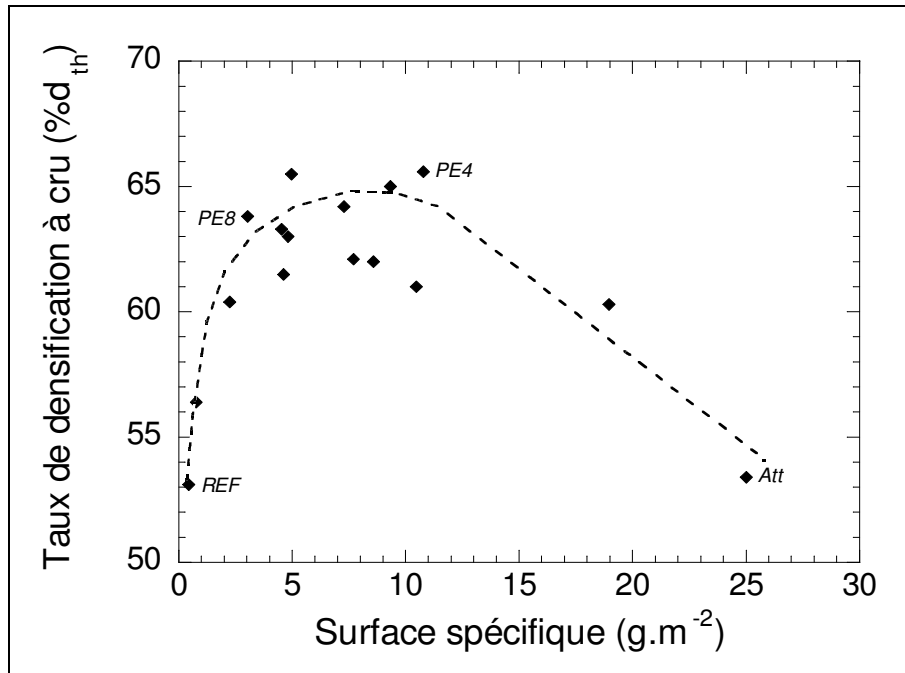


figure VI-4 : Taux de densification à cru des pastilles pressées sous 60MPa

La différence de densité à cru entre ces poudres et la poudre attritée est importante : 65% de la densité théorique contre 53%, soit un gain de plus de 20%. Ces différences de taux de densification à cru peuvent être corrélées aux résultats des analyses granulométriques présentées sur la figure V-8. La présence d'une grande quantité de fines dans la poudre attritée explique la faible compacité obtenue à partir de cette poudre. Dans le cas de la poudre non broyée dont les grains sont beaucoup plus gros, c'est le caractère monomodal de la distribution granulométrique qui fait chuter le taux de densification à cru. Pour les autres poudres, la présence de particules de tailles différentes permet aux petites particules de venir se placer dans les espaces créés par l'empilement des grosses particules (Jouenne 2001).

VI.3. Etude non isotherme du frittage de LaPO₄

VI.3.1. Evolution de la surface spécifique de la poudre et de la densité des pastilles

Cette partie de l'étude permet d'observer le comportement thermique de la poudre en suivant l'évolution de sa surface spécifique de la température ambiante à 1600°C. Parallèlement, on suit l'évolution du taux de densification de pastilles pressées à cru, ce qui permet de différencier la phase de coalescence pendant laquelle les grains grossissent sans que la pièce ne se densifie, de la phase de densification de l'échantillon.

La surface spécifique a été mesurée sur un lit de poudre non tassée. La poudre de départ est une poudre attritée synthétisée par voie solide de surface spécifique égale à 25 m².g⁻¹. Pour des raisons de difficulté dans leur manipulation (pastilles fragiles), il n'a pas été possible de mesurer la densité hydrostatique des pastilles frittées à des températures inférieures à 1300°C. Par conséquent, le taux de densification indiqué est le taux de densification géométrique (cf Annexe A). Dans tous les cas, les vitesses de montée et de descente en température ont été fixées à 10°C.min⁻¹. Le temps de palier a été de 5 minutes pour les poudres destinées aux mesures de surface spécifique tandis qu'il était de 1 heure pour les pastilles.

La figure VI-5 montre l'évolution de la surface spécifique et du taux de densification en fonction de la température.

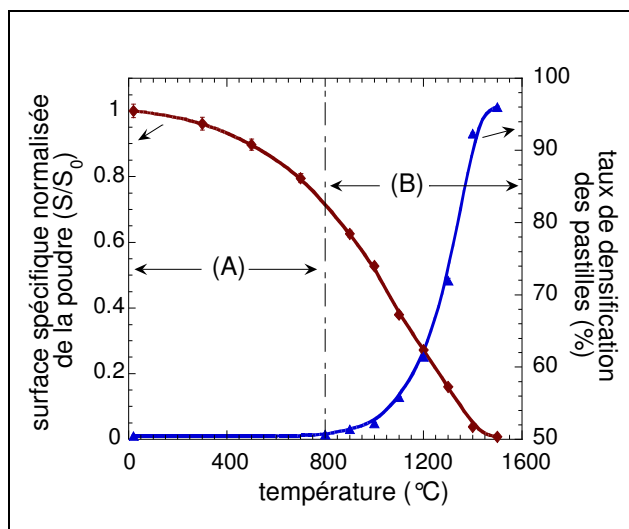


figure VI-5 : Evolution de la surface spécifique et du taux de densification en fonction de la température

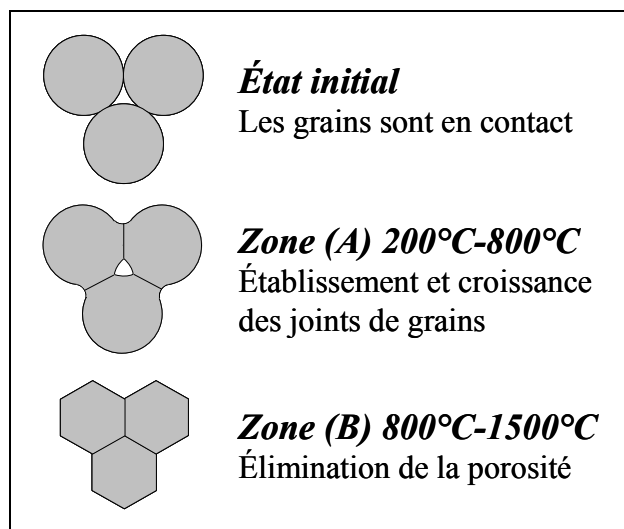


figure VI-6 : Modélisation de l'évolution de la poudre en fonction de la température

Sur la figure VI-5, il est possible de distinguer deux domaines, décrits schématiquement figure VI-6 : de la température ambiante à 800°C (zone A), la surface spécifique chute alors que la pièce ne se densifie pas. Cela signifie que l'on se situe dans un domaine de températures où les mécanismes de transport de matière mis en jeu provoquent le grossissement des grains sans densification (coalescence). Après 800°C (zone B), d'autres mécanismes interviennent, entraînant la densification du matériau. Pour un temps de palier de 1 heure, il est nécessaire de fritter les pastilles à une température minimum de 1400°C pour atteindre 90% de taux de densification. Il semble en revanche que dépasser 1500°C n'a pas beaucoup d'intérêt, d'autant plus qu'à partir de cette température, la vitesse de densification diminue fortement.

Ces premières analyses montrent que la densification de la monazite ne débute qu'à partir de 800°C. La température optimale de frittage se situe entre 1400°C et 1500°C.

VI.3.2. Evolution de la microstructure des pastilles

Le paragraphe précédent a montré que la densification de LaPO_4 débute aux alentours de 800°C. Les micrographies de la figure VI-7 présentent la microstructure de pastilles frittées entre 900°C et 1500°C. Les microstructures à 900°C, 1100°C et 1300°C sont observées sur des fractures, les pastilles étant trop poreuse et trop fragiles pour pouvoir être polies. Au-delà de cette température, les microstructures sont observées sur des faces polies et révélées thermiquement.

A 900°C, les grains, sphériques, sont soudés entre eux formant ainsi un squelette poreux. Jusqu'à 1400°C, la porosité est éliminée sans grossissement granulaire notable. Les grains grossissent à partir de 1400°C, température à partir de laquelle la porosité se ferme (taux de densification supérieur à 90%, frittage en phase finale).

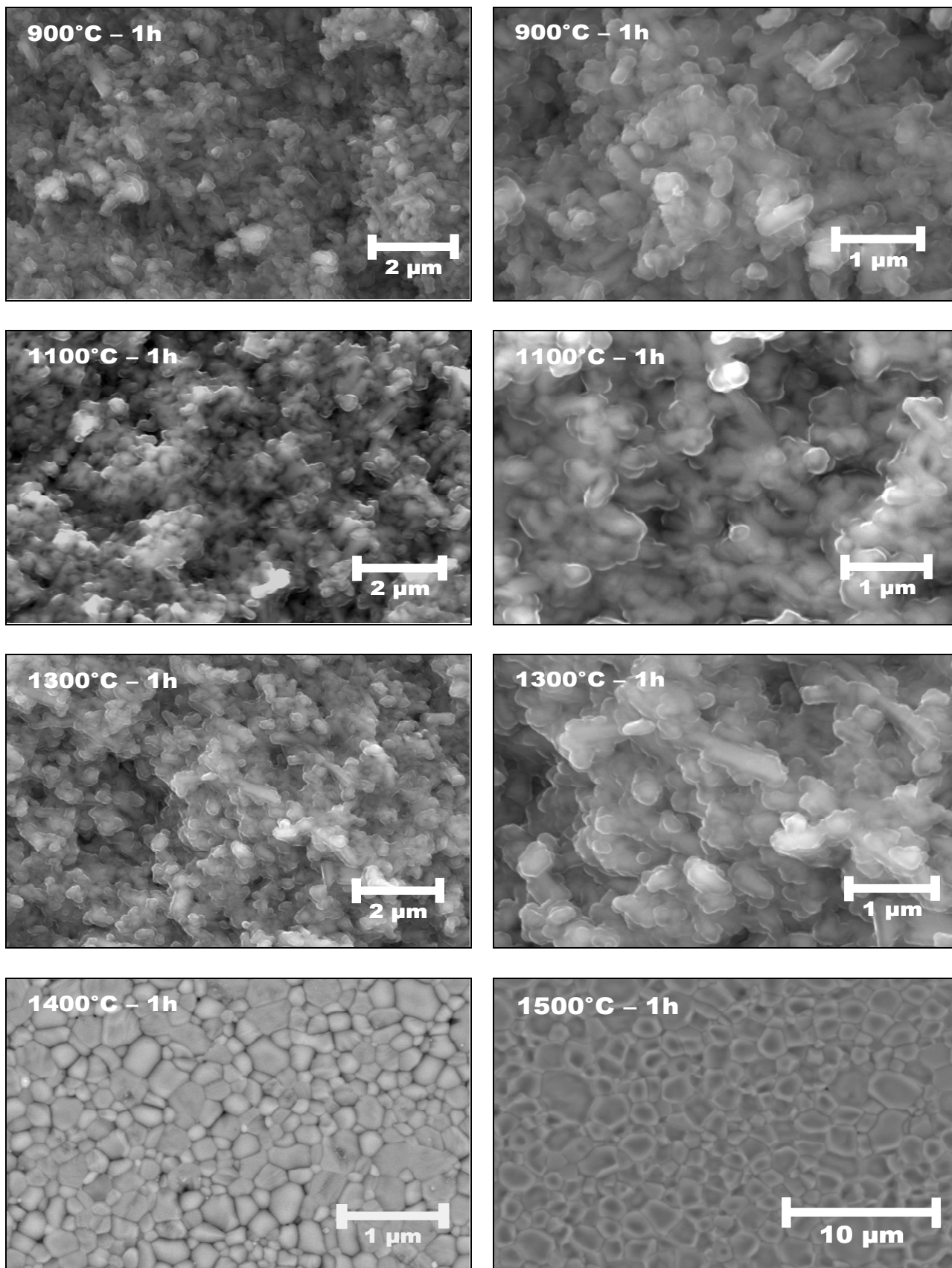


figure VI-7 : Evolution en fonction de la température de frittage de la microstructure de pastilles de LaPO_4

VI.3.3. Influence de la montée en température

L'influence de la vitesse de chauffe sur la densification de LaPO_4 a été testée sous balayage d'air reconstitué. Des essais dilatométriques ont été réalisés pour une vitesse de chauffe de $3^\circ\text{C}/\text{min}$, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ et $30^\circ\text{C}/\text{min}$. Les résultats des analyses dilatométriques sont présentés figure VI-8. Il est important de préciser que le four utilisé suit parfaitement la consigne de température imposée, même à une vitesse de $30^\circ\text{C}/\text{min}$.

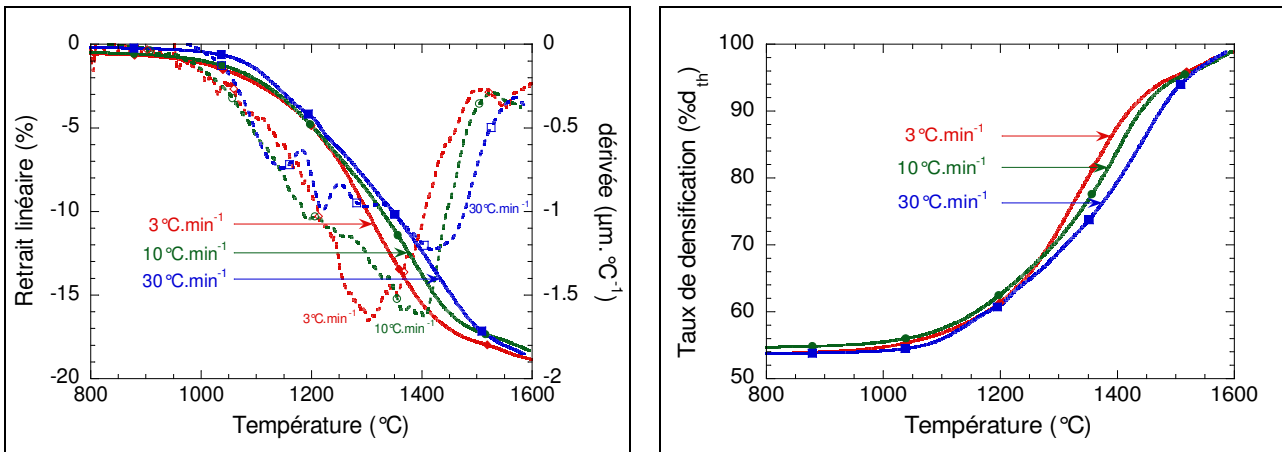


figure VI-8 : Influence de la vitesse de chauffe sur la densification de LaPO_4

Le taux de densification après l'analyse dilatométrique des trois pastilles est égal à $98,9 \pm 1 \%$, $98,0 \pm 1 \%$ et $98,1 \pm 1 \%$ respectivement pour des vitesses de chauffe de $3^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$, $10^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$ et $30^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$. La vitesse de chauffe n'a pas d'influence sur le taux de densification final, compte tenu de l'incertitude pesant sur les mesures. Cependant, deux observations peuvent être faites :

- la densification commence à peu près à la même température quelle que soit la vitesse de montée en température,
- le maximum de la vitesse de densification est décalé vers les hautes températures lorsque la vitesse de chauffe augmente²⁵. Ces observations sont contraires à celles faites par Ababou pour le frittage de l'hydroxyapatite (Ababou 1994). Il montre clairement qu'un frittage lent est néfaste à la densification car l'échantillon demeure trop longtemps dans le domaine basses températures, domaine dans lequel la taille des grains augmente sans densification (mécanismes 1 à 3 de la figure VI-2). La vitesse de densification étant inversement proportionnelle à la taille des particules, le grossissement granulaire doit dans ce cas être évité avant densification.

Ainsi, dans le cas de la monazite LaPO_4 , la densification se produit à plus basse température quand la vitesse de chauffe est faible car la pastille demeure plus longtemps à chaque pas de température. Le fait qu'un frittage lent ne soit pas défavorable à la densification sous entend que le grossissement granulaire en début de frittage est nul ou sans effet sur la densification.

²⁵ La dérivée présentée figure VI-8 est en réalité la vitesse de densification normalisée par rapport à la vitesse de chauffe

$$a : \frac{d\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)}{dT} = \frac{1}{a} \frac{d\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)}{dt} \text{ avec } a = \frac{dT}{dt}$$

La vitesse de montée en température influence la taille des grains en fin de frittage, comme le montrent les microstructures après traitement thermique des pastilles utilisées pour les essais de dilatométrie présentés précédemment (figure VI-9).

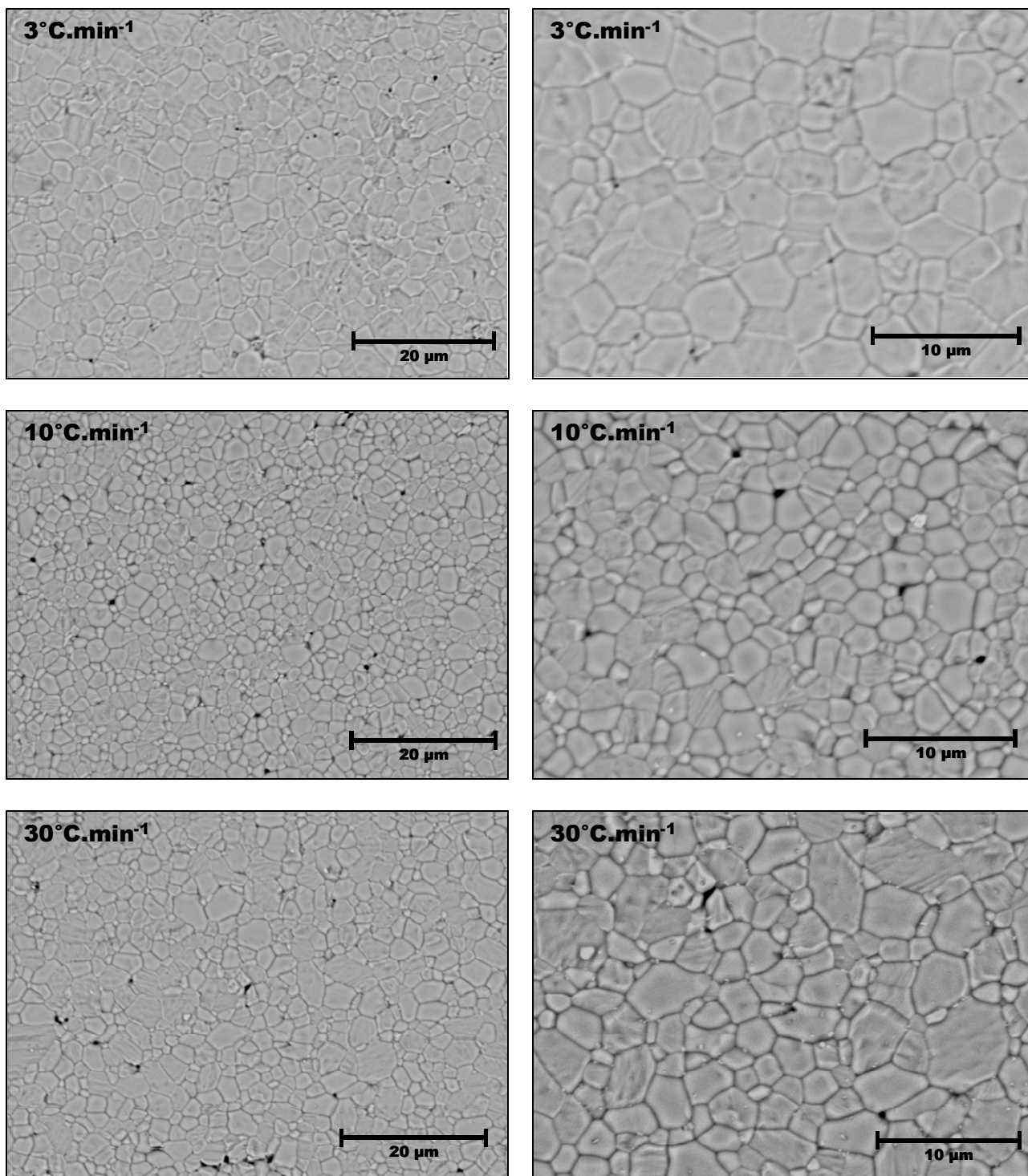


figure VI-9 : Microstructure de pastilles de LaPO₄ frittée sous air à 1600°C en fonction de la vitesse de montée en température

La taille moyenne des grains est égale à 2,55 μm, 1,73 μm et 2,07 μm respectivement pour une vitesse de montée en température de 3°C.min⁻¹, 10°C.min⁻¹ et 30°C.min⁻¹. L'évolution de la taille des grains

n'est pas monotone par rapport à la vitesse de montée en température puisque la microstructure la plus fine est obtenue pour une vitesse intermédiaire ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

VI.3.4. Influence des phases secondaires

Il a été montré dans le paragraphe III.3.1.3 que les phases secondaires susceptibles d'être présentes dans les poudres de monazite sont les phases $\text{La}(\text{PO}_3)_3$ et La_3PO_7 . Il est alors important de connaître les effets de ces deux phases sur le comportement au frittage de la monazite.

L'étude de l'effet de $\text{La}(\text{PO}_3)_3$ sur le frittage de LaPO_4 est issue des travaux de Lucas (Lucas 2003, Bregiroux et al. 2005). La figure VI-10 présente l'analyse dilatométrique d'une poudre de rhabdophane ($\text{LaPO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$, cf § II.2) dont la calcination fait apparaître du métaphosphate de lanthane. Les phénomènes observés dans le domaine de retrait A sont liés à la déshydratation de la rhabdophane, à la transformation structurale rhabdophane – monazite et à l'augmentation de la cristallinité de la poudre. Le domaine B, au cours duquel le retrait est le plus important, correspond à la densification du matériau. La vitesse maximum de densification se situe vers 1100°C , contre 1400°C - 1500°C à partir de la poudre de LaPO_4 attritée (figure VI-8). Cette différence de température peut s'expliquer par la différence de surface spécifique des poudres de départ ($32\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ contre $25\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Au cours de la densification, un accident se produit à partir de 1250°C . Un ralentissement du frittage est observé et est associé à la fusion – décomposition du métaphosphate de lanthane avec formation d'anhydride phosphorique volatil (cf Eq. III.6 p43). La formation de gaz, est responsable de l'apparition dans le matériau d'une contre pression qui s'oppose à la densification. Ainsi, le retrait est totalement stoppée à partir de 1350°C alors que la densité finale de la pastille n'est que de 94,5% de la densité théorique.

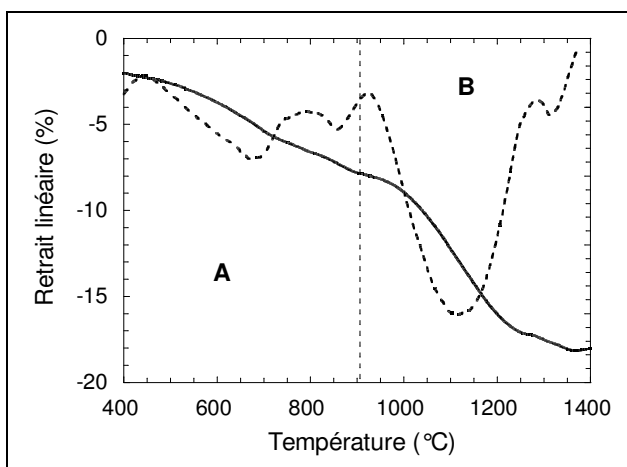


figure VI-10 : Courbe dilatométrique d'une pastille de LaPO_4 contenant $\text{La}(\text{PO}_3)_3$ en phase secondaire

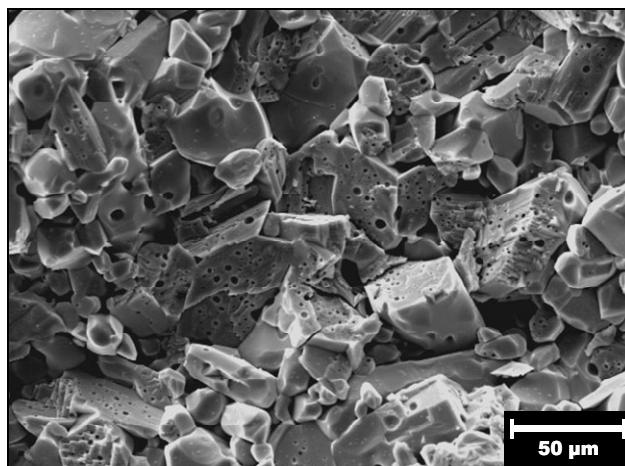


figure VI-11 : Influence de la présence de $\text{La}(\text{PO}_3)_3$ sur la microstructure après frittage de LaPO_4

La micrographie de la figure VI-11 présente la microstructure du matériau après un frittage à 1400°C sous air pendant 1h à partir de la même poudre que celle utilisée pour l'analyse dilatométrique de la figure VI-10. Cette micrographie révèle une importante porosité intra et intergranulaire ainsi qu'un fort grossissement de grains, ceux-ci pouvant atteindre une taille de 50 microns. Il est probable que la présence d'une phase liquide ait pour effet une augmentation de la mobilité des joints de grains, provoquant une séparation pores – joints de grains. Ces résultats montrent que la présence de métaphosphate de lanthane dans la poudre de départ est très préjudiciable au frittage.

L'autre phase secondaire susceptible d'être présente après synthèse par voie solide de LaPO_4 est le composé La_3PO_7 . Il a été montré Chapitre III que contrairement à $\text{La}(\text{PO}_3)_3$, cette phase ne peut être éliminée par simple calcination à haute température. Un essai de dilatométrie a été réalisé sur une pastille élaborée à partir d'une poudre synthétisée avec un rapport La/P égal à 1,1.

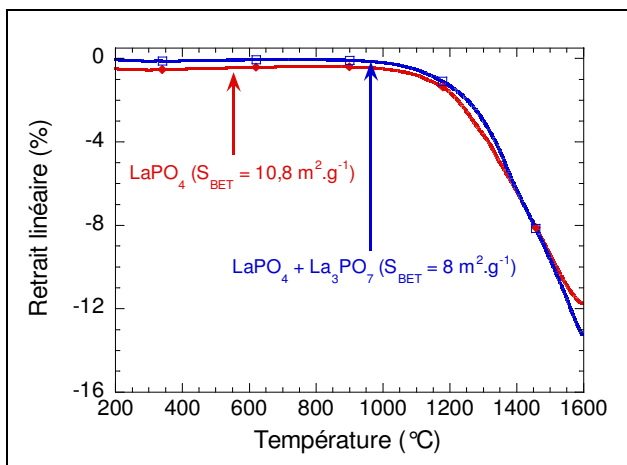


figure VI-12 : Courbe dilatométrique d'une pastille de LaPO_4 contenant La_3PO_7 en phase secondaire

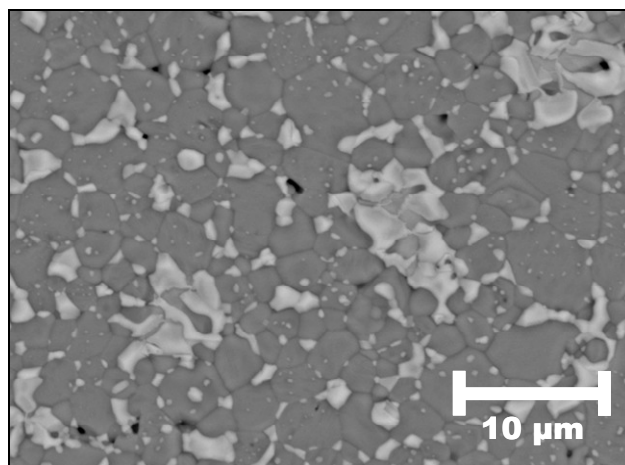


figure VI-13 : Influence de la présence de La_3PO_7 sur la microstructure après frittage de LaPO_4

L'allure de la courbe de retrait en fonction de la température est la même, quelle que soit la composition de la poudre (LaPO_4 ou $\text{LaPO}_4 + \text{La}_3\text{PO}_7$). La phase secondaire La_3PO_7 n'a pas d'influence sur la densification de LaPO_4 dans la proportion testée. Ce résultat n'est pas surprenant dans le sens où La_3PO_7 est stable thermiquement dans la gamme de températures de frittage de LaPO_4 (cf figure II-3 p22), contrairement à $\text{La}(\text{PO}_3)_3$. L'observation au microscope, en électrons rétrodiffusés, de la microstructure de la pastille ayant servi à l'analyse dilatométrique met en évidence que La_3PO_7 (en blanc sur la photo) ségrège au niveau des joints de grains de LaPO_4 . La taille des grains est proche de celle des grains des pastilles élaborées à partir d'une poudre de LaPO_4 pure (figure VI-9).

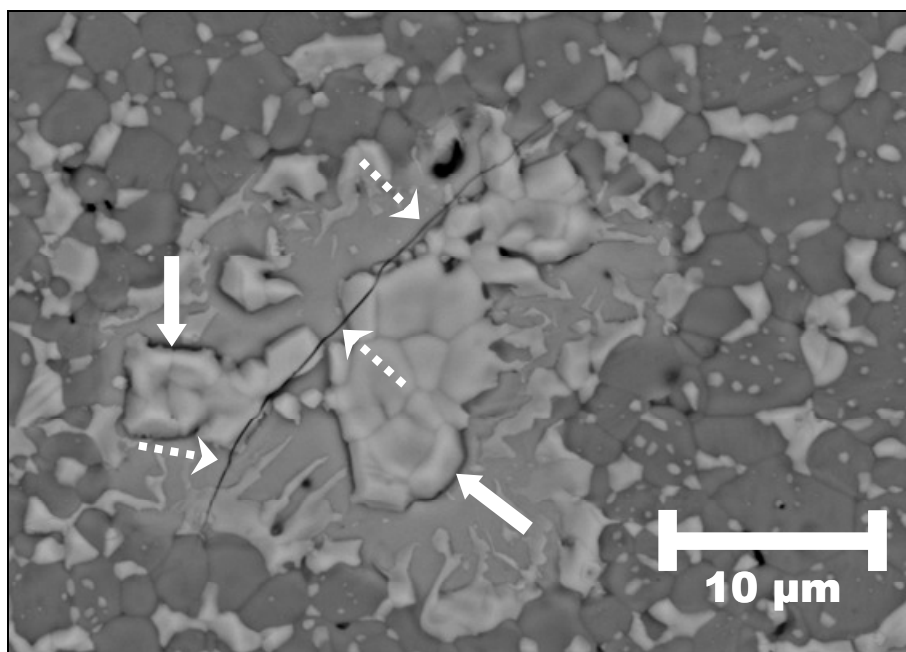


figure VI-14 : Amas de La_3PO_7 dans une pastille de LaPO_4

D'un point de vue densification et grossissement des grains, la présence de La_3PO_7 n'apparaît pas être aussi préjudiciable que $\text{La}(\text{PO}_3)_3$. Cependant, les propriétés des pastilles risquent d'en être affectées, en particulier le comportement en lixiviation, d'autant plus que la résistance à l'altération aqueuse de La_3PO_7 , phase riche en lanthanide (simulant des actinides) n'est pas connue.

Les propriétés mécaniques, et en particulier la résistance en flexion, risquent également d'être affectées par la présence de La_3PO_7 . En effet, la micrographie de la figure VI-14 montre que lorsque cette phase est présente sous forme de gros amas, il apparaît des fissures (flèches en pointillées) et des déchaussements (flèches pleines) au sein de la phase secondaire, probablement dues à une mise sous tension liée à une dilatation supérieure de la phase La_3PO_7 par rapport à LaPO_4 .

VI.4. Etude isotherme du frittage de LaPO_4

VI.4.1. Cas des poudres attritées

VI.4.1.1. Elimination de la porosité ouverte

L'étude de la densification d'un matériau en conditions isothermes permet de déterminer les mécanismes de transport de matière prédominants. Cependant, il convient de distinguer la densification en début de frittage, qui correspond à l'élimination de la porosité ouverte sans grossissement de grains notable, de la densification en fin de frittage ($\rho > 0,9$), qui correspond à l'élimination de la porosité fermée et qui peut s'accompagner de phénomènes de grossissement de grains plus ou moins importants. Ainsi, les études cinétiques sont réalisées dans deux domaines de températures correspondant à ces deux stades du frittage.

L'étude de la densification en début de frittage est réalisée en utilisant la méthode par incrément de température (ou méthode de Dorn) utilisée notamment par Bacmann (Bacmann et Cizeron 1969), Dehaut (Dehaut et al. 2001) et Kutty (Kutty et al. 2001, Kutty et al. 2005) et qui se base sur le modèle de densification décrit par Johnson (Johnson 1969).

La méthode consiste à suivre à l'aide d'un dilatomètre la variation d'épaisseur en fonction du temps d'une pastille à différentes températures de palier. D'après le modèle de Johnson, la vitesse de densification en conditions isothermes dépend du temps selon les relations suivantes :

- dans le cas d'une densification par diffusion en volume,

$$\frac{d\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)}{dt} = n \left(\frac{5,34\gamma\Omega D_v}{kT a^3} \right)^n t^{(n-1)} \quad \text{Eq. VI.1}$$

où $n = 1/2$

- dans le cas d'une densification par diffusion aux joints de grains,

$$\frac{d\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)}{dt} = n \left(\frac{2,14\gamma\Omega b D_b}{kT a^4} \right)^n t^{(n-1)} \quad \text{Eq. VI.2}$$

où $n = 1/3$

Dans ces deux équations, γ est la tension de surface solide – gaz, Ω le volume atomique du matériau, D_v et D_b les coefficients de diffusion dans le volume et au niveau du joints de grains, T la température, a la taille des particules, b l'épaisseur du joint de grain et k la constante de Boltzmann.

En reportant $\text{Ln} \frac{d\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)}{dt} = f[\text{Ln}(t)]$ sur un graphique, on obtient une droite de pente $(n-1)$. Il est

ainsi possible de remonter au mécanisme responsable de la densification.

D'un point de vue expérimental, la détermination de n nécessite une seule analyse dilatométrique. Les isothermes ont été effectuées sous air à 5 températures (1100°C, 1150°C, 1200°C, 1250°C et 1300°C). Les évolutions du retrait et de la vitesse de densification au cours de la mesure dilatométrique sont présentées figure VI-15 et figure VI-16.

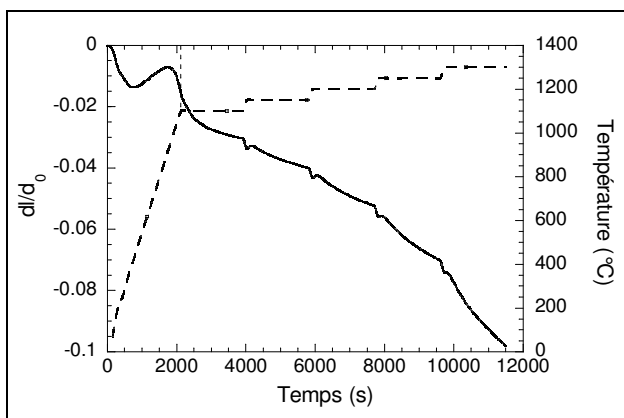


figure VI-15 : Evolution de la densification en fonction de la température et du temps d'une pastille de LaPO_4 attritée

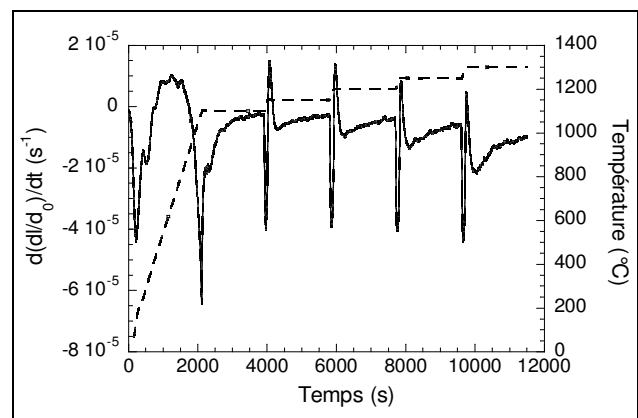


figure VI-16 : Evolution de la vitesse de densification en fonction de la température et du temps d'une pastille de LaPO_4 attritée

Le tracé correspondant à l'égalité $\text{Ln} \frac{d\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)}{dt} = f[\text{Ln}(t)]$ est présenté sur la figure VI-17.

La valeur de l'exposant n des expressions Eq. VI.1 et Eq. VI.2 déduite des pentes des droites de la figure VI-17 est proche de $\frac{1}{2}$, permettant d'affirmer que la densification se fait par diffusion en volume (mécanisme $n^{\circ}4$ sur la figure VI-2). Pour $T = 1100^\circ\text{C}$, la valeur de n est différente, ce qui peut se justifier par le fait que le système n'a pas atteint l'équilibre thermique en raison de la longue montée en température qui le précède, rendant ce palier exploitable. Pour cette raison et dans un souci de clarté, les valeurs à cette température n'ont pas été représentées sur la figure VI-17.

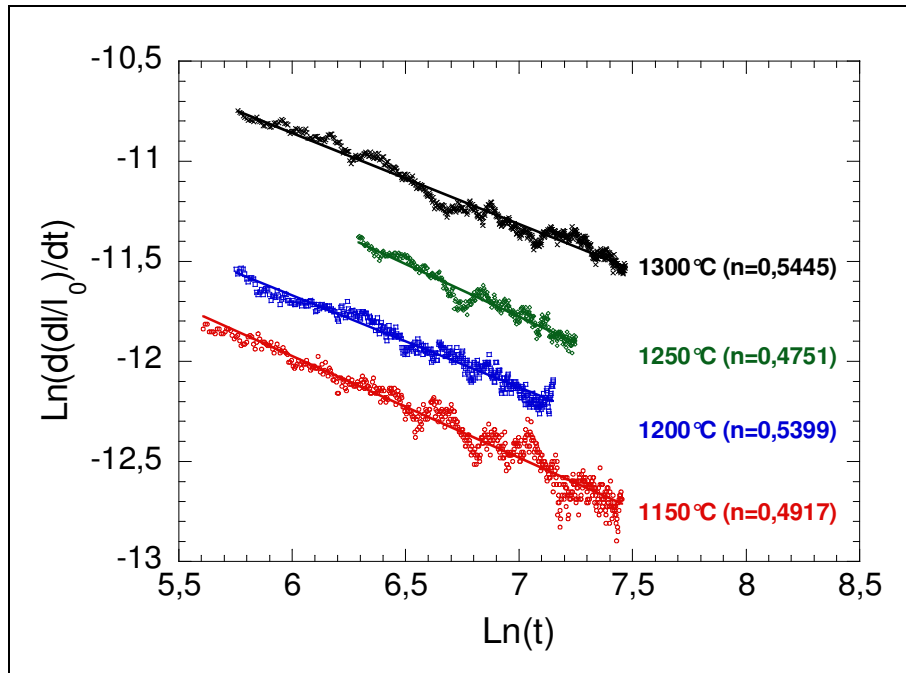


figure VI-17 : Evolution du logarithme népérien de la vitesse de densification en fonction du logarithme népérien du temps en conditions isothermes pour différentes températures

La méthode par incrément de température permet également d’avoir accès à l’énergie d’activation de densification E_D . Celle-ci est obtenue à partir des vitesses de densification en fin de palier à une température T_1 (t_{1f}) et au début de palier à une température supérieure de quelques degrés T_2 (t_{2i}) (cf figure VI-18).

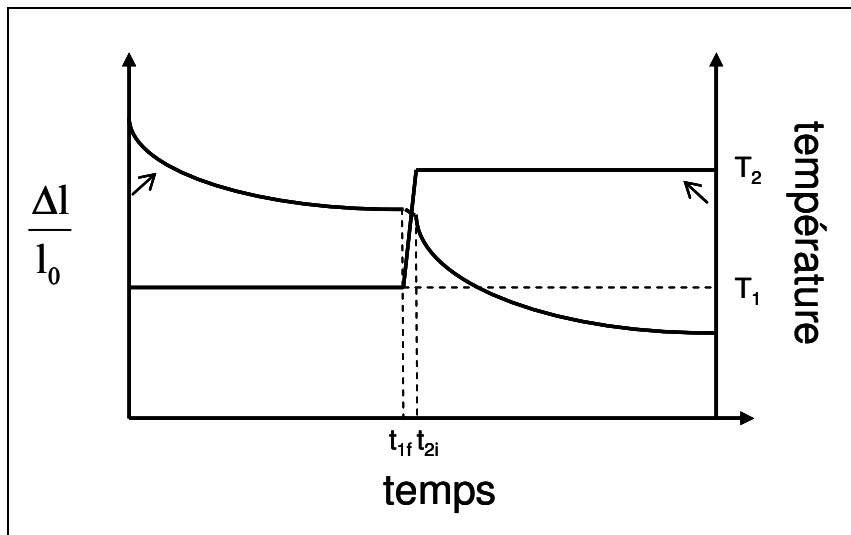


figure VI-18 : Détermination des temps t_{1f} et t_{2i} pour le calcul de l'énergie d'activation de densification par incrément de température en dilatométrie

Comme il a été décrit précédemment (Eq. VI.1 et Eq. VI.2), en conditions isothermes, l’évolution du retrait de l’échantillon en fonction du temps suit une loi du type :

$$\frac{\Delta l}{l_0} = k(T)t^n \quad \text{Eq. VI.3}$$

A partir de cette équation, il est possible d'exprimer la vitesse de densification en fonction du retrait :

$$V = \frac{d\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)}{dt} = nk(T) \left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)^{\frac{n-1}{n}} \quad \text{Eq. VI.4}$$

avec, en supposant négligeable le grossissement de grains :

$$k(T) = \frac{k_0}{T} \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad \text{Eq. VI.5}$$

Si l'écart de température entre T_1 et T_2 n'est pas trop important et si la vitesse de chauffe est suffisamment élevée (cf figure VI-18), alors :

$$\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)_{t=t_{1f}} = \left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)_{t=t_{2i}} \quad \text{Eq. VI.6}$$

En faisant le rapport de l'égalité de l'équation Eq. VI.4 à t_{1f} et t_{2i} et en combinant avec l'équation Eq. VI.5, on aboutit à l'expression suivante :

$$\frac{V_{1f}}{V_{2i}} = \frac{T_2}{T_1} \exp\left[-\frac{E_D}{RT} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] \quad \text{Eq. VI.7}$$

d'où il est possible de tirer l'expression de l'énergie d'activation E_D :

$$E_D = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln\left(\frac{V_{1f} T_1}{V_{2i} T_2}\right) \quad \text{Eq. VI.8}$$

La détermination de V_{2i} est assez délicate (figure VI-19). En effet, après le saut rapide de température entre deux paliers, quelques minutes (Δt) sont nécessaires avant que le système ne retrouve l'équilibre thermique car l'inertie fait que la température dépasse de quelques degrés (ΔT) la température de palier T_2 . Il est alors difficile d'estimer la vitesse réelle de densification en début de palier. La vitesse V_{2i} est déterminée par extrapolation linéaire de la vitesse de densification à la température T_2 jusqu'au temps t_{2i} où la température atteint T_2 pour la première fois (figure VI-19).

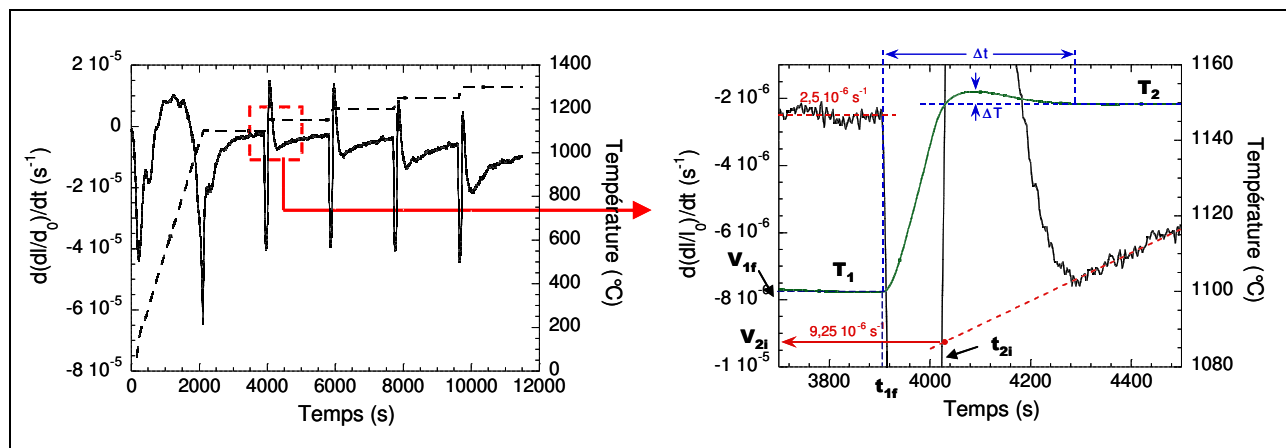


figure VI-19 : Détermination graphique des vitesses de densification en fin et en début de palier

Les résultats des calculs de l'énergie d'activation de densification selon la méthode qui vient d'être décrite sont regroupés dans le tableau VI-1.

T ₁ (K)	T ₂ (K)	V _{1f} (s ⁻¹)	V _{2i} (s ⁻¹)	ΔT (K)	Δt (min)	E _D (kJ.mol ⁻¹)
1423	1473	3.10 ⁻⁶ ± 0,5.10 ⁻⁶	1,15.10 ⁻⁵ ± 0,5.10 ⁻⁶	3	6	480 ± 80
1473	1523	4.10 ⁻⁶ ± 0,5.10 ⁻⁶	1,5.10 ⁻⁵ ± 0,5.10 ⁻⁶	3	6,7	505 ± 80
1523	1573	6.10 ⁻⁶ ± 0,5.10 ⁻⁶	2,7.10 ⁻⁵ ± 0,5.10 ⁻⁶	3	7,5	610 ± 80

tableau VI-1 : Résultats des calculs de l'énergie d'activation de densification E_D par la méthode d'incrément de température

Par cette méthode, le calcul de E_D aboutit à une valeur qui augmente de manière continue avec la température entre 480 kJ.mol⁻¹ et 610 kJ.mol⁻¹, alors qu'elle devrait être constante puisqu'à partir de 1150°C, le mécanisme de densification est le même. Cette variation doit trouver son origine dans la méthode même utilisée pour sa détermination. Il faut notamment souligner l'importante incertitude engendrée par la détermination graphique des valeurs V_{1f} et V_{2i}.

VI.4.1.2. Stade final du frittage

VI.4.1.2.1. Grossissement des grains en fin de frittage

L'étude du grossissement des grains en fin de frittage a été réalisée sur des pastilles de poudre attritée de LaPO₄ frittées sous air à des températures allant de 1400°C à 1500°C pendant des temps de palier compris entre 0 et 20 heures. L'analyse des microstructures a été réalisée à partir de micrographies MEB après révélation thermique des joints de grains (cf Annexe B). Quelques exemples de microstructures sont présentés ci-après.

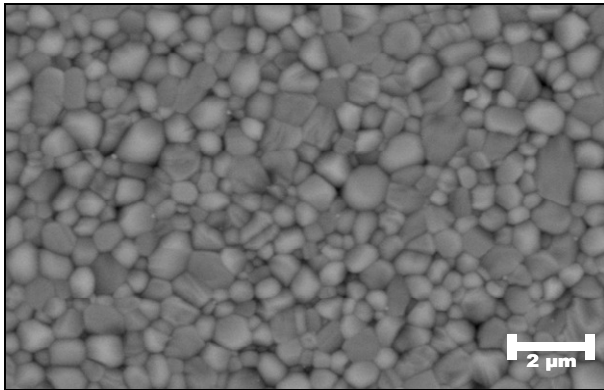


figure VI-20 : Micrographie MEB d'une pastille de $LaPO_4$ frittée à 1400°C sans palier ($\rho=86,7\%$)

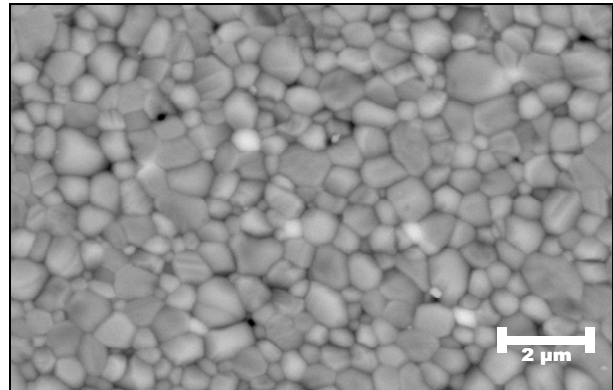


figure VI-21 : Micrographie MEB d'une pastille de $LaPO_4$ frittée à 1425°C sans palier ($\rho=91,7\%$)

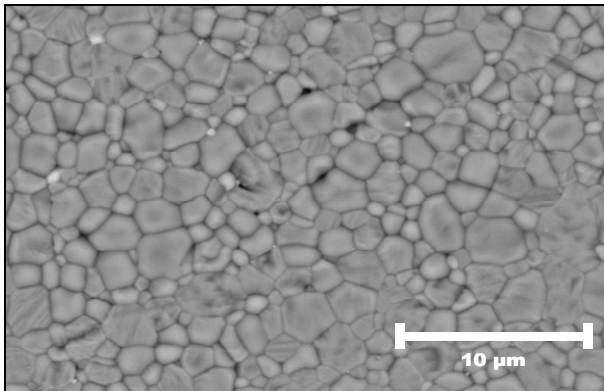


figure VI-22 : Micrographie MEB d'une pastille de $LaPO_4$ frittée à 1450°C pendant 2,5h ($\rho=98,4\%$)

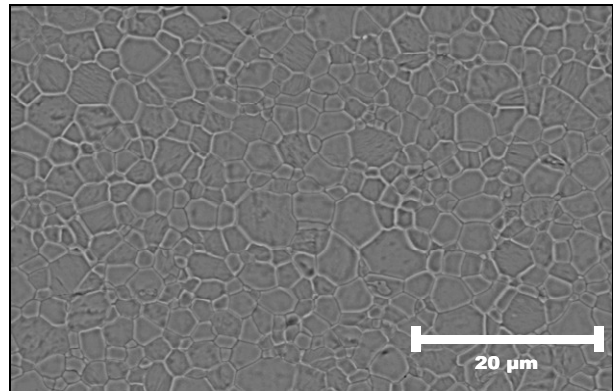


figure VI-23 : Micrographie MEB d'une pastille de $LaPO_4$ frittée à 1500°C pendant 10h ($\rho=98,4\%$)

Les micrographies MEB révèlent très peu de porosité. Quelques pores sont observés au niveau des points triples, mais globalement, très peu de porosité intragranulaire a été observée, permettant d'affirmer qu'il n'y a pas de phénomène de séparation pores - joints de grain en fin de frittage. La taille des grains et la distribution granulaire ont été déterminées en utilisant un logiciel d'analyse d'images (cf Annexe B). Un exemple de distribution granulaire est présenté figure VI-24.

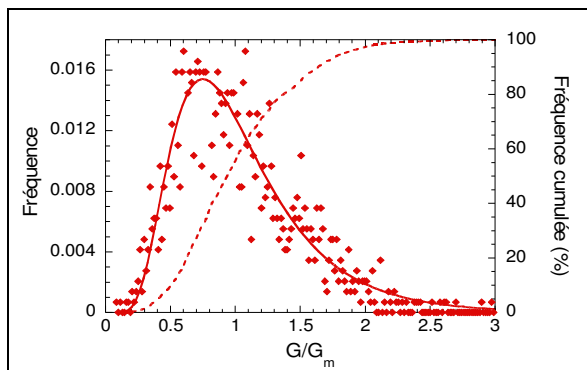


figure VI-24 : Distribution granulaire d'une pastille de $LaPO_4$ frittée à 1500°C pendant 10h

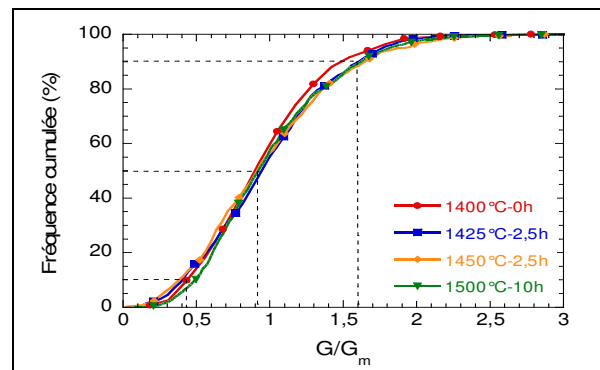


figure VI-25 : Distributions granulaires autosimilaires de pastilles de $LaPO_4$ frittées sous air

Toutes les distributions des microstructures analysées suivent une loi de type log-normale :

$$f(x) = \frac{1}{\sigma(x-x_0)\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{(\ln(x-x_0)-m)^2}{\sigma^2}\right] \quad \text{Eq. VI.9}$$

où m représente la moyenne de x , x_0 sa valeur minimum et σ son écart type.

Les distributions granulaires sont exprimées en coordonnées réduites G/G_m . Ce type de représentation permet de s'affranchir du facteur d'échelle. Ainsi, les distributions peuvent être comparées directement sur un même graphique. La figure VI-25 représente la distribution granulaire correspondant aux micrographies MEB précédentes (figure VI-20 à figure VI-23). Les courbes sont superposables, ce qui permet de vérifier le caractère normal du grossissement granulaire des pastilles de LaPO_4 (Tétard 1997). Pendant le grossissement des grains, la distribution entre petits et gros grains est conservée. Les microstructures sont identiques pour chaque pastille à un facteur d'échelle près.

L'évolution du diamètre cercle équivalent (DCE) en fonction du temps de palier pour différentes températures de frittage est présentée figure VI-26.

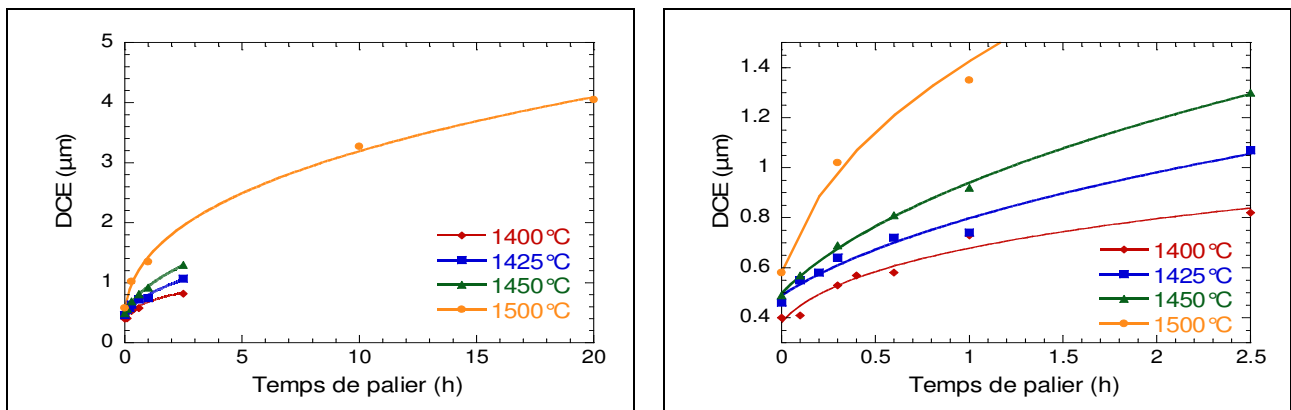


figure VI-26 : Evolution du diamètre cercle équivalent (DCE) des grains avec le temps de palier pour différentes températures de frittage

Les valeurs de taille de grains mesurées sont comprises entre $0,4\mu\text{m}$ et $4\mu\text{m}$, soit une augmentation d'un facteur 10 entre une pastille frittée à 1400°C sans palier et une pastille frittée à 1500°C pendant 20 heures. Les valeurs de DCE en fonction du temps pour chaque température peuvent être modélisées à l'aide d'une loi « puissance » dont l'expression est donnée ci-dessous (Burke et Turnbull 1952, Brook 1976) :

$$G^m - G_0^m = k(T)t \quad \text{Eq. VI.10}$$

$$\text{avec } k(T) = \frac{k_0}{T} e^{-\frac{E_G}{RT}} \quad \text{Eq. VI.11}$$

où E_G est l'énergie d'activation du grossissement granulaire, exprimée en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

L'exposant m dépend du mécanisme de diffusion responsable du grossissement granulaire. Les correspondances entre la valeur de m et le mécanisme sont données dans le tableau VI-2 (Brook 1976).

Croissance contrôlée par les pores	Diffusion superficielle	4
	Diffusion en volume	3
	Diffusion gazeuse (vapeur saturante)	3
	Diffusion gazeuse (gaz inerte)	2
	Evaporation - Condensation dans le pore	2
Croissance contrôlée par les joints de grains	Matériau sans phase secondaire, diffusion à travers le joint de grain	2
	Matériau avec phase secondaire, diffusion à travers cette seconde phase	3
	Matériau avec phase secondaire, coalescence de cette seconde phase par diffusion en volume	3
	Matériau avec phase secondaire, coalescence de cette seconde phase par diffusion aux joints de grains	4
	Matériau avec phase secondaire, freinage par dissolution préférentielle (solubilité forte)	3
	Matériau avec phase secondaire, freinage par dissolution préférentielle (solubilité faible)	2

tableau VI-2 : Valeurs de l'exposant m en fonction du mécanisme de grossissement de grains dans l'expression $G^m - G_0^m = k(T)t$

Les résultats de la régression du grossissement des grains de pastilles frittées à partir de poudres de LaPO_4 attritées, selon la relation $G^m - G_0^m = k(T)t$ (figure VI-26), pour les quatre températures, sont donnés dans le tableau VI-3.

Température (°C)	G_0 (μm)	k ($\mu\text{m}^m \cdot \text{s}^{-1}$)	m	R^2
1400°C	$0,38 \pm 0,04$	$0,19 \pm 0,05$	$4,0 \pm 0,8$	0,9605
1425°C	$0,49 \pm 0,03$	$0,40 \pm 0,05$	$2,6 \pm 0,7$	0,9745
1450°C	$0,50 \pm 0,01$	$0,68 \pm 0,04$	$2,4 \pm 0,2$	0,9983
1500°C	$0,58 \pm 0,08$	$2,4 \pm 0,5$	$2,8 \pm 0,2$	0,9983

tableau VI-3 : Paramètres de la régression selon la relation $G^m - G_0^m = k(T)t$ du grossissement de grains de pastilles de LaPO_4 frittées à 1400°C, 1425°C, 1450°C et 1500°C

Les valeurs des exposants m sont comprises entre 2,4 et 2,8 pour les températures égales à 1425°C, 1450°C et 1500°C. La valeur de m à 1400°C est plus élevée (4) mais l'incertitude est plus grande également en raison du grossissement plus faible à cette température. Il faut également préciser que le modèle cinétique utilisé ne s'applique qu'à des matériaux à porosité fermée, ce qui n'est pas le cas à 1400°C (Brook 1976).

Une valeur de 3 est retenue pour m , les écarts observés pouvant être imputés aux différences entre les modèles desquels sont déduits les équations cinétiques et la réalité. Par exemple, la forme des grains ou la distribution granulométrique de la poudre de départ, ne sont pas prises en considération dans les modèles utilisés. D'après les données du tableau VI-2, une valeur de m égale à 3 peut être corrélée à trois cas possibles :

- Croissance des grains contrôlée par les pores par diffusion en volume,
- Croissance des grains contrôlée par la porosité avec diffusion gazeuse à travers les pores,
- Croissance des grains contrôlée par la présence d'une phase secondaire ségréguée au niveau des joints de grains.

Les observations microstructurales n'ont pas révélé la présence de pores intragranulaires signe d'une séparation pores – joints de grains. Le matériau est également monophasé : la poudre de départ est pure (cf Chapitre III) et les observations MEB en électrons retrodiffusés n'ont pas mis en évidence d'impuretés ségréguées au niveau des joints de grains. Il semblerait donc que la croissance granulaire soit contrôlée par la porosité intergranulaire. Cependant, sur la base de ces seules informations, il est impossible d'affirmer si la matière se déplace autour du pore par diffusion en volume ou à travers le pore par diffusion gazeuse. La connaissance de l'énergie d'activation du grossissement de grains permettrait de trancher entre ces deux phénomènes en la comparant à l'énergie de sublimation du matériau (dans le cas de la diffusion gazeuse) ou aux énergies de diffusion des espèces ioniques constituant le solide (O^{2-} , P^{5+} , PO_4^{3-} , La^{3+}) si elles étaient connues.

L'énergie d'activation a été déterminée selon deux méthodes de calcul :

- tracé de la droite d'Arrhenius de la constante cinétique $k(T)$ déduite des régressions des données selon la loi $G^m - G_0^m = k(T)t$,
- tracé des droites d'Arrhenius des vitesses instantanées de grossissement de grains pour des valeurs de taille de grains fixées.

D'après l'équation Eq. VI.11, le tracé du logarithme népérien du produit $Tk(T)$ en fonction de l'inverse de la température, exprimée en kelvin, doit permettre d'obtenir une droite dont la pente est proportionnelle à l'énergie d'activation E_G :

$$\ln [Tk(T)] = -\frac{E_G}{R} \frac{1}{T} + \ln(k_0) \quad \text{Eq. VI.12}$$

Le tracé d'Arrhenius correspondant à l'équation Eq. VI.12 est représenté figure VI-27.

L'énergie d'activation du grossissement des grains est évaluée à $630 \pm 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La corrélation de la régression linéaire est très bonne.

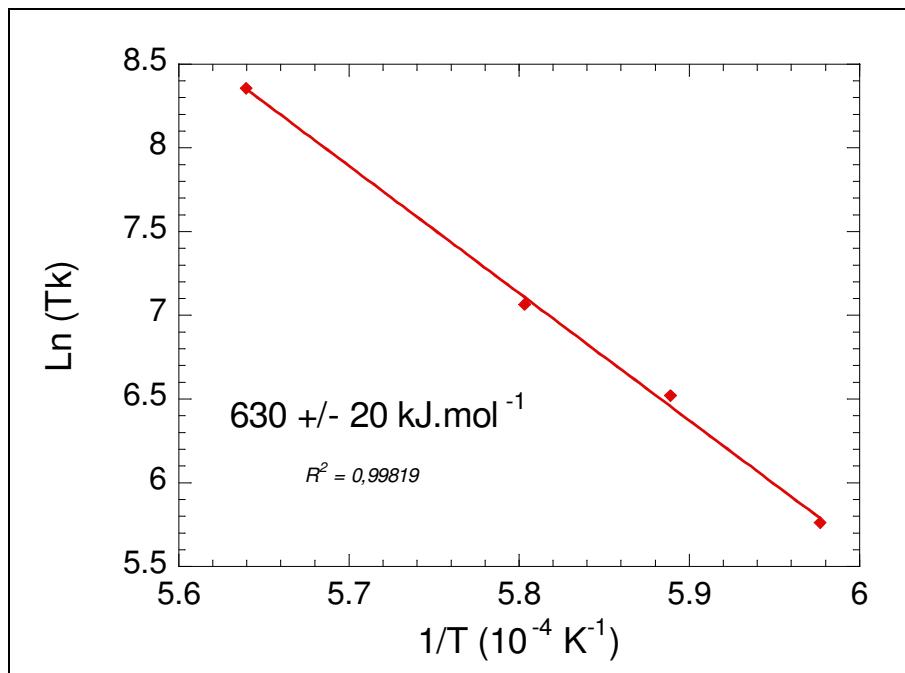


figure VI-27 : Tracé d'Arrhenius de la constante cinétique $k(T)$ de la loi $G^m - G_0^m = k(T)t$

L'autre méthode utilisée pour déterminer l'énergie d'activation est de relever les vitesses instantanées de grossissement de grains à chaque température pour une taille de grains fixée et de tracer la droite d'Arrhenius correspondante. La vitesse instantanée est déterminée pour une taille de grains donnée à partir de la dérivée de la loi cinétique de l'équation Eq. VI.10 :

$$\frac{dG}{dt} = \frac{k_0}{Tm} e^{-\frac{E_G}{RT}} G^{\frac{1-m}{m}} \quad \text{Eq. VI.13}$$

$$\ln\left(T \frac{dG}{dt}\right)_G = -\frac{E_G}{R} \frac{1}{T} + \ln\left(\frac{k_0}{m} G^{\frac{1-m}{m}}\right) \quad \text{Eq. VI.14}$$

Le tracé d'Arrhenius correspondant à l'équation Eq. VI.14 est représenté figure VI-27.

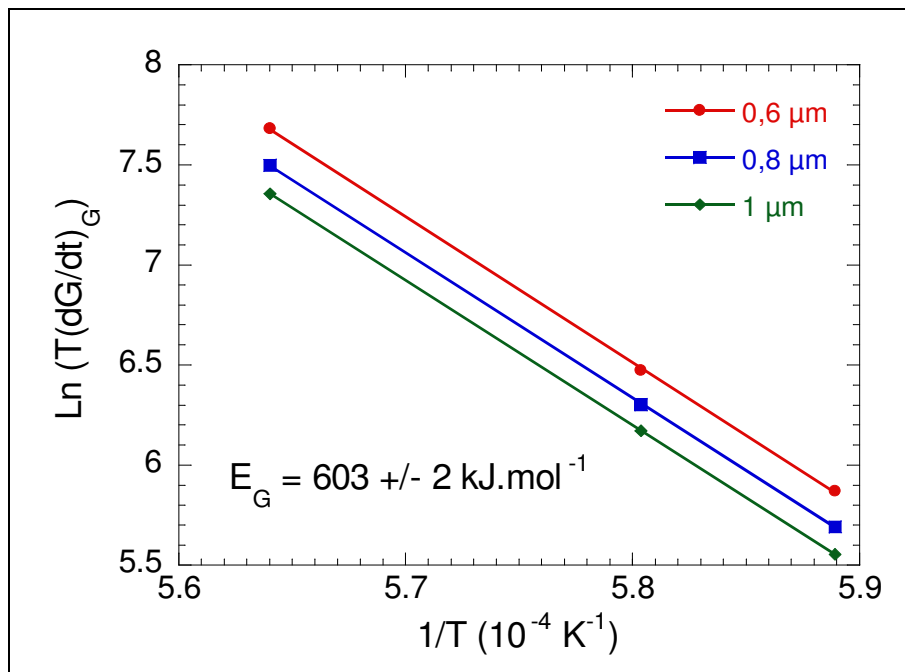


figure VI-28 : Tracé d'Arrhenius des vitesses instantanées de grossissement de grains pour trois tailles de grains différentes

Par cette méthode, l'énergie d'activation est évaluée à $603 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ avec là aussi une très bonne corrélation. Cette valeur est proche de celle obtenue à partir des constantes de vitesse $k(T)$ et est constante quelle que soit la valeur de la taille des grains.

En conclusion, on peut indiquer que l'énergie d'activation de grossissement des grains est supérieure à 600 kJ.mol^{-1} . C'est une valeur relativement élevée, qui laisse penser que la diffusion se ferait plutôt en volume qu'en phase vapeur à travers le pore.

VI.4.1.2.2. Elimination de la porosité fermée

Des pastilles ont été frittées à quatre températures différentes dans la zone de températures de la vitesse maximum de densification déterminée lors du suivi non isotherme du frittage (figure VI-5) et pour

des temps de palier compris entre 0 et 2,5 heures. Les densités hydrostatiques des pastilles en fonction du temps pour les quatre températures sont présentées figure VI-29.

Les résultats des cinétiques de densification peuvent être modélisés à l'aide de la fonction mathématique suivante²⁶ :

$$\rho = \rho_0 + A(1 - e^{-kt}) \quad \text{Eq. VI.15}$$

Les vitesses instantanées sont alors déduites de la dérivée de l'équation Eq. VI.15 :

$$\frac{d\rho}{dt} = kAe^{-kt} \quad \text{Eq. VI.16}$$

En combinant les équations Eq. VI.15 et Eq. VI.16, il est possible d'obtenir la vitesse de densification en fonction du taux de densification :

$$\frac{d\rho}{dt} = k(\rho_\infty - \rho) \quad \text{Eq. VI.17}$$

avec $\rho_\infty = \rho_0 + A$

Les vitesses de densification ainsi déterminées en fonction du taux de densification sont représentées sur le graphique de la figure VI-30.

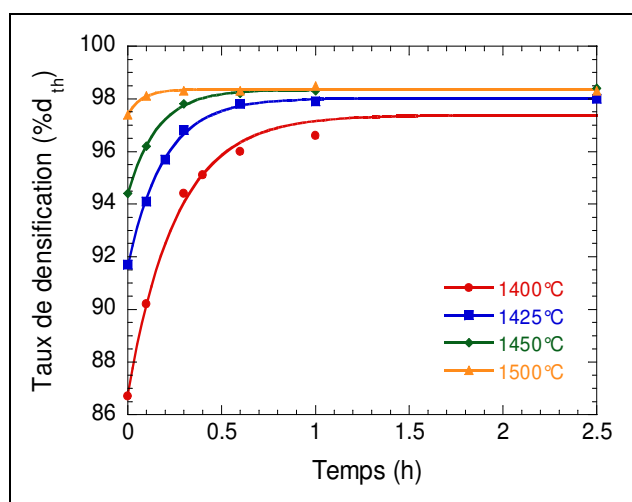


figure VI-29 : Evolution du taux de densification en fonction du temps de palier à 1400°C, 1425°C, 1450°C et 1500°C de pastilles de LaPO₄ élaborées à partir de poudres attritées

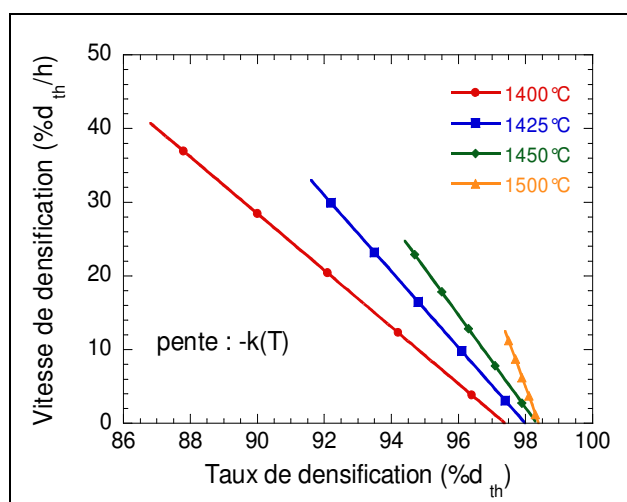


figure VI-30 : Evolution des vitesses de densification en fonction du taux de densification à 1400°C, 1425°C, 1450°C et 1500°C de pastilles de LaPO₄ élaborées à partir de poudres attritées

²⁶ Il est important de noter que cette équation mathématique n'a pas de sens physique car elle n'a pas été déduite d'un modèle théorique. Elle est cependant représentative de l'évolution des valeurs de taux de densification pour le matériau, à la température et au temps de frittage considérés. La dérivée de cette équation permet ainsi de déduire les vitesses instantanées.

Les paramètres des régressions linéaires des données à partir de l'équation Eq. VI.17 sont données dans le tableau VI-4.

	1400°C	1425°C	1450°C	1500°C
ρ_0 (%d _{th})	86,8 ± 0,4	91,6 ± 0,1	94,39 ± 0,06	97,4 ± 0,1
A (%d _{th})	10,6 ± 0,5	6,4 ± 0,1	3,95 ± 0,07	1,0 ± 0,1
ρ_∞ (%d _{th})	97,4 ± 0,9	98 ± 0,2	98,3 ± 0,1	98,4 ± 0,2
k (h ⁻¹)	3,9 ± 0,5	5,2 ± 0,2	6,3 ± 0,3	13 ± 4
R ²	0,99022	0,99855	0,99909	0,96251

tableau VI-4 : Paramètres de la régression de l'évolution du taux de densification en fonction du temps selon l'expression $\rho = \rho_0 + A[1 + \exp(-kt)]$

On remarque que k est homogène à l'inverse d'un temps. On peut supposer alors que k représente la constante cinétique de densification et s'écrit :

$$k = k_0 e^{-\frac{E_D}{RT}} \quad \text{Eq. VI.18}$$

où E_D serait l'énergie d'activation de la densification. Le tracé d'Arrhenius de cette constante est présenté sur la figure VI-31.

L'énergie d'activation de densification a été déterminée par la méthode des vitesses instantanées à taux de densification constant (systèmes dans le même état d'avancement). Les droites d'Arrhenius sont présentées figure VI-32.

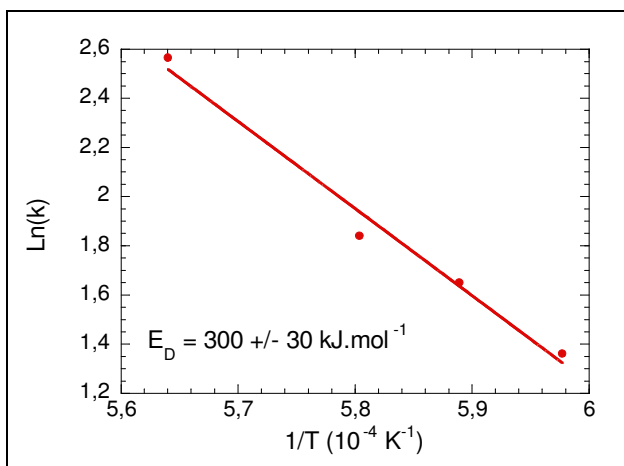


figure VI-31 : Tracé d'Arrhénius du paramètre k(T) de l'équation $dp/dt = -k(T)\rho + k(\rho_0 + A)$

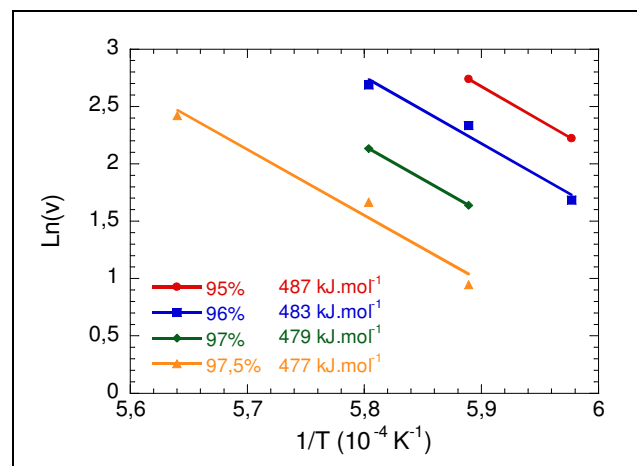


figure VI-32 : Tracé d'Arrhénius des vitesses instantanées de densification

Les valeurs de k suivent une loi d'Arrhenius. La valeur de l'énergie d'activation obtenue à partir de la pente de la droite est de l'ordre de 300 kJ.mol⁻¹. Cette valeur est très inférieure à celle obtenue à partir du tracé d'Arrhenius des vitesses instantanées (480 ± 5 kJ.mol⁻¹). La différence de valeur de E_D entre le calcul à partir de k et celui à partir des vitesses instantanées est surprenante car les deux valeurs sont issues de la même équation (Eq. VI.17). Cependant, il faut rappeler que cette équation n'est qu'une expression mathématique traduisant l'évolution de la densité en fonction du temps. Si elle s'adapte très bien au cas

présent, cette expression n'est pas une loi générale déduite d'un modèle théorique. Ainsi, considérer k comme une constante cinétique est peut-être une erreur. Au contraire, la méthode des vitesses instantanées est une méthode classiquement employée lors d'études cinétiques.

On retiendra donc comme valeur d'énergie d'activation de densification pendant le stade ultime de frittage $480 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$. On remarque que cette valeur est du même ordre de grandeur que l'énergie d'activation de densification déterminée en porosité ouverte (cf § VI.4.1.1), signe que dans les deux cas les mécanismes de diffusion sont vraisemblablement les mêmes (diffusion en volume).

On constate également que l'énergie d'activation de densification est inférieure à l'énergie d'activation de grossissement (respectivement 480 kJ.mol^{-1} contre 600 kJ.mol^{-1}) alors que les deux phénomènes sont gouvernés par la diffusion en volume. Cette différence peut se justifier en détaillant le mécanisme de grossissement de grain par diffusion en volume avec contrôle par les pores (figure VI-33).

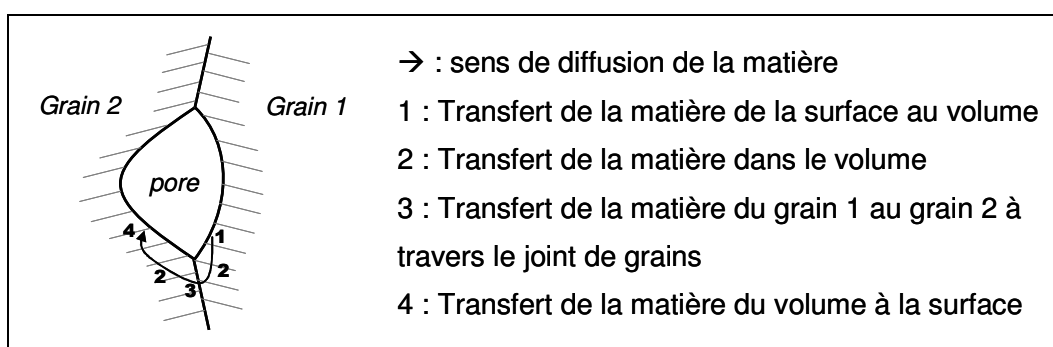


figure VI-33 : Etapes élémentaires du déplacement contrôlé par les pores par diffusion en volume d'un joint de grain

Le mécanisme décrit figure VI-33 est un mécanisme en série. L'énergie d'activation de grossissement de grains par diffusion en volume est alors définie par la somme des enthalpies des étapes élémentaires (Soustelle 1990). Ainsi, en considérant que l'énergie d'activation de diffusion de la matière dans le volume E_2 est l'énergie d'activation de densification E_D ,

$$E_G = E_D + \sum \Delta H_i \quad \text{Eq. VI.19}$$

Cette équation explique pourquoi la valeur de E_G est supérieure à celle de E_D alors que la densification et le grossissement se produisent dans les deux cas par diffusion en volume.

La différence entre les valeurs de E_D et E_G permet également de donner une explication aux phénomènes observés lors des études dilatométriques réalisées à des vitesses de montée en température différentes. Il a été signalé qu'une montée en température rapide retarde la densification. La figure VI-34 montre que dans le cas présent où $E_G > E_D$, le domaine des basses températures est plus favorable à la densification et le domaine des hautes températures au grossissement granulaire. Un tel phénomène a été observé sur d'autres matériaux comme le dioxyde d'uranium UO_2 pour lequel E_G vaut entre 600 et 700 kJ.mol^{-1} et E_D vaut 430 kJ.mol^{-1} (Bourgeois et al. 2001, Dehaut et al. 2001). A l'inverse, si $E_G < E_D$, alors le grossissement sera favorisé pour des faibles températures et la densification pour les hautes températures. C'est le cas notamment de l'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. D'après les travaux d'Ababou, E_G vaut 410 kJ.mol^{-1} et E_D vaut 680 kJ.mol^{-1} (Ababou 1994). Il observe qu'une montée lente en température est néfaste à la densification.

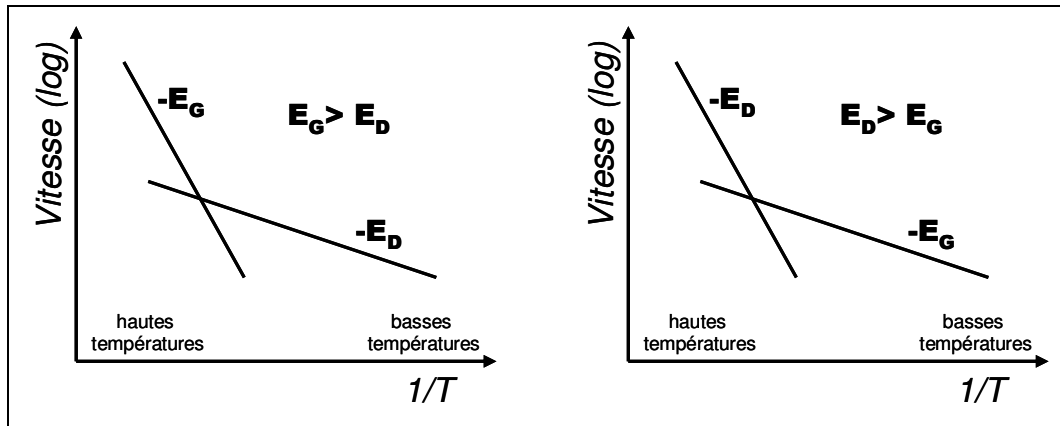


figure VI-34 : Tracés d'Arrhenius du grossissement et de la densification selon les valeurs de E_G et E_D

VI.4.2. Cas des poudres vibro-broyées

VI.4.2.1. Densification

Pour mettre en évidence le lien qui peut exister entre broyage et frittage, une étude dilatométrique des différentes poudres a été réalisée (figure VI-35). La correspondance entre les références des poudres et leurs conditions de broyage sont données Chapitre V. Cette analyse montre que la frittabilité est nettement meilleure pour la poudre attritée que pour les poudres vibro-broyées. La poudre non broyée, quant à elle, atteint difficilement 60% de taux de densification à 1600°C (figure VI-36). Il est intéressant de noter également le comportement extrêmement similaire des poudres PE12b et PE12c, deux poudres qui ont subi le même cycle de broyage, signe d'une bonne reproductibilité du vibro-broyage. Le retrait de la poudre PE8, poudre qui a subi le broyage le plus léger de toutes celles présentées, débute plus tardivement (1300°C) que les autres (1000°C – 1100°C). La poudre PE6 présente le comportement le plus particulier : le retrait débute très tôt (700°C), évolue de manière assez linéaire puis s'accélère brutalement à partir de 1100°C, température à laquelle débute le retrait des autres poudres.

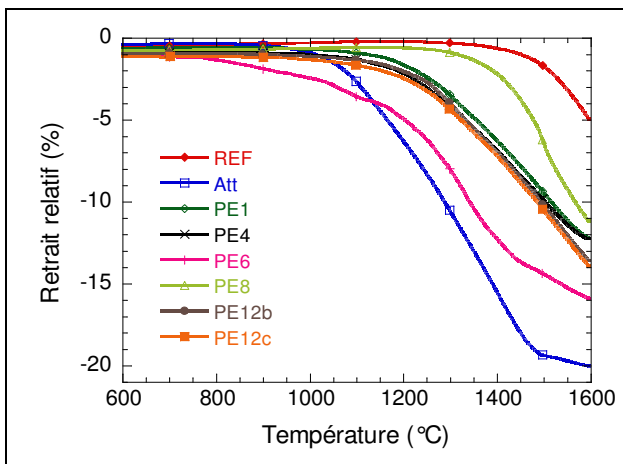


figure VI-35 : Courbes dilatométriques sous air de pastilles de LaPO_4 pour différentes conditions de broyages

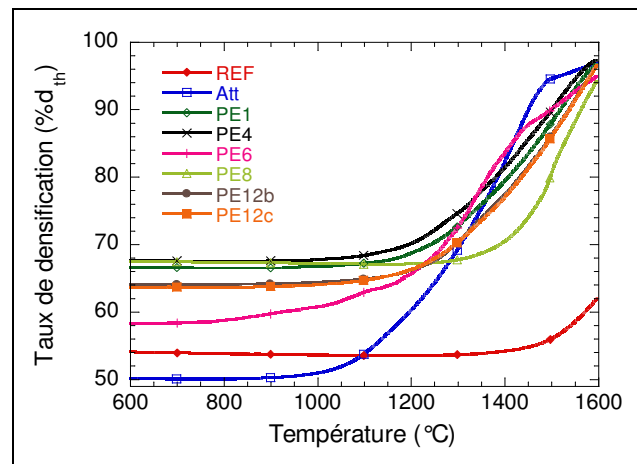


figure VI-36 : Evolution de la densité de pastilles au cours du frittage non isotherme pour différentes conditions de broyage

Malgré certaines différences de comportement pendant la montée en température, toutes les poudres dépassent 94% de taux de densification à 1600°C, à l'exception de la poudre non broyée. L'étude isotherme de la densification en fonction des conditions de broyage est réalisée à 1500°C (figure VI-37).

Les courbes de la figure VI-37 amènent plusieurs remarques :

- la poudre non broyée ne se densifie presque pas. Après un frittage de 20h à 1500°C, le taux de densification ne dépasse pas 70% de la densité théorique.
- toutes les poudres vibro-broyées ont un comportement en frittage similaire, à l'exception de la poudre PE6. Ce résultat peut paraître surprenant à première vue puisque la poudre PE6 est celle qui possède la surface spécifique la plus élevée de toutes les poudres vibro-broyées ($18 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Cependant, rappelons que cette poudre présente également un comportement particulier en dilatométrie (figure VI-35 et figure VI-36).

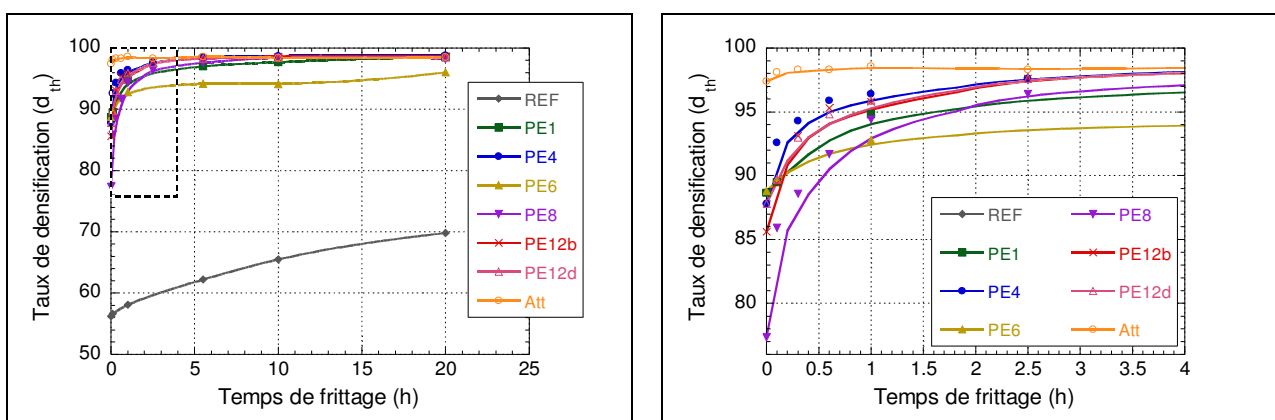


figure VI-37 : Evolution du taux de densification avec le temps de palier à 1500°C en fonction des conditions de broyages des poudres de LaPO_4

Ainsi, à l'exception de la poudre non broyée et de la poudre PE6, un frittage à 1500°C pendant 5h30 permet dans tous les cas d'atteindre un taux de densification proche de 98% de la densité théorique. D'un point de vue densification, le vibro-broyage donne des résultats satisfaisants et proches de ceux obtenus à partir des poudres attritées.

VI.4.2.2. Grossissement des grains en fin de frittage

L'étude du grossissement des grains en fin de frittage à 1500°C a été réalisée pour les pastilles frittées à partir des poudres PE4, PE6 et PE8. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus pour les pastilles élaborées à partir de la poudre attritée. Des exemples de microstructures sont présentés sur les micrographies de la figure VI-38 à la figure VI-43.

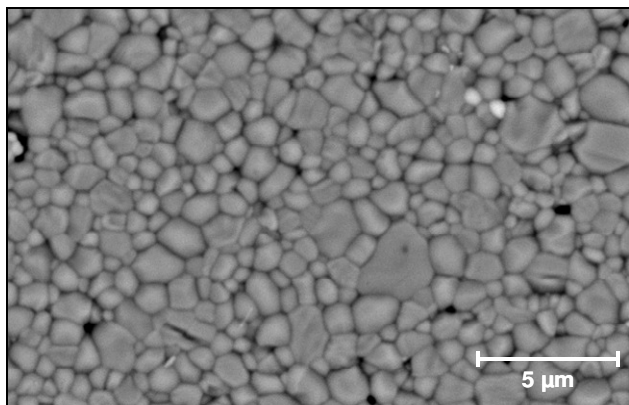


figure VI-38 : Microstructure d'une pastille de LaPO_4
frittée à 1500°C pendant 6 minutes
à partir de la poudre PE4

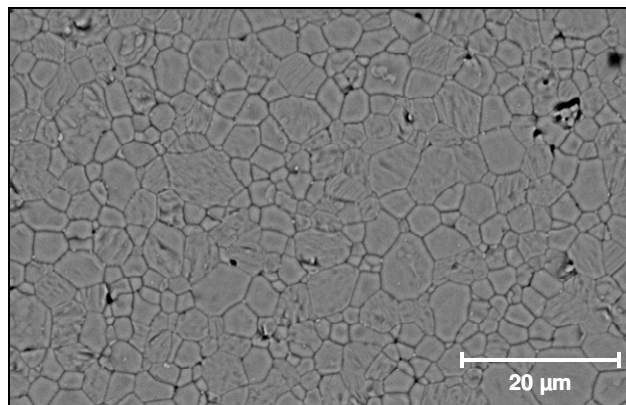


figure VI-39 : Microstructure d'une pastille de LaPO_4
frittée à 1500°C pendant 10 heures
à partir de la poudre PE4

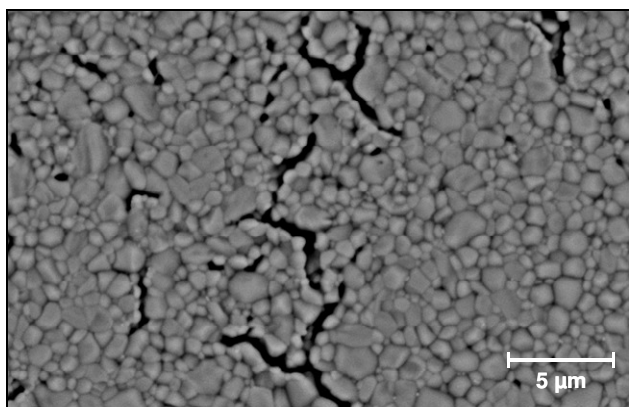


figure VI-40 : Microstructure d'une pastille de LaPO_4
frittée à 1500°C pendant 6 minutes
à partir de la poudre PE6

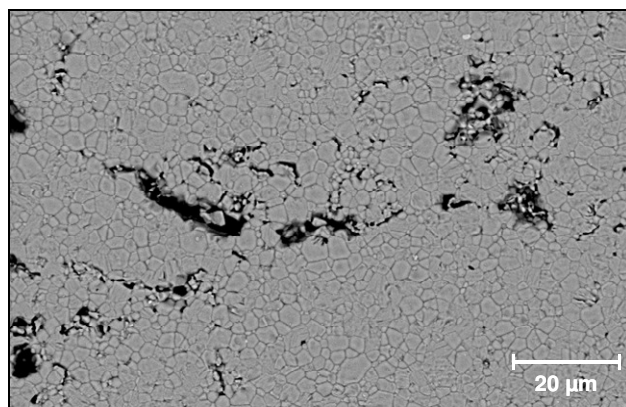


figure VI-41 : Microstructure d'une pastille de LaPO_4
frittée à 1500°C pendant 20 heures
à partir de la poudre PE6

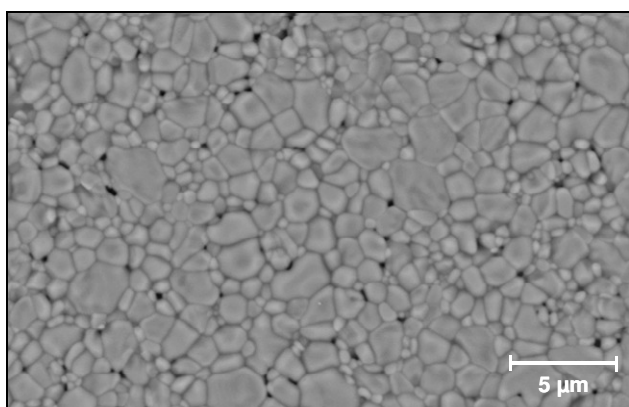


figure VI-42 : Microstructure d'une pastille de LaPO_4
frittée à 1500°C pendant 36 minutes
à partir de la poudre PE8

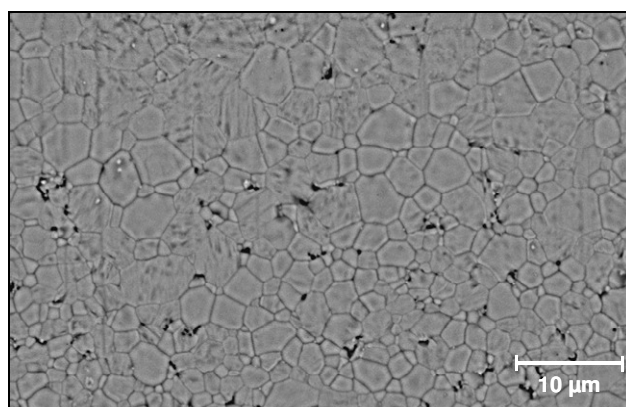


figure VI-43 : Microstructure d'une pastille de LaPO_4
frittée à 1500°C pendant 20 heures
à partir de la poudre PE8

La taille des grains des pastilles frittées à partir des poudres vibro-broyées est similaire à celle des microstructures des pastilles frittées à partir de la poudre attritée. Cette similarité est confirmée par la figure VI-44 qui montre que les distributions granulaires sont autosimilaires quelles que soient les conditions de broyage. Les poudres de départ présentant des répartitions granulométriques différentes (cf § V.3.2), on aurait pu s'attendre à retrouver après frittage cette différence de répartition. Cela rejoint l'observation faite par German dans le cas du frittage en phase liquide (German 1996) qui remarque que la distribution des microstructures est similaire quel que soit le matériau et qu'elle suit une loi sigmoïdale du type²⁷ :

$$\Phi(\%) = 1 - \exp\left(-b \frac{G}{G_m}\right) \quad \text{Eq. VI.20}$$

où $\Phi(\%)$ représente la fréquence cumulée des grains possédant une taille supérieure à G/G_m . D'après les observations de German, b vaut 0,7. Dans notre cas, la valeur de b est comprise entre 0,8 et 0,9. Cela indique que le système ne garde pas en mémoire la répartition initiale imposée par le broyage. Les processus de grossissement des grains sont tels que le système retrouve son équilibre caractérisé par une distribution de type log-normale.

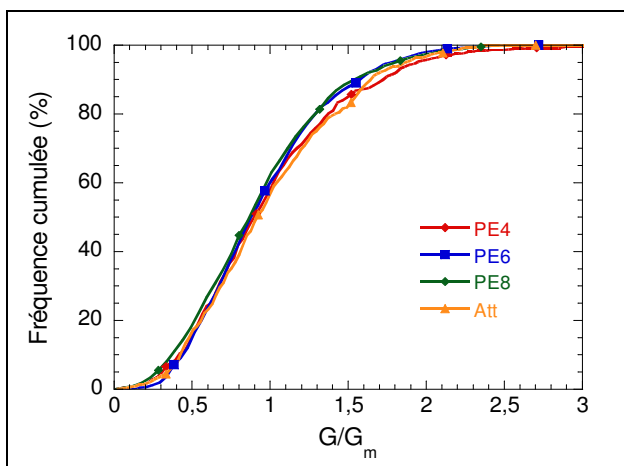


figure VI-44 : Distributions granulaires autosimilaires de pastilles de LaPO_4 frittées sous air à partir de poudres broyées dans des conditions différentes

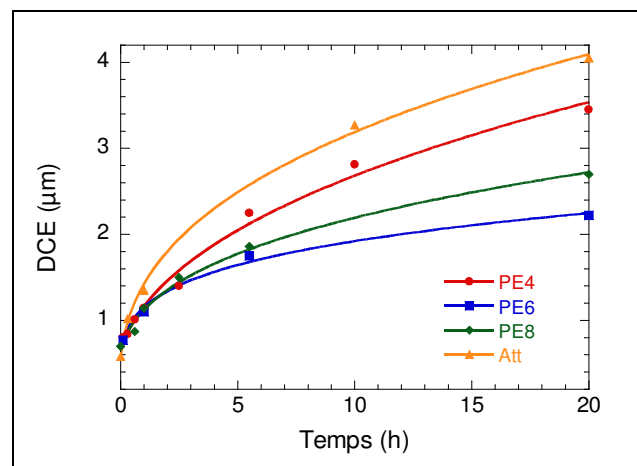


figure VI-45 : Evolution avec le temps de palier du diamètre cercle équivalent (DCE) à 1500°C en fonction du type de broyage

Les différences liées au broyage se situent au niveau de la porosité. Les pastilles PE8 présentent d'avantage de porosité que les pastilles PE4. La poudre PE8 possédant une surface spécifique plus faible que la poudre PE4, la densification est moins rapide, comme cela a été observé précédemment (figure VI-37). La porosité demeure néanmoins intergranulaire.

Les pastilles PE6 présentent quant à elles une porosité particulière. Des pores très allongés, situés selon les joints de grains, sont régulièrement répartis dans le matériau. En ne prenant pas en considération ces grands pores, la microstructure ressemble à celle des échantillons les plus denses observés dans le cas d'autres poudres. En effet, très peu de petits pores sphériques sont observés, comme cela est le cas pour les pastilles PE8 par exemple. Les pastilles PE6 se sont très bien densifiées localement, associé à un grossissement normal. Ainsi, on peut expliquer le faible taux de densification observé par rapport aux autres

²⁷ Cette loi est en fait l'intégrale de la loi log-normale décrite par l'équation Eq. VI.9

pastilles (figure VI-37) par la présence de ces larges pores. Cette observation rejoint celles faites à propos de la poudre PE6 au cours du chapitre précédent. Les caractérisations réalisées sur cette poudre laissent supposer une forte concentration de défauts structuraux en surface des grains due à un broyage trop violent. Lors de la montée en température, les zones de matières riches en défauts recristallisent et voient ainsi leur volume diminuer. Etant donné qu'en frittage en phase solide le réarrangement des grains est presque inexistant, ce retrait, s'il est important, peut provoquer une perte de contact entre les agglomérats, comme cela est schématisé figure VI-46. N'étant plus jointifs, les agglomérats ne peuvent plus établir de ponts de matière entre eux, provoquant l'apparition de failles dans la pastille non frittée. Pour le frittage en phase solide, il a été prouvé que des fissures préexistant avant la densification ont tendance à s'ouvrir pendant le processus de frittage (Linigier et Raj 1987).

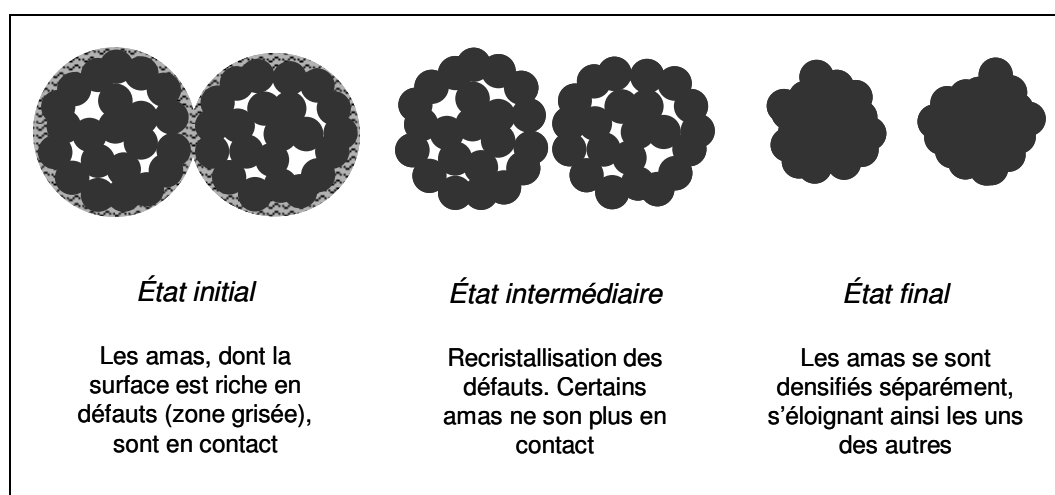


figure VI-46 : Modélisation du frittage de deux agglomérats dont la surface présente une forte concentration de défauts structuraux

Ainsi, il est mis en évidence qu'un vibro-broyage trop violent (masse de poudre trop faible ou fréquence de broyage trop élevée) est néfaste pour le frittage.

L'évolution du diamètre cercle équivalent (DCE) des grains est présentée sur la figure VI-45. Les valeurs de DCE en fonction du temps ont été modélisées à l'aide de l'équation Eq. VI.10. Les résultats des régressions sont présentés dans le tableau VI-5.

Température (°C)	G_0 (μm)	k (μm ^m .s ⁻¹)	m	R^2
Att	0,58 ± 0,08	2,4 ± 0,5	2,8 ± 0,2	0,9983
PE4	0,67 ± 0,1	1,1 ± 0,3	2,5 ± 0,3	0,9890
PE6	0,62 ± 0,2	1,8 ± 0,9	4,4 ± 0,7	0,9931
PE8	0,67 ± 0,08	1,2 ± 0,3	3,2 ± 0,3	0,9922

tableau VI-5 : Paramètres de la régression du grossissement de grains de pastilles de LaPO₄ fritté à 1500°C selon la relation $G^m - G_0^m = kt$ pour différentes conditions de broyage

On constate, que les poudres PE4 et PE8 ont un comportement assez proche de la poudre attritée : G_0 est plus élevée et k plus faible, mais ces différences sont liées au fait que la surface spécifique des poudres PE4 et PE8 est plus faible que celle de la poudre attritée (respectivement 10,8 m².g⁻¹ et 4,5 m².g⁻¹ contre 25 m².g⁻¹). En revanche, la valeur de m est identique pour PE4, PE8 et la poudre attritée, signifiant que le mécanisme de grossissement de grains est le même.

La poudre PE6 présente un comportement différent de celui de la poudre attritée. Les valeurs de G_0 et k sont certes proches de celles obtenues dans le cas de la poudre PE4, mais la valeur de m est supérieure. Le grossissement des grains est plus faible puisque la taille dépend du temps selon une loi puissance en $1/m$. Il semblerait qu'il y ait dans ce cas une différence au niveau des mécanismes de grossissement des grains. Bien que rien ne permette de l'expliquer, il semblerait que l'amorphisation de la poudre lors du broyage soit la cause du faible grossissement observé pour les pastilles PE6.

VI.4.3. Cartes de microstructure

Les cartes de microstructures permettent de suivre l'évolution de la taille des grains en fonction du taux de densification des échantillons (figure VI-47).

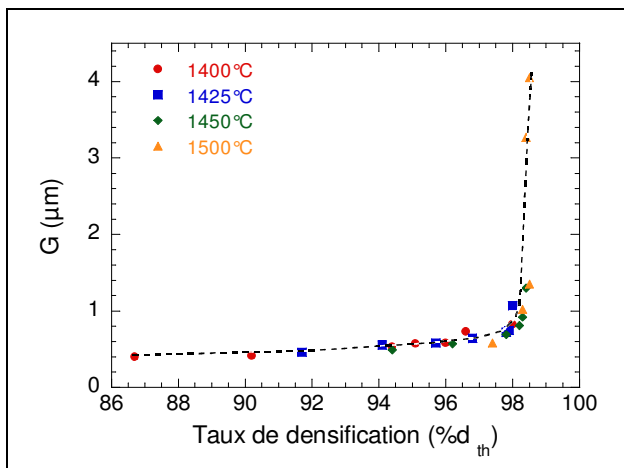


figure VI-47 : Carte de microstructure de pastilles de LaPO_4 élaborées à partir d'une poudre attritée

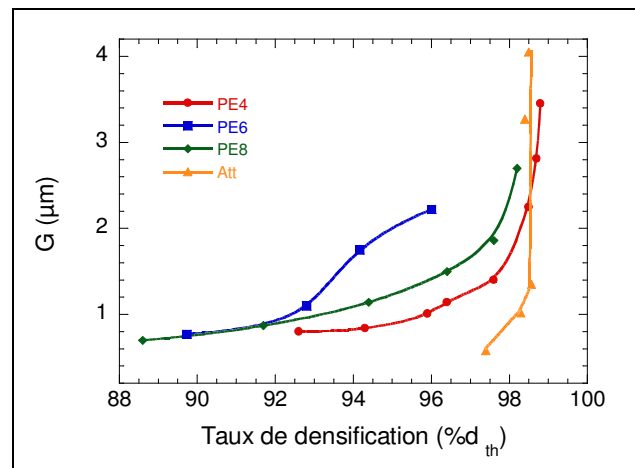


figure VI-48 : Carte de microstructure de pastilles de LaPO_4 pour différentes des conditions de broyage

Dans le cas des échantillons de LaPO_4 frittés à partir de poudres attritées, le grossissement granulaire est très faible tant que la pastille n'a pas atteint un taux de densification de 98% de la densité théorique. A cette valeur de taux de densification et dans les conditions de frittage utilisées, il est possible d'obtenir des pastilles dont la taille des grains est comprise entre 0,6 μm et 4 μm , soit près d'un facteur 7. Que le grossissement granulaire se fasse lorsque la porosité est complètement éliminée confirme le fait que le déplacement des joints de grains est contrôlé par les pores. En effet, tant que la porosité demeure située au niveau de joints de grains, elle exerce une force de freinage limitant la croissance granulaire. A 98% de la densité théorique, les quelques pores encore présents ont une taille suffisamment faible pour que la force de freinage qu'ils exercent sur le déplacement du joint de grains soit négligeable, permettant ainsi au grain de grossir. Cette hypothèse est confirmée par la photo présentée figure VI-49. Cette micrographie met parfaitement en évidence l'effet retardateur des pores sur la croissance granulaire : les grains sont petits dans les zones poreuses et gros dans les zones denses.

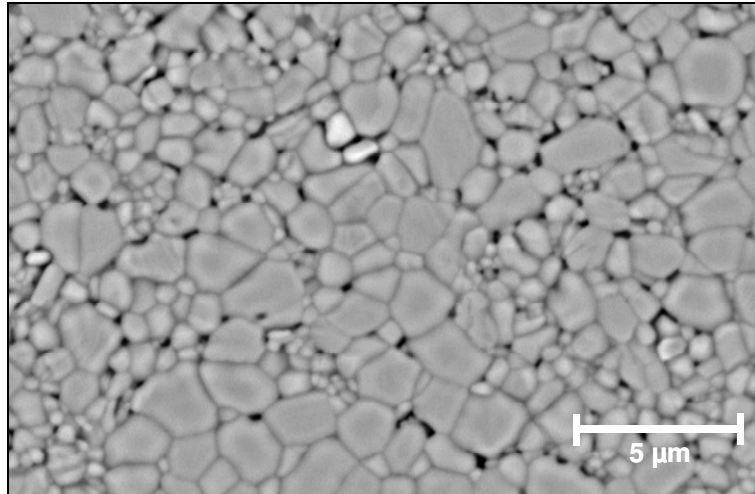


figure VI-49 : Micrographie MEB d'une pastille de LaPO_4 de 88% de taux de densification

L'allure de la carte de microstructure de la figure VI-47 est également cohérent avec le fait que les énergies d'activation de densification sont les mêmes lors du stade intermédiaire (élimination de la porosité ouverte) et lors du stade final du frittage (élimination de la porosité fermée). En effet, l'élimination de la porosité fermée se fait sans grossissement granulaire notable susceptible d'influencer la diffusion. Le mécanisme de transport de matière est le même dans les deux cas (diffusion en volume).

L'observation de la carte de microstructure dans le cas des poudres vibro-broyées met en évidence le comportement différent des pastilles élaborées à partir de la poudre PE6 (figure VI-48). L'allure originale de la courbe PE6 est liée à la présence des macropores associée à un grossissement granulaire dans les zones denses. Cela se traduit par une élévation de la courbe avant un taux de densification de 98%. Il est fort probable que l'allure de la courbe PE6 serait similaire à celle de la courbe PE8 si l'on ne tenait pas compte de la macroporosité. La figure VI-48 confirme également que les pastilles élaborées à partir des poudres PE4 et PE8 ont un comportement en frittage très proche des pastilles élaborées à partir de la poudre attritée. Il est donc possible, à partir de poudres vibro-broyées, d'élaborer des pastilles identiques à celles obtenues à partir d'une poudre attritée, si les conditions de vibro-broyage sont adaptées. Une température supérieure et un palier plus long sont néanmoins nécessaires pour obtenir la même microstructure.

Les résultats présentés jusqu'à présent concernaient les poudres sélectionnées à la fin du Chapitre V (Att, PE4 et PE8). Cependant, quelques observations ont également été réalisées sur d'autres pastilles. Il a parfois été observé un grossissement anormal, caractérisé par la présence de très grands grains renfermant de la porosité fermée intragranulaire (figure VI-50).

Il est possible de proposer une explication à ce phénomène en analysant la carte de microstructure de la figure VI-51. Ce graphique, établi par Brook (Brook 1969, Brook 1976) présente en échelle logarithmique l'évolution du diamètre des grains en fonction du diamètre des pores. En début de frittage, aucune densification ne s'est encore produite. On se situe alors dans la zone du contrôle par les pores. Il a été montré précédemment que la porosité exerce une force de freinage très importante, à tel point que le grossissement granulaire est pratiquement inexistant tant qu'il subsiste de la porosité au niveau des joints de grains. Le grossissement granulaire peut alors avoir lieu dans deux cas de figures :

- la taille des particules en début de frittage est suffisamment faible pour éviter la zone de séparation pores – joints de grains (flèche pleine sur la figure VI-51). Le grossissement granulaire débute alors à partir du moment où le système a atteint l'état d'égale mobilité des pores et des joints

de grains, modélisé sur le graphique par la droite. Puis on entre dans le domaine de grossissement contrôlé par le déplacement des joints de grains. Les pores restent situés au niveau des joints de grains et le grossissement est normal. C'est le cas des pastilles élaborées à partir des poudres Att, PE4 et PE8.

– la taille des particules en début de frittage est trop importante (flèche en pointillés sur la figure VI-51). La diminution de la taille des pores pendant la densification se fait sans grossissement des grains jusqu'au moment où le système rentre dans la zone de séparation pores – joints de grains. A ce moment-là, la porosité devient intragranulaire et les joints de grains, alors libres de la force de freinage exercée par les pores, peuvent se déplacer à plus grande vitesse, entraînant l'apparition de grains de grande taille contenant de la porosité fermée intragranulaire (figure VI-50).

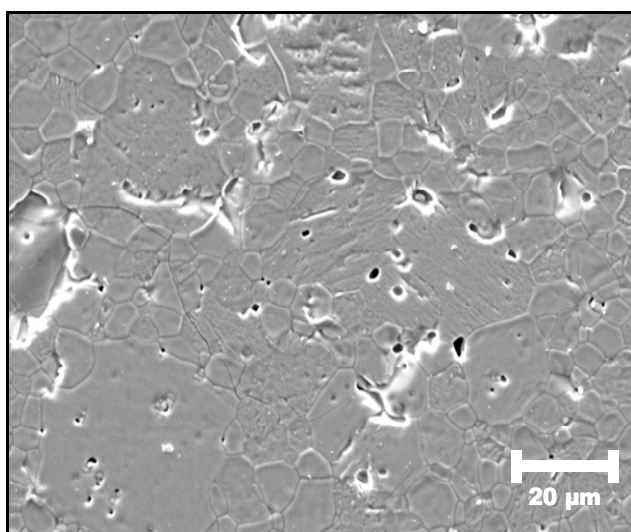


figure VI-50 : Exemple de grossissement anormal, cas d'une pastille frittée à 1500°C-10h ($S_{BET} = 6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

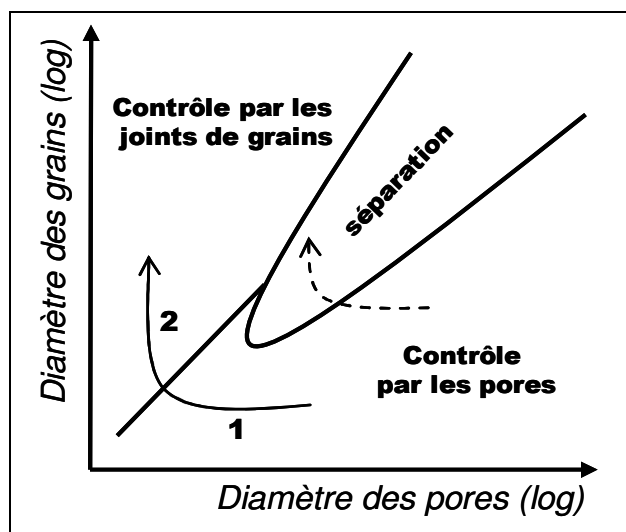


figure VI-51 : Carte de microstructure dans le cas d'un déplacement des pores par diffusion en volume

Cette observation met en évidence l'importance du broyage sur la frittabilité d'une poudre. Ainsi, dans le cas de LaPO_4 , il est impératif d'utiliser une poudre suffisamment bien broyée pour éviter les phénomènes de séparation pores – joints de grains, phénomènes qui, la plupart du temps, font chuter les propriétés du matériau. Cependant, rappelons que dans le cas de l'utilisation du vibro-broyage, un broyage excessif est néfaste pour le frittage, puisqu'il engendre l'apparition d'une grande quantité de défauts microstructuraux en surface des grains. Le juste milieu doit être trouvé. Au vu des résultats présentés dans ce chapitre, le cycle de broyage PE4 (8g de poudre, 1 bille de 20 mm de diamètre, 3 cycles de 20 minutes de broyage à la fréquence d'oscillation de 18 Hz) donne les meilleurs résultats, par comparaison à ceux obtenus à partir de la poudre attritée. Le cycle PE8, qui est le même que PE4 à la différence près qu'un seul cycle est employé, donne également des résultats satisfaisants et possède l'avantage d'être moins pénalisant en termes de temps, de pénibilité et de perte de poudre (cf Chapitre V). Ce paramètre doit être pris en compte pour un broyage de matières radioactives en boîte à gants ou en cellule blindée.

VI.5. Effet des cations

Tous les résultats de frittage de la monazite présentés jusqu'à présent ont été obtenus sur LaPO_4 . Des essais de frittage ont également été effectués avec d'autres terres rares afin de s'assurer que les conclusions issues de ces études peuvent être généralisées à toutes les compositions de $\text{TR}^{3+}\text{PO}_4$.

Le suivi du taux de densification en fonction du temps à 1500°C de pastilles de monazite élaborées à partir de poudres vibro-broyées selon le protocole PE8 est présenté figure VI-52.

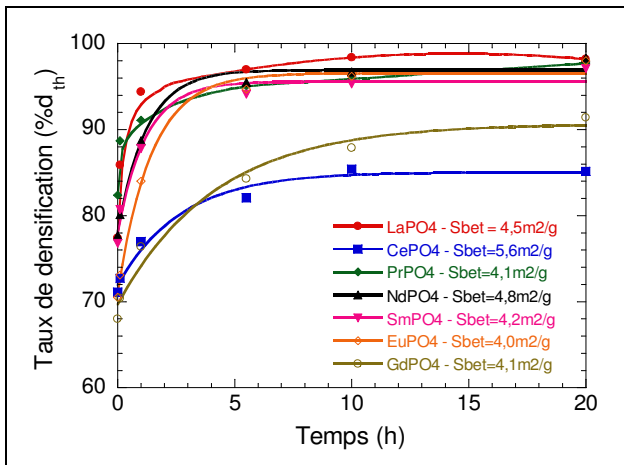


figure VI-52 : Evolution de la densité en fonction du temps de palier à 1500°C sous air de pastilles pressées à partir de poudres broyées selon le protocole PE8 pour différentes terres rares

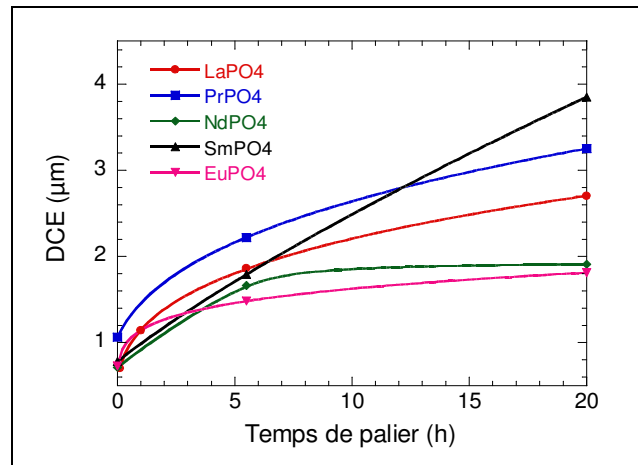


figure VI-53 : Evolution du diamètre cercle équivalent (DCE) avec le temps de palier à 1500°C en fonction de la terre rare pour des pastilles élaborées à partir de poudres vibro-broyées PE8

Sauf dans les cas de CePO₄ et GdPO₄, la densification à 1500°C suit la même évolution quelle que soit la terre rare. Les pastilles de CePO₄ et GdPO₄ présentent un comportement particulier au frittage. Malgré une surface spécifique des poudres de départ équivalente voire plus élevée que celle des autres poudres, aucune pastille ne dépasse 90% de taux de densification. Ce résultat est d'autant plus surprenant que les résultats de frittage de CePO₄ disponibles dans la littérature ne confirment pas cette observation. A noter également que des essais de frittage sur des poudres de CePO₄ synthétisées par voie liquide et broyées par attrition ($S_{BET} = 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ont montré un comportement au frittage identique à celui de la poudre de LaPO₄ attritée. Peut-être la raison de ce phénomène est elle à rechercher du côté de la qualité des poudres de CePO₄ et GdPO₄ élaborées par voie solide ? Cependant, aucune des caractérisations effectuées sur ces poudres n'a mis en évidence une quelconque anomalie (présence d'une phase secondaire ou morphologie particulière des grains...).

Par manque de temps, peu de microstructures ont pu être analysées, ne permettant pas d'établir des lois cinétiques. Cependant, il est possible de faire quelques remarques : si l'on prend comme référence les résultats obtenus pour LaPO₄, l'étude du grossissement granulaire en conditions isothermes à 1500°C fait apparaître deux tendances (figure VI-53), visibles également sur la carte de frittage (figure VI-54) : les pastilles de NdPO₄ et EuPO₄ présentent un faible grossissement granulaire à l'inverse des pastilles de SmPO₄ et PrPO₄ dont les grains dépassent 3 μm après un frittage à 1500°C pendant 20 heures. On constate également que l'évolution de la taille des grains des pastilles de SmPO₄ est linéaire. Il faut tout de même rester prudent concernant cette observation car seulement trois temps de palier ont été testés. Cependant, on sait qu'une évolution linéaire de la taille des grains en fonction du temps peut être observée dans le cas d'un grossissement anormal (Carpay 1977). Les observations des microstructures n'ayant pas révélé la présence de gros grains, l'hypothèse du grossissement anormal peut être écartée. L'analyse de la microstructure de SmPO₄ pour d'autres temps de palier permettrait d'affiner la courbe cinétique.

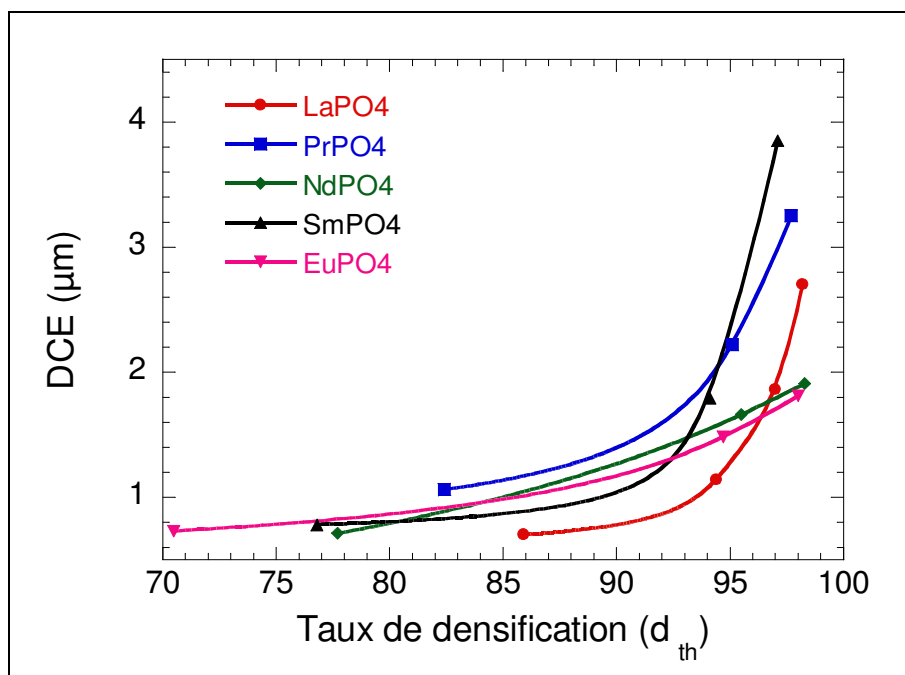


figure VI-54 : Carte de microstructure de pastilles de monazites élaborées à partir de poudres vibro-broyées selon le protocole PE8

VI.6. Conclusion

L'étude du frittage de la monazite LaPO₄ a été entreprise à partir d'une poudre attritée présentant une surface spécifique de 25 m².g⁻¹. La densification débute à 800°C et la température optimale de frittage se situe entre 1450°C et 1500°C. Les résultats des études cinétiques révèlent que la densification et le grossissement des grains se produisent par diffusion en volume. La croissance granulaire est contrôlée par la mobilité des pores, de telle sorte qu'elle ne débute que lorsque le matériau a atteint un taux de densification de 96% de la densité théorique.

L'influence des phases secondaires phosphatées sur le frittage de LaPO₄ a également été étudiée : la présence dans la poudre de départ de La(PO₃)₃ aboutit à l'obtention d'échantillons poreux à gros grains. La présence de La₃PO₇ ne perturbe ni la densification, ni le grossissement granulaire de LaPO₄, mais peut provoquer l'apparition de microfissures lors du refroidissement après frittage en raison de différences de dilatation entre ces deux phases.

La comparaison de l'aptitude au frittage de poudres vibro-broyées et de la poudre attritée a permis de valider les conclusions établies à l'issue du chapitre V. Le protocole PE4 (8 grammes de poudre, une bille de 20 mm, broyage à la fréquence 18 Hz pendant 3 cycles de 20 minutes) est celui qui permet d'obtenir des poudres dont la frittabilité est la plus proche de celle de la poudre attritée. Cette étude confirme également l'effet très néfaste d'un vibro-broyage trop violent de la poudre sur son aptitude au frittage. A l'inverse, il a pu être observé qu'un broyage trop léger de la poudre pouvait être responsable d'un grossissement anormal des grains.

Chapitre VII. Propriétés mécaniques et thermiques de céramiques à structure monazite

VII.1. Introduction

L'idée d'utiliser des composés à structure monazite comme matériaux de conditionnement de radionucléides provient des observations géologiques des échantillons naturels. Une fois les méthodes d'élaboration de ces matériaux mises au point en laboratoire, il est important de s'assurer que leurs propriétés, qui en ont fait un candidat pour le conditionnement spécifique, sont proches de celles des échantillons naturels. Dans le cadre d'une application de la monazite comme matrice de conditionnement des actinides mineurs, les propriétés les plus importantes du matériau sont la résistance à l'altération aqueuse et le comportement sous irradiations internes et externes (cf Chapitre 1). Cependant, la connaissance des propriétés thermiques et mécaniques est également nécessaire, et ceci pour plusieurs raisons dont en voici quelques exemples :

- une céramique contenant les radionucléides doit présenter une surface d'échange avec l'extérieur minimum afin de diminuer son altération par l'eau de ruissellement. Or, l'apparition de fissures dans une pièce a pour conséquence l'augmentation la surface spécifique de celle-ci. Le matériau devra donc posséder une ténacité la plus élevée possible, associée à une bonne résistance aux chocs mécaniques et thermiques,
- les radionucléides à conditionner sont des éléments thermogènes. Les propriétés thermiques (conductivité thermique, chaleur spécifique...) sont par conséquent des paramètres indispensables pour la conception du colis de déchets et pour la modélisation de son comportement dans des conditions de stockage en formations géologiques.

L'étude bibliographique présentée Chapitre 1 a fait apparaître la pauvreté des informations concernant les propriétés mécaniques et thermiques de composés à structure monazite. S'il est possible, en rassemblant toutes les données disponibles à ce sujet, d'obtenir au minimum une valeur pour chaque propriété (résistance en flexion, conductivité thermique...), l'impact de la microstructure (taille des grains et taux de porosité) sur ces propriétés n'a jamais été abordé, celle-ci étant très rarement précisée. L'étude de frittage présentée dans le chapitre précédent a montré qu'il est possible de contrôler la microstructure des pastilles de monazite en faisant varier les conditions de broyage et/ou le cycle thermique de frittage. L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre est de mettre à profit cette connaissance pour étudier l'effet de la microstructure sur les propriétés mécaniques et thermiques de la monazite synthétique. L'effet de la composition chimique sur ces propriétés a également été évalué.

VII.2. Propriétés thermiques

VII.2.1. Coefficient de dilatation thermique

VII.2.1.1. Définition

Le coefficient de dilatation thermique α traduit l'augmentation de la dimension d'un échantillon sous l'effet de la température selon la relation suivante :

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha \cdot \Delta T \quad \text{Eq. VII.1}$$

α est exprimé en $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ou K^{-1} .

La dilatation thermique est une représentation macroscopique de l'anisotropie du potentiel d'interaction inter-atomique (U), comme le montre le schéma de la figure VII-1.

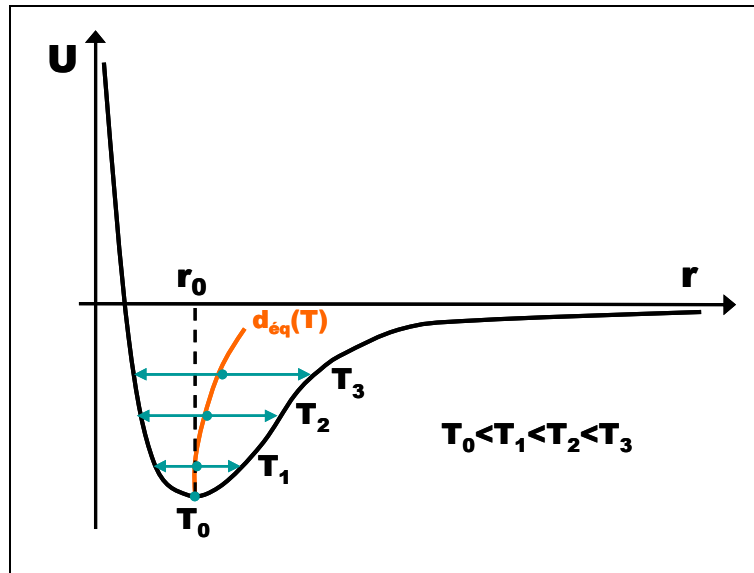


figure VII-1 : Evolution de la distance d'équilibre inter-atomique en fonction de la température

Le coefficient de dilatation thermique peut donc être mesuré macroscopiquement en suivant les variations des dimensions d'un échantillon monolithique sous l'effet de la température (mesure par dilatométrie) ou bien en suivant l'évolution des distances inter-atomiques par mesure des paramètres de maille en fonction de la température (mesure par diffraction des rayons X en température).

VII.2.1.2. Mesure par dilatométrie

La mesure du coefficient de dilatation thermique par dilatométrie consiste à suivre l'évolution de l'épaisseur d'une pastille en fonction de la température à l'aide d'un dilatomètre. Ainsi, la variation de la dimension de l'échantillon n'est mesurée que selon une seule direction. Cependant, les échantillons frittés analysés étant polycristallins et les grains équiaxes (cf Chapitre VI), le coefficient de dilatation mesuré par cette technique, nommé coefficient de dilatation linéaire α_l , est une moyenne des coefficients de dilatation selon les différents axes cristallographiques.

Une différence de valeurs de coefficient de dilatation entre la montée et la descente en température a été observée (figure VII-2). L'incertitude sur les mesures a été déterminée à partir de la répétition d'un même cycle sur un même échantillon (LaPO₄). Cette incertitude, de l'ordre de $0,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, a ensuite été arbitrairement appliquée à toutes les données, quelles que soient les terres rares et les vitesses de chauffe employées.

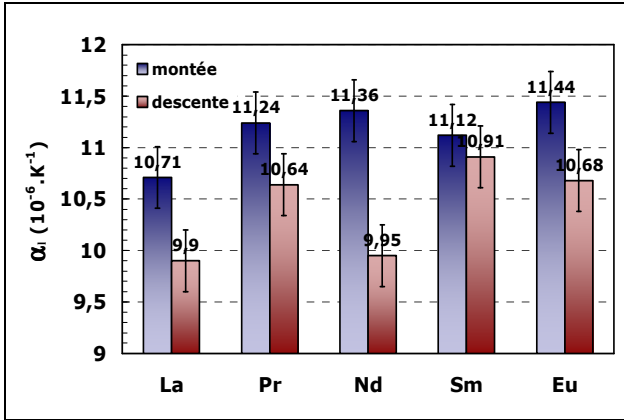


figure VII-2 : Coefficients de dilatation thermique linéaire pour différents orthophosphates de terre rare mesurés avec une vitesse de chauffe de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

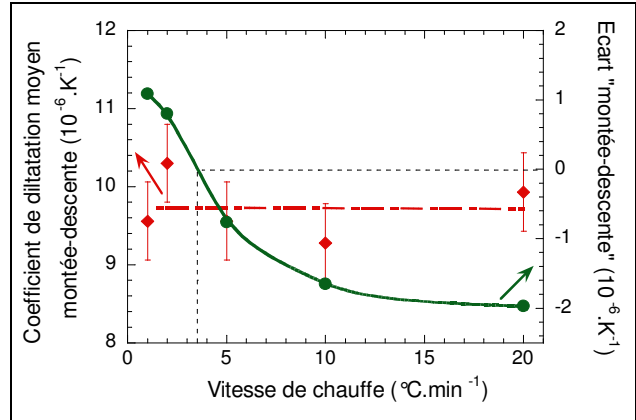


figure VII-3 : Valeurs des coefficients de dilatation thermique linéaire selon la montée et la descente en température de LaPO₄ en fonction de la vitesse de chauffe

La figure VII-3 met en évidence qu'à faible vitesse de chauffe, la valeur du coefficient de dilatation thermique linéaire est supérieure lors de la montée en température à celle obtenue lors de la descente. Cette tendance s'inverse pour des vitesses de chauffe élevées, avec un écart nul pour une vitesse de $3-4 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Cependant, on peut observer que la moyenne des valeurs obtenues lors de la montée et lors de la descente est constante, quelle que soit la vitesse de chauffe employée. Ceci permet d'affirmer que cette valeur est plus représentative de la réalité que les valeurs déterminées lors de la montée et de la descente en température. Il est probable que l'écart observé entre la montée et la descente en température soit dû à un artéfact lié à l'appareillage. Cependant, des essais à blanc (mesure de la dilatation due à l'appareillage) ont été effectués puis soustraits des mesures des échantillons.

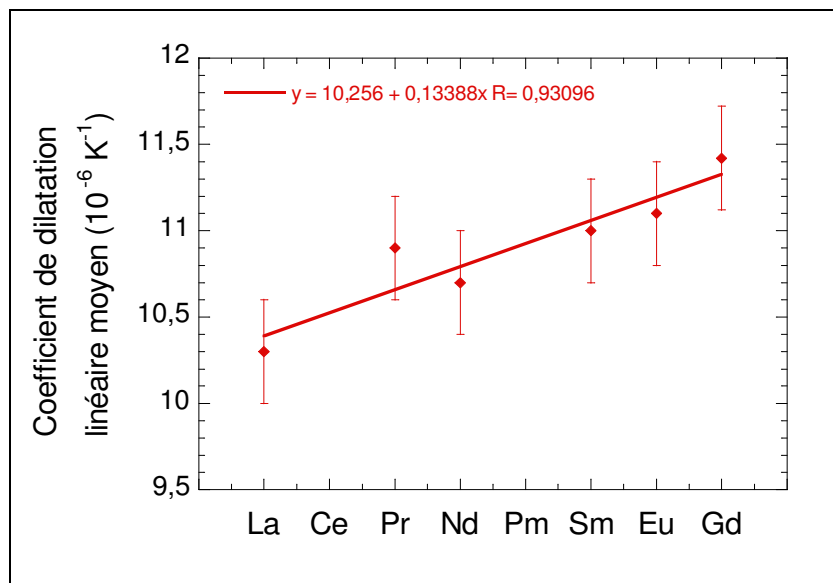


figure VII-4 : Evolution avec la terre rare du coefficient de dilatation linéaire moyen de la monazite

La comparaison des valeurs moyennes de chaque terre rare permet de mettre en évidence une augmentation du coefficient de dilatation linéaire avec le numéro atomique (figure VII-4). Le rayon de la terre rare diminuant avec le numéro atomique et le coefficient de dilatation dépendant du potentiel d'interaction inter-atomique, cela signifierait alors que le coefficient de dilatation est d'autant plus élevé que la distance inter-atomique est faible. Ce point sera discuté dans le paragraphe VII.3.2.2.

VII.2.1.3. Mesure par diffraction des rayons X en température

La mesure du coefficient de dilatation d'un échantillon par diffraction des rayons X en température consiste à suivre l'évolution de ses paramètres de maille sous l'effet d'une variation de température. Cette technique donne ainsi accès à l'éventuelle anisotropie de dilatation en la mesurant selon les axes cristallographiques. Dans le cas de la structure monoclinique, la dilatation selon les différents paramètres de maille est décrite par les équations suivantes :

$$\frac{a - a_0}{a_0} = \alpha_a \Delta T \quad \text{Eq. VII.2}$$

$$\frac{b - b_0}{b_0} = \alpha_b \Delta T \quad \text{Eq. VII.3}$$

$$\frac{c - c_0}{c_0} = \alpha_c \Delta T \quad \text{Eq. VII.4}$$

$$\frac{\beta - \beta_0}{\beta_0} = \alpha_\beta \Delta T \quad \text{Eq. VII.5}$$

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \alpha_v \Delta T \quad \text{Eq. VII.6}$$

Considérant l'expression du volume d'une maille monoclinique ($V = a \times b \times c \times \sin \beta$), en supposant constante la valeur de l'angle (dilatation homothétique, hypothèse à vérifier a posteriori) et en négligeant les termes d'ordre supérieur à 1, il est possible d'écrire les relations suivantes :

$$\alpha_v = \alpha_a + \alpha_b + \alpha_c \quad \text{Eq. VII.7}$$

$$\alpha_1 = \frac{1}{3} \alpha_v \quad \text{Eq. VII.8}$$

où α_1 est le coefficient de dilatation thermique linéaire déterminé par dilatométrie.

Le dispositif permettant de suivre l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température est présenté sur la figure VII-5. La poudre à analyser est disposée sur un ruban en platine qui fait également

office d'élément chauffant permettant de travailler jusqu'à 1500°C avec des vitesses de chauffe et de refroidissement pouvant atteindre 10°C.s⁻¹. La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple situé juste en dessous du ruban en platine. Le four est placé dans une enceinte étanche permettant de travailler sous atmosphère contrôlée. Le faisceau de rayons X traverse alors deux fenêtres en kapton (transparentes aux rayons X), ce qui a pour effet de faire légèrement diminuer son intensité.

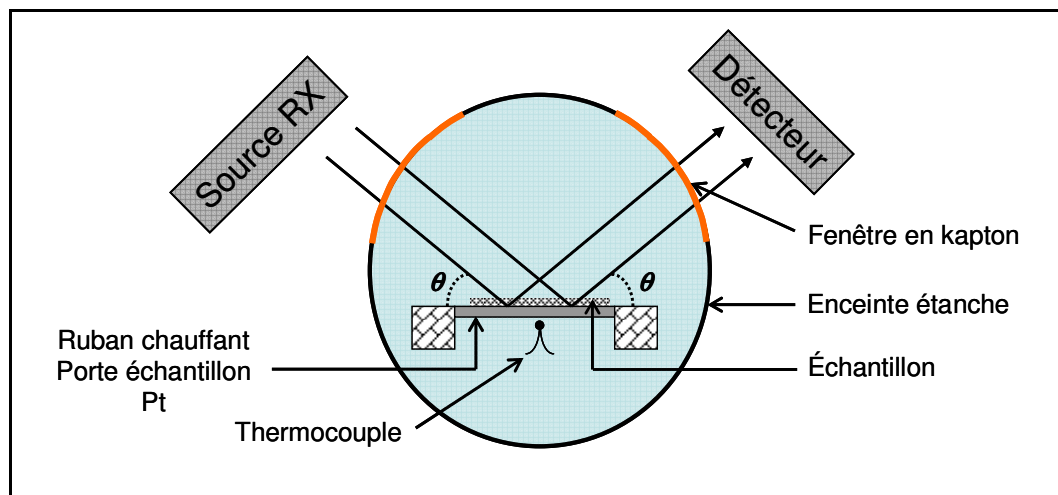


figure VII-5 : Schéma du dispositif de diffraction des rayons X en température utilisé pour la détermination des paramètres de maille

N'étant pas équipé d'un dispositif permettant d'obtenir un faisceau de rayons X parallèles, le montage utilisé pour cette expérience ne permet pas de s'assurer que l'échantillon est constamment situé dans le plan de diffraction, d'une part parce que c'est le ruban de platine et non la surface de la poudre qui est situé dans ce plan, et d'autre part car le ruban de platine subit lui aussi une dilatation sous l'effet de la température. Pour pallier ce problème, une poudre d'un matériau dont la dilatation selon les différents axes cristallographiques est parfaitement connue est mélangée à l'échantillon à analyser pour servir d'étalon interne. Le choix de l'étalon interne s'est porté sur l'oxyde de magnésium MgO de type périclase pour plusieurs raisons :

- il est inerte avec le platine et possède un point de fusion largement supérieur à la température de travail,
- sa structure cristallographique simple (cubique) n'induit que très peu de raies pouvant masquer celles de la structure monazite sur le diagramme de diffraction,
- son coefficient de dilatation a déjà été mesuré par diffraction des rayons X en température par plusieurs auteurs (Hazen 1976, Swanson et Prewitt 1986, Reeber 1995).

La poudre de MgO a d'abord été analysée seule afin de valider les résultats obtenus à partir de ce montage. L'affinement des paramètres de maille a permis d'établir la loi de variation du paramètre de maille a en fonction de la température (tableau VII-1). La valeur du coefficient de dilatation de MgO obtenu avec notre appareillage est encadrée par les deux valeurs disponibles dans la littérature, validant ainsi le montage pour la détermination des paramètres de maille. La valeur de a_0 est en revanche plus faible ce qui peut s'expliquer par le fait que la poudre est située légèrement au dessus du plan de diffraction, provoquant un décalage des raies de diffraction vers les grands angles.

	$a = a_0(1+\alpha T)$	
	a_0 (Å)	α (K ⁻¹)
notre étude	4,2084	$13,30 \cdot 10^{-6}$
(Hazen 1976)	4,20952	$12,36 \cdot 10^{-6}$
(Swanson et Prewitt 1986)	4,20945	$14,06 \cdot 10^{-6}$

tableau VII-1 : Dépendance des paramètres de maille avec la température de l'étalon interne MgO périclase

Les résultats des analyses par diffraction des rayons X en température réalisées sur une poudre de NdPO₄ sont présentés figure VII-6²⁸. Les valeurs relatives des paramètres de maille en fonction de la température sont présentées figure VII-7 et dans le tableau VII-2.

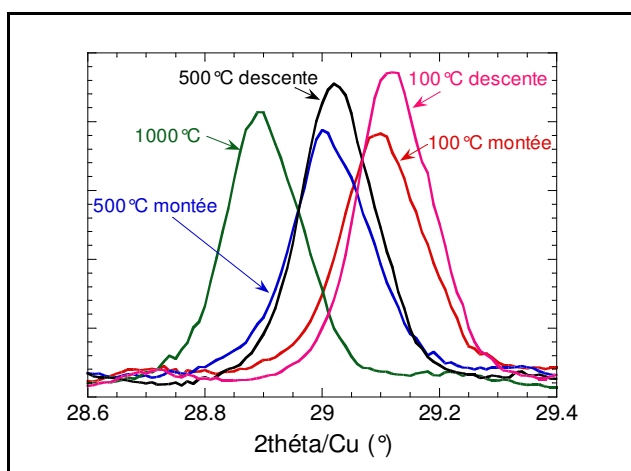


figure VII-6 : Evolution avec la température de la position de la raie 100 du diagramme de diffraction de NdPO₄

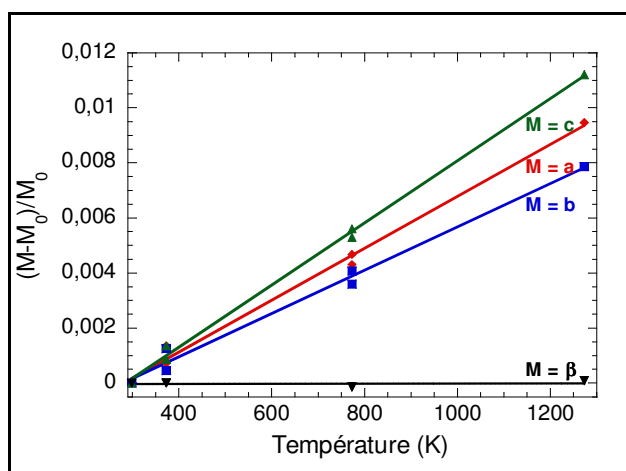


figure VII-7 : Evolution avec la température des paramètres de maille d'une poudre de NdPO₄

	25°C	100°C		500°C		1000°C	$\alpha_i \times 10^6$ (K ⁻¹)
		montée	descente	montée	descente		
a (nm)	0,6735	0,6747	0,6742	0,6769	0,6767	0,6802	$\alpha_a = 9,42$
b (nm)	0,6950	0,6960	0,6954	0,6979	0,6976	0,7006	$\alpha_b = 7,86$
c (nm)	0,6405	0,6415	0,6412	0,6442	0,6440	0,6478	$\alpha_c = 11,3$
β (°)	103,68	103,68	103,68	103,66	103,67	103,69	$\alpha_\beta = 0,02$
V × 10³ (nm³)	291,31	292,70	292,12	295,72	295,40	299,94	$\alpha_v = 29,22$

tableau VII-2 : Paramètres de maille d'une poudre de NPO₄ en fonction de la température et coefficients de dilatation associés

La figure VII-7 met en évidence une différence de dilatation entre les trois paramètres de maille de la structure monazite a, b et c. Elle permet également de vérifier l'hypothèse d'un angle β constant et ainsi de

²⁸ Les difficultés de mise au point du four sur le diffractomètre, associées au temps limité imparti pour réaliser ces expériences ne nous ont pas permis d'étudier plus d'une seule poudre ni d'effectuer plus de 5 acquisitions par cycle thermique. Il a été choisi d'analyser NdPO₄ car ce sont les pastilles issues de cette poudre qui présentent en dilatométrie le plus grand écart de coefficient de dilatation thermique linéaire entre la montée et la descente en température.

valider les équations Eq. VII.7 et Eq. VII.8. Ainsi, le calcul du coefficient de dilatation linéaire à partir de la valeur de α_v déduite des affinements des paramètres de mailles aboutit à une valeur de α_l égale à $9,74 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Si cette valeur est inférieure à la valeur obtenue par dilatométrie ($10,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), on peut considérer ces deux résultats concordants en tenant compte de leur incertitude (estimée à $0,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Il est intéressant de remarquer que c'est la liaison la plus courte (c) qui se dilate le plus, et la plus grande (b) qui se dilate le moins. Rappelons que les études dilatométriques ont révélé une augmentation du coefficient de dilatation avec le numéro atomique de la terre rare. Or, du fait que le rayon ionique du gadolinium soit plus faible que celui du lanthane, les paramètres de maille sont plus petits dans le cas de GdPO_4 que dans LaPO_4 . Là encore, on observe donc une plus grande dilatation des plus petites liaisons, comme si, sous l'effet de la température, la structure monoclinique tendait vers une structure plus symétrique. Une discussion concernant ce point sera faite ultérieurement lors du traitement des résultats des modules élastiques, paramètres qui, au même titre que le coefficient de dilatation, dépendent du potentiel d'interaction inter-atomique.

VII.2.2. Chaleur spécifique

VII.2.2.1. Définition

La chaleur spécifique massique C_p d'un composé, exprimée en $\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ou en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, représente la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré Celsius la température d'une unité de masse de ce composé. La chaleur spécifique est une donnée thermodynamique dépendante de la température. La variation de chaleur Q lors d'une variation de la température ΔT d'un composé s'exprime par la variation suivante :

$$Q = m \int_{T_1}^{T_2} C_p(T).dT \quad \text{Eq. VII.9}$$

VII.2.2.2. Résultats

L'évolution avec la température de la chaleur spécifique de poudres de monazite, déterminée par calorimétrie, est présentée figure VII-8 dans la gamme de températures de travail du calorimètre (50°C - 200°C). Le tableau VII-3 présente les résultats des régressions polynomiales réalisées à partir de ces courbes.

	Chaleur spécifique $C_p(T)$ ($\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$) – T en $^\circ\text{C}$					C_p à 50°C	
	a_{-1}	$a_0 \times 10$	$a_1 \times 10^4$	$a_2 \times 10^6$	$a_3 \times 10^8$	($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
La		4,14	8,40	-1,50		452	106
Ce		4,34	7,51	-1,18		468	110
Pr		4,20	8,56	-1,57		458	108
Nd	-2,19	5,15	-7,98	9,43	-2,67	451	108
Sm		4,13	9,70	-1,95		456	112
Eu		4,28	7,74	-1,17		453	112
Gd		3,80	7,73	-1,24		415	105

tableau VII-3 : Résultats des régressions polynomiales des résultats de chaleur spécifique des poudres de monazite

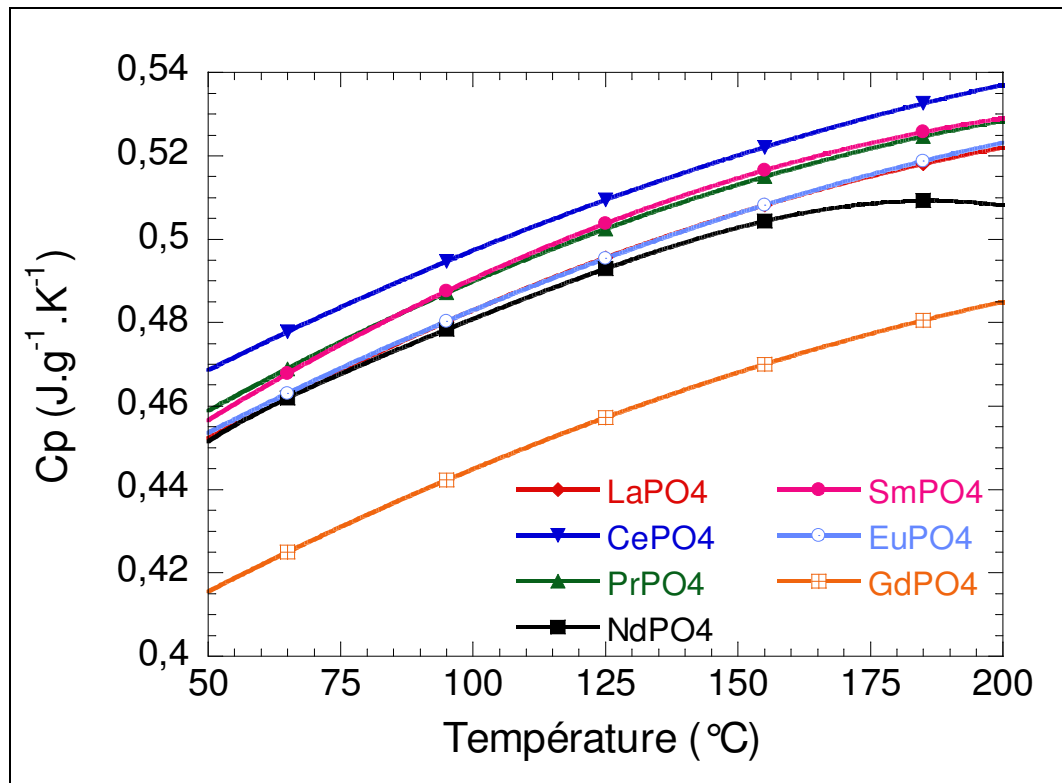


figure VII-8 : Evolution avec la température de la chaleur spécifique massique de poudres de monazite

La chaleur spécifique des poudres de monazite croît avec la température à peu près de la même manière pour chaque terre rare, sauf pour le néodyme pour lequel un fort ralentissement de l'augmentation de Cp est observé à partir de 150°C.

Les valeurs des chaleurs spécifiques molaires sont très proches les unes par rapport aux autres pour chaque terre rare et se situent aux alentours de $110 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Les valeurs obtenues sont tout à fait comparables avec celles obtenues par Thiriet (Thiriet *et al.* 2005) ($102 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $110 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 50°C pour respectivement LaPO_4 et GdPO_4). On peut remarquer que la chaleur spécifique est minimale pour les deux extrêmes LaPO_4 et CePO_4 . Cela rejoint les observations de Popa ((Popa *et al.* 2005). D'après l'auteur, la chaleur spécifique totale est la somme d'une contribution due au réseau et d'une contribution due à un effet de champ cristallin des électrons 4f. Dans le cas du lanthane et du gadolinium, pour lesquels la couche électronique 4f est respectivement vide et à moitié remplie, aucun effet de champ cristallin n'est attendu. Dans ces deux cas, la valeur de la chaleur spécifique n'est représentative que de l'effet du réseau cristallin.

VII.2.3. Conductivité thermique

VII.2.3.1. Définition

La conduction est le principal mode de transfert de chaleur dans les solides. Elle se définit par la relation suivante :

$$\lambda(T) = \alpha \times \rho \times C_p(T)$$

Eq. VII.10

Dans cette équation, λ représente la conductivité thermique, exprimée en $\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$, α la diffusivité thermique, exprimée en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, ρ le taux de densification de l'échantillon analysé, exprimé en kg.m^{-3} et C_p sa chaleur spécifique, exprimée en $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

La relation de l'équation Eq. VII.10 permet de mettre en évidence la dépendance de λ avec la température, au même titre que la chaleur spécifique.

Alors que pour des matériaux métalliques, ce sont principalement les électrons libres qui conduisent la chaleur, dans le cas des matériaux à liaisons ioniques et covalentes, le transfert est assuré par les vibrations du réseau, appelées phonons. La conduction thermique dépend alors du réseau cristallin et de ses imperfections, notamment des joints de grains et de la porosité (Grandjean 2002).

Un matériau poreux peut être considéré comme un matériau composite dans lequel la porosité joue le rôle d'un isolant, en regard à sa très faible conductivité thermique (conductivité de l'air $\lambda_p = 0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Les échantillons n'étant jamais parfaitement denses, leur comparaison impose de corriger la valeur de la conductivité thermique réellement mesurée à l'aide d'un modèle permettant de s'affranchir de la porosité. Ce modèle, appelé modèle de percolation, se définit ainsi :

$$\lambda_d = \frac{2\lambda^2 - \lambda\lambda_p(3f_p - 1)}{\lambda_p + \lambda(3f_s - 1)} \quad \text{Eq. VII.11}$$

Dans cette équation, λ_p est la conductivité des pores (soit la conductivité de l'air), λ la conductivité mesurée et λ_d la conductivité équivalente de l'échantillon dense. Les termes f_s et f_p représentent respectivement la fraction volumique dense et la fraction volumique de porosité de l'échantillon.

L'effet des joints de grains sur la conductivité thermique peut être décrit, en première approche, par le modèle des résistances en série. Selon ce modèle, la résistance thermique de l'échantillon s'écrit de la façon suivante :

$$R_d = R_{\text{mono}} + n \times R_{\text{jdg}} \quad \text{Eq. VII.12}$$

R_d , R_{mono} et R_{jdg} représentent respectivement les résistances thermiques du matériau dense, du monocristal et du joint de grains. Le terme n représente le nombre de joints de grains traversés par le flux de chaleur et est donné par l'inverse du diamètre des grains. En considérant que la résistance thermique équivaut à l'inverse de la conductivité thermique, il est possible d'écrire :

$$\frac{1}{\lambda_d} = \frac{1}{\lambda_{\text{mono}}} + n \times R_{\text{jdg}} \quad \text{Eq. VII.13}$$

La conductivité thermique du monocristal ainsi que la résistance thermique du joint de grains peuvent par conséquent être déterminées en traçant sur un graphique l'inverse de la conductivité thermique du matériau dense en fonction du nombre d'interface par unité de longueur.

VII.2.3.2. Résultats

La diffusivité thermique des échantillons, dont les valeurs sont présentées dans le tableau VII-4, a été mesurée par la technique de flash laser. Cette technique, développée par Parker en 1961 (Parker 1961), est très adaptée à la mesure rapide de la diffusivité thermique d'échantillons de petites dimensions. Le principe

de cette technique consiste à produire une impulsion thermique brève, par l'intermédiaire d'un laser, sur une face de l'échantillon, et à suivre l'évolution de la température en fonction du temps sur la face opposée. La diffusivité thermique est déterminée en analysant le thermogramme ainsi obtenu, par le modèle de Degiovanni, modèle qui tient compte des pertes thermiques par toutes les faces de l'échantillon (Degiovanni 1977).

En raison des difficultés rencontrées lors de l'élaboration des pastilles, aucune mesure n'a été effectuée sur des échantillons de monazite au cérium CePO_4 .

	Densité ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Taux de densification (%)	DCE (μm)	C_p ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	α ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	λ_d ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
La	3551	69,81	0,91	434	$1,05\cdot 10^{-6}$	1,62	2,92
	5000	98,29	1,02	434	$2,22\cdot 10^{-6}$	4,82	4,94
	5011	98,51	4,05	434	$2,05\cdot 10^{-6}$	4,46	4,56
	5000	98,29	0,92	434	$1,85\cdot 10^{-6}$	4,02	4,13
	4587	90,18	0,41	434	$1,55\cdot 10^{-6}$	3,09	3,62
Pr	5185	97,70	3,25	440	$1,33\cdot 10^{-6}$	3,03	3,14
	5047	95,10	2,22	440	$1,25\cdot 10^{-6}$	2,78	2,99
	4373	82,40	1,06	440	$1,04\cdot 10^{-6}$	2,00	2,70
Nd	5361	98,29	1,91	452	$1,48\cdot 10^{-6}$	3,60	3,68
	5209	95,51	1,66	452	$1,45\cdot 10^{-6}$	3,42	3,66
	4238	77,70	0,71	452	$1,04\cdot 10^{-6}$	1,99	2,97
Sm	5564	97,10	3,85	436	$1,37\cdot 10^{-6}$	3,32	3,47
	5392	94,10	1,79	436	$1,34\cdot 10^{-6}$	3,15	3,45
	4400	76,79	0,78	436	$9,24\cdot 10^{-7}$	1,77	2,69
Eu	5693	98,05	1,81	447	$1,38\cdot 10^{-6}$	3,51	3,62
	5498	94,70	1,48	447	$1,38\cdot 10^{-6}$	3,39	3,68
	4093	70,50	0,73	447	$7,70\cdot 10^{-7}$	1,41	2,50
Gd	5774	96,20	1,85	397	$1,62\cdot 10^{-6}$	3,72	3,94
	5683	94,68	1	397	$1,48\cdot 10^{-6}$	3,35	3,63
	4585	76,40	0,72	397	$1,11\cdot 10^{-6}$	2,02	3,11

tableau VII-4 : Valeurs de la diffusivité thermique, de la conductivité thermique et de la conductivité thermique corrigée de l'effet de la porosité de pastilles de monazite de différentes compositions

Le tracé correspondant à l'équation Eq. VII.13 pour les différentes pastilles de monazite est présenté sur la figure VII-9.

Mis à part dans le cas de LaPO_4 et EuPO_4 , les affinements linéaires des points sont très bons et aboutissent à des valeurs de résistance thermique des joints de grains très proches (tableau VII-5), de l'ordre de $8\cdot 10^{-8} \text{ m}^2\cdot\text{K}\cdot\text{W}^{-1}$. Ces valeurs se situent dans l'ordre de grandeur des valeurs de résistance des joints de grains classiquement rencontrées dans le cas des céramiques (Smith *et al.* 2004). Les valeurs de la conductivité thermique du monocristal présentent une légère variation avec la terre rare, la valeur étant d'autant plus élevée que la terre rare est lourde ($\text{Pr} < \text{Nd} < \text{Sm} < \text{Gd}$).

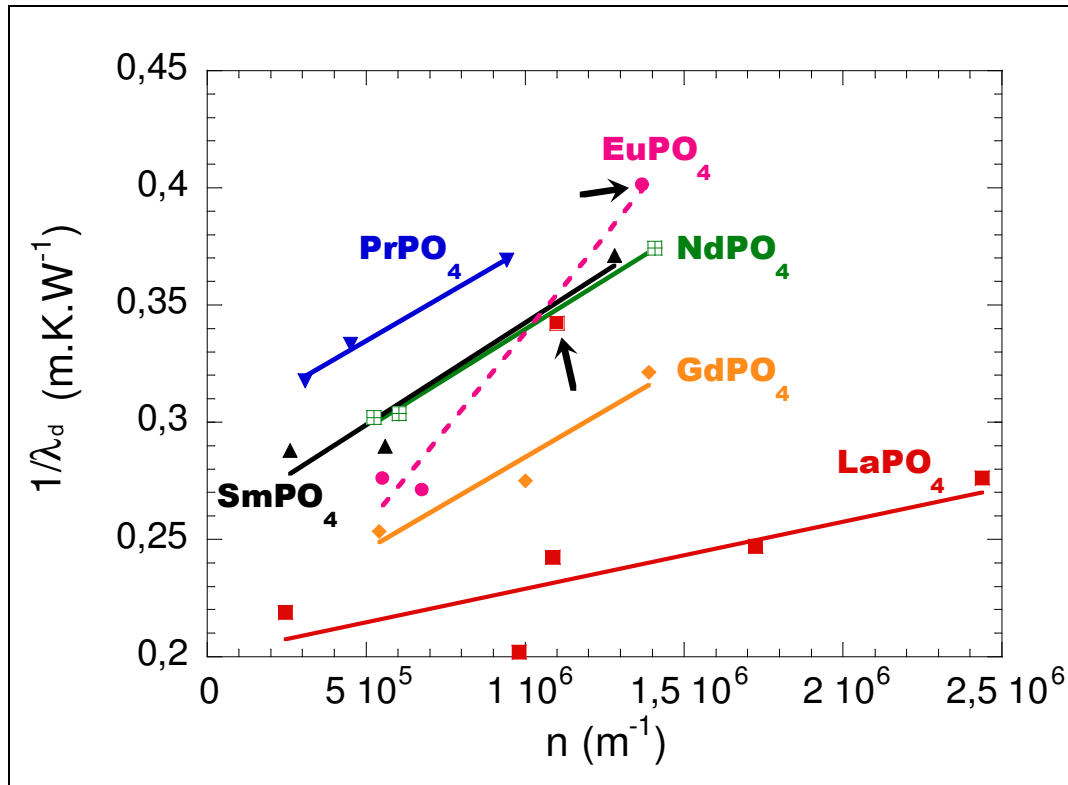


figure VII-9 : Evolution avec le nombre d'interfaces de l'inverse de la conductivité thermique corrigée de l'effet de la porosité

Les cas de LaPO₄ et EuPO₄ sont plus difficiles à interpréter. On remarque tout d'abord que deux pastilles présentent une valeur de 1/λ_d particulièrement élevée (points signalés par une flèche sur la figure VII-9). Ces deux pastilles sont celles dont le taux de densification est le plus faible (70%). On peut se demander alors si le modèle de percolation utilisé pour la détermination de 1/λ_d est adapté pour de si faibles taux de densification. Dans le doute, ces points n'ont pas été pris en compte pour l'affinement linéaire. Par conséquent, aucune valeur de résistance thermique des joints de grains n'a pu être obtenue pour EuPO₄. Pour LaPO₄, les valeurs obtenues s'écartent de la tendance observée dans le cas des autres terres rares. La valeur de la résistance des joints de grains est légèrement plus faible (3.10⁻⁸ m².K.W⁻¹ contre 8.10⁻⁸ m².K.W⁻¹) alors que la conductivité thermique du monocristal est proche de celle de GdPO₄,

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
R_{jdg} (m ² .K.W ⁻¹)	2,9.10 ⁻⁸	-	7,9.10 ⁻⁸	8,4.10 ⁻⁸	8,7.10 ⁻⁸	-	8,0.10 ⁻⁸
λ_{mono} (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	5,0	-	3,4	3,9	3,9	-	4,8

tableau VII-5 : Résistance thermique des joints de grains de pastilles de monazite de composition différentes et conductivité thermique du monocristal

VII.3. Propriétés mécaniques

VII.3.1. Préparation des échantillons

La détermination des propriétés mécaniques a nécessité la fabrication d'échantillons de grandes dimensions, en particulier pour les essais de résistance à la rupture. Des pastilles de 30 mm de diamètre sur

5 mm de hauteur (dimensions avant frittage) ont donc été élaborées, nécessitant environ 16 grammes de poudre par échantillon. Le choix du protocole de broyage des poudres s'est porté sur le protocole PE4 (cf Chapitre V). La masse de poudre à broyer pour réaliser une pastille étant supérieure à la masse maximum pouvant être introduite dans une jarre, le broyage a été réalisé sur deux lots de poudres de 8 grammes chacun. Afin d'assurer une meilleure homogénéité granulométrique possible, les lots ont été mélangés puis divisés à nouveau en deux entre chaque cycle de broyage.

La frittabilité des poudres a été contrôlée en mesurant leur surface spécifique après broyage. Les pastilles ont ensuite été mises en forme par pressage à cru sous 65 MPa avant de subir un cycle de frittage à 1500°C sous air (vitesses de chauffe et de refroidissement égales à 10°C.min⁻¹). La microstructure finale d'un échantillon fritté peut être maîtrisée en faisant varier différents paramètres tels que la température, le temps de palier ou encore l'atmosphère de frittage. Dans le cas présent, seul le temps de palier est un paramètre variable, dans la gamme 0 – 20 heures.

Les caractéristiques des 24 pastilles ainsi élaborées sont regroupées dans le tableau VII-6.

	N° échantillon	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Taux de densification (%)	DCE (µm)
LaPO₄	1	7,3	77,6	0,44
	2	8,9	79,8	0,70
	3	5,7	84,2	0,71
	4	7,4	88,5	1,12
	5	9,3	93,2	1,24
	6	7,2	95,8	1,08
	7	8,2	96,1	1,70
	8	7,7	96,4	1,66
	9	6,2	96,8	4,71
	10	6,9	98,3	1,99
NdPO₄	11	6,8	87,2	0,95
	12	7,3	96,8	1,10
	13	6,4	98,2	2,07
	14	6,6	98,6	2,59
EuPO₄	15	4,7	74,9	0,61
	16	5,3	80,1	0,75
	17	5,1	91,4	1,25
	18	5,3	94,8	1,87
PrPO₄	19	7,1	82,3	0,60
	20	8,0	85,1	0,66
	21	5,0	90,8	1,07
	22	9,0	96,9	2,04
	23	12,5	97,2	1,53
	24	6,8	96,5	2,05

tableau VII-6 : Caractéristiques microstructurales des pastilles destinées aux essais mécaniques

Les mesures de la surface spécifique des poudres après broyage permettent de vérifier que le protocole PE4 est assez reproductible puisque, à l'exception de la pastille n°23, toutes les poudres présentent une surface spécifique proche de $6-7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Comme les pastilles n'ont pas été réalisées à partir de poudres présentant exactement la même surface spécifique, il n'est pas possible de tirer des informations d'ordre cinétique en conditions isothermes des données microstructurales, comme cela a pu être réalisé au cours de l'étude de frittage présentée dans le chapitre VI. Cependant, il est possible de comparer les microstructures entre elles par l'intermédiaire de la carte de microstructure de la figure VII-10.

Comme il a été observé au cours du chapitre VI, la densification et le grossissement granulaire sont deux phénomènes dissociés : la densification s'effectue avec un grossissement des grains très faible alors que le grossissement granulaire en fin de frittage a lieu à taux de densification constant. Cela rend l'étude des effets de la porosité et de la taille des grains sur les propriétés mécaniques plus facile à réaliser.

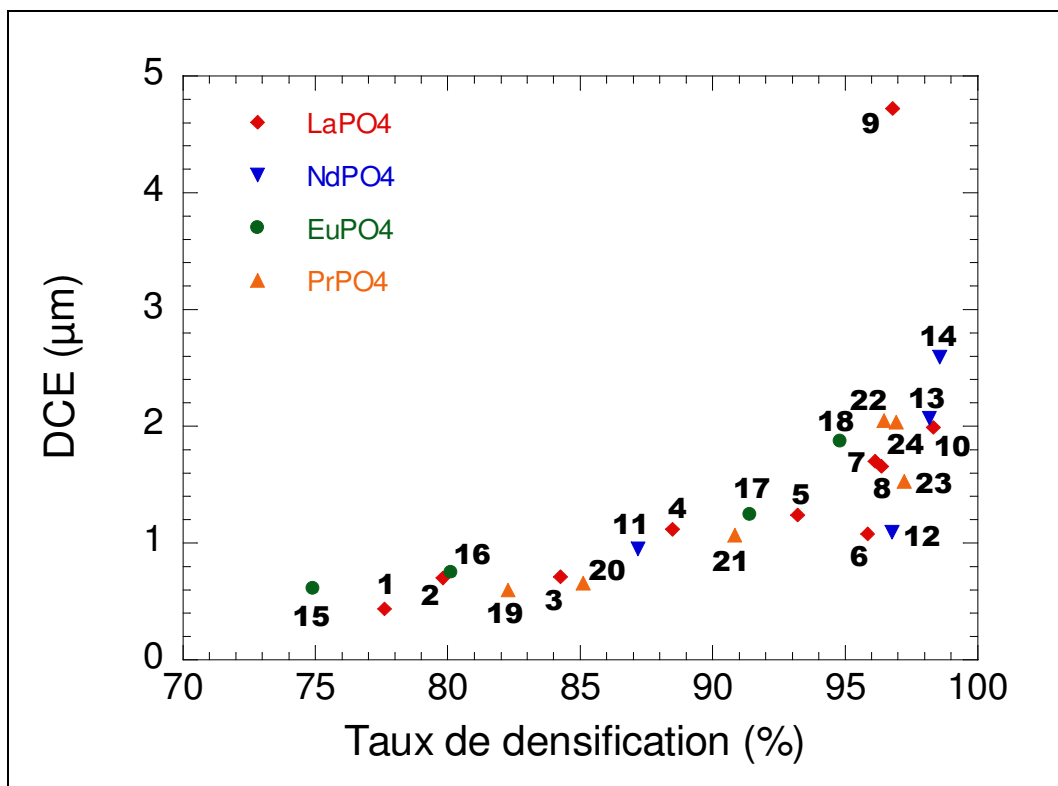


figure VII-10 : Carte de microstructure des pastilles destinées aux essais mécaniques

La comparaison des répartitions granulométriques des microstructures des 24 pastilles permet de constater que, à l'exception de la pastille n°9, toutes les microstructures sont autosimilaires, caractérisant un grossissement normal des grains (figure VII-11).

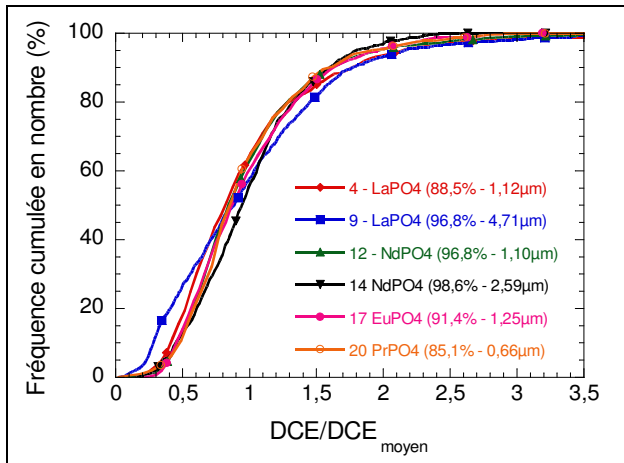


figure VII-11 : Répartition granulométrique de 6 des 24 pastilles élaborées pour les essais mécaniques

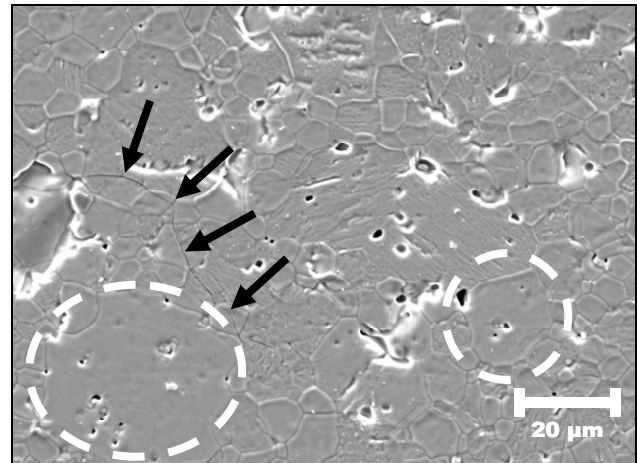


figure VII-12 : Microstructure de la pastille n°9 ($LaPO_4 - 96,8\% - 4,71\mu m$)

La pastille n°9 présente une microstructure singulière. La courbe de répartition granulométrique ne se superpose pas à celles des autres pastilles. Elle est plus aplatie, signe que la répartition en taille de grains est plus large. Cette observation est confirmée par la micrographie de la microstructure (figure VII-12) qui révèle la présence de gros grains (cercles pointillés sur la micrographie) dont la taille peut atteindre jusqu'à $50\ \mu m$ de diamètre et qui contiennent de la porosité fermée intragranulaire. Cette microstructure est caractéristique d'une pastille ayant subi un grossissement anormal des grains. On note également la présence de microfissures, matérialisées par les flèches sur la micrographie, dont l'origine est très probablement liée à la présence des gros grains.

VII.3.2. Modules élastiques

VII.3.2.1. Définition

Les modules d'élasticité caractérisent la déformation d'un matériau soumis à une contrainte dans le domaine élastique. Dans ce domaine, les relations « contrainte – déformation » sont linéaires et s'expriment ainsi :

$$\sigma = E \times \varepsilon \quad \text{Eq. VII.14}$$

$$\tau = G \times \gamma \quad \text{Eq. VII.15}$$

σ et τ sont respectivement les contraintes appliquées au matériau en traction et en cisaillement, entraînant une elongation ε et une torsion d'angle γ (figure VII-13). E est le module d'élasticité (ou module d'Young) et G le module de cisaillement (ou module de Coulomb). Ces deux modules sont reliés entre eux par la relation suivante :

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad \text{Eq. VII.16}$$

Dans cette relation, ν est le coefficient de Poisson.

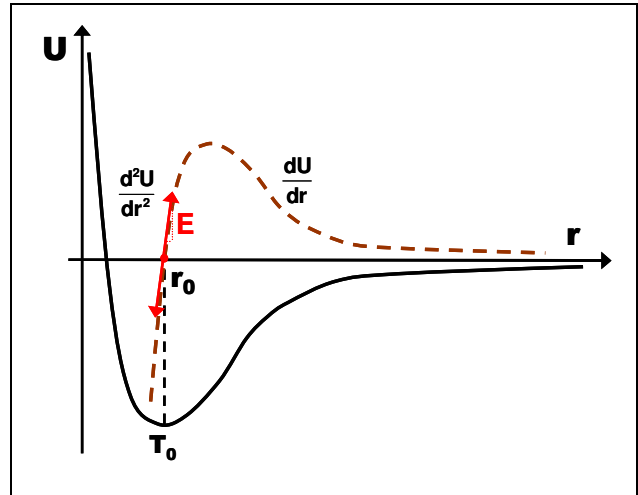
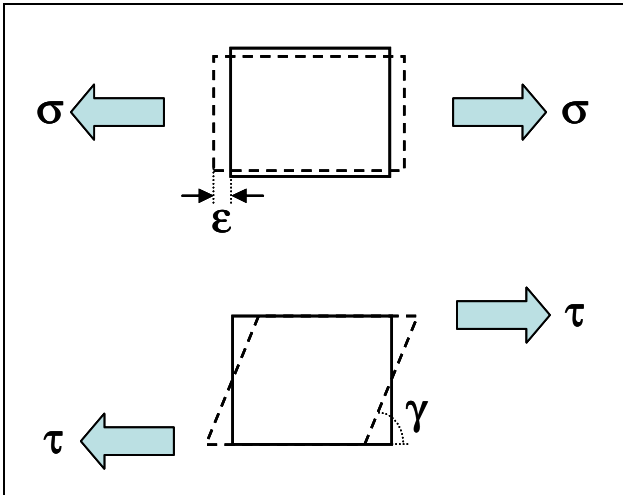


figure VII-13 : Relations contraintes – déformations d'un matériau dans le domaine élastique

figure VII-14 : Origine à l'échelle atomique du module d'élasticité E

Pour comprendre l'origine du comportement élastique d'un matériau, il faut considérer la variation de l'énergie interne de liaison inter – atomique (figure VII-14). La force résultante F s'exprime de la manière suivante :

$$F = \frac{dU}{dr} \tag{Eq. VII.17}$$

Cette force est nulle en $r = r_0$, distance inter – atomique d'équilibre. Si l'on augmente la distance inter – atomique, il apparaît une force d'opposition à l'écartement $r-r_0$. Pour de faibles valeurs d'écartement, cette force, assimilée au module d'Young E, peut être approximée à la tangente de $F(r)$ en $r = r_0$:

$$E = \left. \frac{d^2U}{dr^2} \right|_{r=r_0} \tag{Eq. VII.18}$$

La valeur de E dépend donc de la liaison chimique et est de ce fait une grandeur intrinsèque du matériau idéal (solide continu et homogène).

VII.3.2.2. Résultats

Les modules d'élasticité des échantillons ont été déterminés par la méthode de propagation d'ondes ultrasonores, méthode non destructrice et parfaitement adaptée aux matériaux fragiles monolithiques. Le principe de la méthode est présenté sur la figure VII-15.

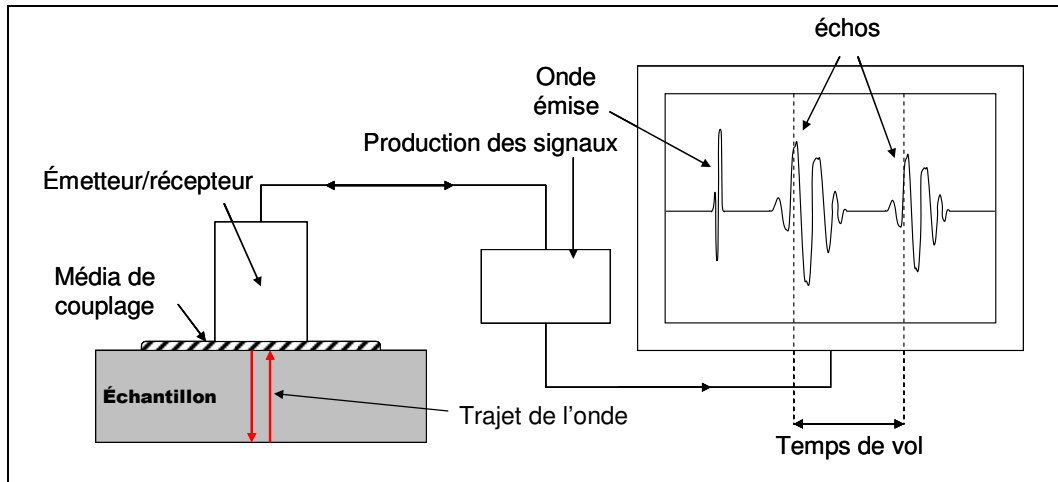


figure VII-15 : Schéma de principe de la mesure des modules élastiques par propagation d'ondes ultrasonores

Une onde ultrasonore de fréquence connue est émise par un cristal piézoélectrique situé dans le transducteur. Cette onde se propage dans le matériau et se réfléchit sur les surfaces libres. En mesurant le temps de vol entre deux échos, il est possible, connaissant l'épaisseur de l'échantillon, de déterminer la vitesse de propagation de l'onde. La détermination des modules d'Young et de Coulomb nécessite l'emploi de deux types d'ondes, l'une longitudinale et l'autre transverse. Les vitesses de propagation de ces ondes dans un solide dépendent des trois modules E , G et ν :

$$V_L = \left[\frac{E(1-\nu)}{\rho(1-2\nu)(1+\nu)} \right]^{1/2} \quad \text{Eq. VII.19}$$

$$V_T = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad \text{Eq. VII.20}$$

Dans ces équations, V_L et V_T représentent les vitesses de propagation des ondes longitudinales et transverses dans un solide de masse volumique ρ . Les modules E , G et ν sont déterminés à partir de ces relations combinées avec celle de l'équation Eq. VII.16.

La méthode de détermination des modules d'élasticité par propagation d'ondes ultrasonores impose que le rapport des dimensions latérales de l'échantillon sur la longueur d'onde utilisée soit grand, afin de se placer dans le cas d'un milieu infini isotrope. De plus, les faces de l'échantillon doivent être parfaitement parallèles entre elles. Pour une meilleure transmission des ondes, un média de couplage est appliqué à l'interface transducteur – échantillon. Pour les ondes longitudinales, un média gras (graisse à vide) est employé. Pour les ondes transverses, un média qui adhère plus au matériau sera préféré (colle).

Les modules d'élasticité sont des paramètres intrinsèques des solides continus homogènes. En première approximation, ils ne dépendent ni de la taille ni de la forme des grains mais dépendent en revanche de la porosité (un échantillon poreux n'est pas un solide continu) (Kingery 1975). La présence de pores dans un solide fait chuter sa rigidité, de telle sorte que macroscopiquement, les modules élastiques du matériau chutent avec la porosité.

Plusieurs relations empiriques ont été proposées pour décrire la dépendance des modules élastiques avec la porosité (Dean et Lopez 1983, Diaz 2005) :

$$M = M_0 (1 - bP) \quad \text{Eq. VII.21}$$

$$M = M_0 \exp(-bP) \quad \text{Eq. VII.22}$$

$$M = M_0 \frac{1 - P}{1 + bP} \quad \text{Eq. VII.23}$$

$$M = M_0 \left(1 - bP^{2/3}\right) \quad \text{Eq. VII.24}$$

$$M = M_0 (1 - bP)^n \quad \text{Eq. VII.25}$$

Dans ces équations, M représente le module élastique considéré et M_0 sa valeur à taux de porosité nul. Le terme b représente une constante caractérisant la morphologie des pores, bien que son interprétation soit assez difficile (Rice 1993, Kumar 2005). Le modèle linéaire et le modèle exponentiel donnent des résultats assez proches et s'appliquent plutôt pour des taux de porosité inférieurs à 20-30%. Toutefois, ces deux modèles ne permettent que d'encadrer la valeur réelle de M_0 (Dean et Lopez 1983). Le modèle linéaire sous estime la valeur de M_0 alors que le modèle exponentiel la surestime. Les trois autres modèles sont applicables pour des taux de porosité élevés. D'après certains travaux (Asmani 2001, Diaz 2005), il semblerait que le coefficient de Poisson suive également le même type d'évolution en fonction de la porosité.

Les mesures ont été effectuées sur les pastilles de 30 mm de diamètre et dont le parallélisme a été vérifié ($\Delta\epsilon < 1\%$). L'évolution des trois modules d'élasticité en fonction de la porosité des échantillons est présentée figure VII-16.

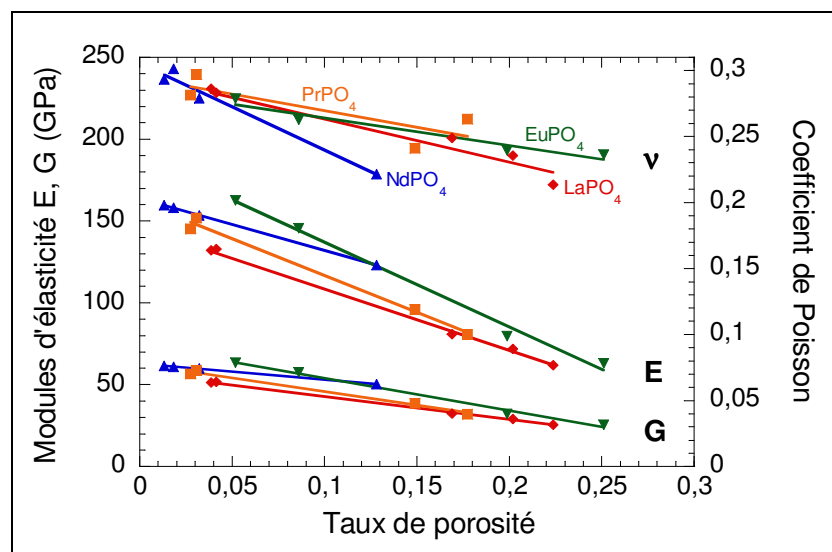


figure VII-16 : Evolution des modules élastiques en fonction de la porosité de pastilles de monazite

Les résultats ont été traités à l'aide du modèle linéaire et du modèle exponentiel. Pour des raisons de clarté, seul l'affinement selon le modèle linéaire est présenté sur la figure VII-16. En revanche, les valeurs des paramètres des deux modèles sont rapportées dans le tableau VII-7.

Modèle	Cation	E_0 (GPa)	b	R^2	G_0 (GPa)	b	R^2	ν_0	b	R^2	ν_0 calculé ²⁹
$M=M_0(1-bP)$	La	146	2,573	0,992	57	2,459	0,995	0,296	1,103	0,869	0,288
	Nd	164	1,936	1,000	63	1,543	0,998	0,305	2,147	0,974	0,303
	Eu	189	2,744	0,992	74	2,691	0,992	0,285	0,734	0,944	0,277
	Pr	162	2,784	0,990	63	2,679	0,991	0,295	0,851	0,670	0,293
$M=M_0e^{-bP}$	La	156	3,917	0,988	60	3,656	0,990	0,299	1,292	0,856	0,297
	Nd	165	2,268	1,000	63	1,747	0,997	0,308	2,558	0,981	0,306
	Eu	215	4,901	0,997	84	4,734	0,996	0,286	0,820	0,951	0,286
	Pr	167	3,945	0,988	65	3,747	0,983	0,295	0,929	0,658	0,295

tableau VII-7 : Résultats des affinements selon les modèles linéaire et exponentiel de l'évolution des modules élastiques avec la porosité

Dans tous les cas, la corrélation se révèle très bonne. Les deux modèles donnent par ailleurs des valeurs assez proches, même si le modèle exponentiel a tendance à aboutir à des valeurs de b plus élevées que le modèle linéaire. On observe une différence d'environ 10% des valeurs de E_0 et G_0 selon le modèle utilisé, en accord avec les observations de Dean présentées précédemment (Dean et Lopez 1983). Cette différence est en revanche inexistante pour le coefficient de Poisson ν_0 . Les valeurs des modules d'élasticité à porosité nulle ont donc été déterminées en faisant la moyenne des valeurs obtenues selon les deux modèles (tableau VII-8).

	LaPO ₄	PrPO ₄	NdPO ₄	EuPO ₄
E_0 (GPa)	151 ± 7	164 ± 4	164 ± 1	202 ± 18
G_0 (GPa)	58 ± 3	64 ± 1	63 ± 0,5	79 ± 7
ν_0	0,298 ± 2.10 ⁻³	0,307 ± 2.10 ⁻³	0,286 ± 2.10 ⁻³	0,295 ± 2.10 ⁻³

tableau VII-8 : Modules d'élasticité à porosité nulle de monazite pour quatre terres rares

Si le module de Poisson reste à peu près constant, les modules E et G évoluent de manière croissante avec la terre rare (figure VII-17), au même titre que le coefficient de dilatation (figure VII-4). Il est possible de proposer une explication à l'évolution des modules d'élasticité avec la distance inter-atomique en se basant sur le graphique $U = f(r)$ de la figure VII-18.

²⁹ ν_0 calculé selon la formule $G = \frac{E}{2(1+\nu)}$ à partir des valeurs de E_0 et G_0 issues des régressions linéaires des données de E et G.

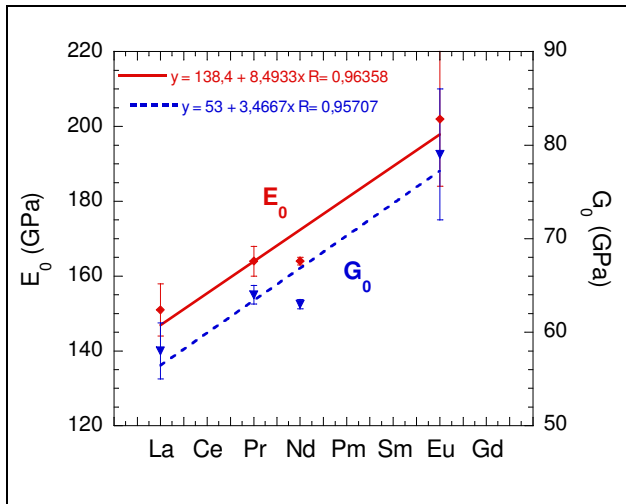


figure VII-17 : Evolution des modules d'élasticité avec la terre rare

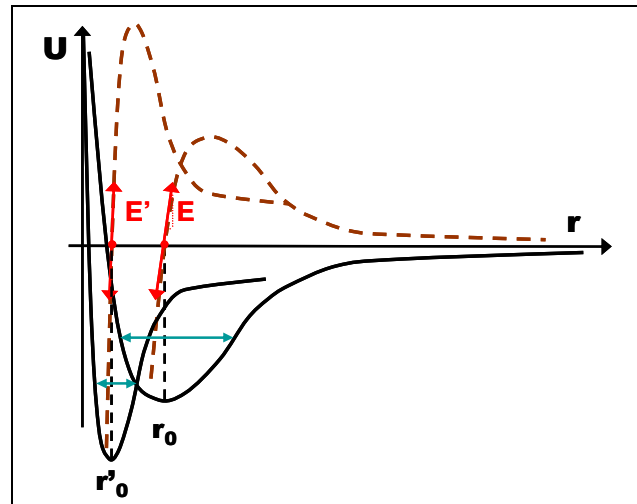


figure VII-18 : Origine de l'évolution du module d'Young avec la distance interatomique

La forme de la courbe $U = f(r)$ est directement liée à la distance inter-atomique, et par conséquent au rayon ionique du cation. A température constante, plus ce rayon est faible, plus les interactions électrostatiques sont fortes et plus la rigidité de la liaison est forte et son énergie importante, ce qui se traduit par un puits de potentiel étroit et une valeur absolue de U en $r = r_0$ grande (François *et al.* 1995). Ainsi, lorsque le rayon du cation diminue, comme c'est le cas pour les terres rares de La à Gd, les modules d'élasticité augmentent.

L'évolution du coefficient de dilatation avec la distance inter-atomique est plus délicate à interpréter. Pour les composés simples, idéalement les composés monoatomiques, le coefficient de dilatation est d'autant plus faible que l'énergie de cohésion est forte (DiBenedetto 1967). Dans le cas des composés contenant des groupements ioniques, comme les orthophosphates, à l'augmentation de la distance de vibration des atomes s'ajoutent des phénomènes de rotation des groupements ioniques. L'environnement chimique d'un atome évolue donc avec la température entraînant ainsi des anisotropie de dilatation (l'allure de la courbe $U=f(r)$ évolue différemment selon l'axe cristallographique considéré). Ainsi, il peut même arriver que selon certaines orientations cristallographiques, le coefficient de dilatation soit négatif.

Contrairement aux modules élastiques, il apparaît donc très délicat de proposer une explication concernant l'évolution du coefficient de dilatation moyen avec la terre rare. On retiendra simplement les observations faites dans le paragraphe VII.2.1 : le coefficient de dilatation linéaire augmente lorsque le rayon ionique diminue de la terre rare et c'est le paramètre de maille le plus petit qui se dilate le plus.

VII.3.3. Résistance à la rupture et ténacité

VII.3.3.1. Définitions

Du fait de leur inaptitude à la déformation plastique, les matériaux céramiques sont caractérisés, à température ambiante, par un comportement fragile. Par conséquent, la résistance à la rupture d'une céramique est une donnée très importante pour la description de sa tenue mécanique. Dans les matériaux cristallisés, la rupture se fait par décohésion ou par cisaillement à partir des microfissures existantes dans la structure. Quels que soient les modes d'élaboration, les matériaux fragiles monolithiques contiennent plus ou

moins de défauts (joints de grains, pores, phases secondaires...) qui sont autant de sources d'initiation de microfissures. La résistance à la rupture d'un matériau va donc être très étroitement liée à sa microstructure, elle – même étant dépendante de ses différentes étapes d'élaboration (Knudsen 1959). Le comportement fragile des céramiques est plus souvent décrit par la valeur critique de son coefficient d'intensité de contraintes, ou ténacité, notée K_{Ic} . Cette valeur, intrinsèque au matériau, caractérise son aptitude à s'opposer à la propagation brutale d'une fissure. Elle est décrite par la relation suivante :

$$K_{Ic} = Y \cdot \sigma_f \cdot \sqrt{a_c} \quad \text{Eq. VII.26}$$

Dans cette équation, Y est une constante dépendant de la géométrie de l'éprouvette, σ_f est la contrainte à rupture et a_c la taille du défaut critique. La ténacité s'exprime en $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Son expression fait apparaître que la résistance à la rupture σ_f est fonction de l'inverse de la racine carrée de la taille du défaut.

VII.3.3.2. Résultats des essais de résistance à la rupture

La résistance à la rupture des échantillons de monazite a été mesurée par microflexion 3 points, dont le principe est présenté figure VII-19.

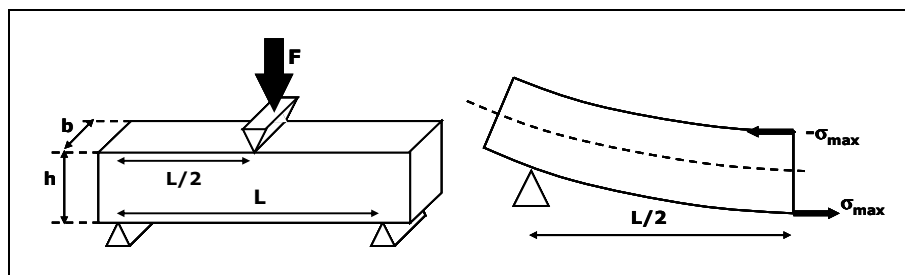


figure VII-19 : Principe de l'essai de microflexion 3 points

Dans le cas d'une éprouvette de flexion rectangulaire, la résistance à la rupture s'exprime à partir de la valeur de la force à la rupture F_f :

$$\sigma_f = \frac{3}{2} \times \frac{F_f \times L}{b \times h^2} \quad \text{Eq. VII.27}$$

où b est la largeur de l'éprouvette, h sa hauteur et L l'entraxe des appuis inférieurs.

Dans un essai de microflexion 3 points, la force appliquée sur l'éprouvette n'est pas uniformément répartie dans l'échantillon. Sa valeur maximum σ_{max} se situe en $L/2$. Rappelons cependant que la rupture ne se produira pas au niveau de la zone la plus sollicitée mais au niveau de celle où le couple « contrainte – taille de défaut » atteindra en premier la valeur critique K_{Ic} . Autrement dit, en flexion 3 points, la rupture n'aura pas nécessairement lieu à partir du défaut le plus important. L'utilisation d'un montage en flexion 4 points permettrait de palier à ce problème mais ce montage est plus difficile à mettre en œuvre et nécessite l'utilisation d'échantillons de plus grandes dimensions afin d'éviter que la rupture ne se fasse préférentiellement par cisaillement au niveau des points d'application de la charge (Glandus 1981).

Les éprouvettes nécessaires aux essais de flexion ont été découpées sous forme de barreaux de $(15 \times 4 \times 5) \text{ mm}^3$. Les faces ont été polies au papier SiC P2500 afin d'éliminer au maximum les défauts de surface, en particulier pour la face inférieure vouée à être sollicitée en traction, pour laquelle un polissage

miroir au papier SiC P4000 a été réalisé. Les arêtes ont également été chanfreinées afin d'éviter l'initiation de fissures à leur niveau.

La mesure de la résistance à la rupture aboutit souvent à des résultats assez dispersés. Il est alors important d'avoir un maximum d'éprouvettes pour chaque échantillon. Pour cette étude, un minimum de 6 barreaux a pu être découpé pour chaque pastille du tableau VII-6. Les mesures ont été réalisées à température ambiante sur un banc de flexion équipé d'une cellule de mesure de force de 500 N, avec un entraxe de 12 mm. La vitesse de déplacement de la traverse supérieure a été fixée à 0,5 mm.min⁻¹. Les résultats sont regroupés dans le tableau VII-9 dans lequel sont également rappelées les caractéristiques microstructurales des échantillons. L'erreur sur le résultat de σ_f a été déterminée à partir de l'écart – type basé sur la statistique d'échantillonnage.

	Point	Taux de densification (%)	DCE (μm)	σ_f (MPa)
LaPO₄	1	77,62	0,44	35 ± 9
	2	79,81	0,70	₃₀
	3	84,25	0,71	46 ± 7
	4	88,47	1,12	66 ± 13
	5	93,20	1,24	78 ± 11
	6	95,84	1,08	48 ± 5 ³¹
	7	96,14	1,70	82 ± 18
	8	96,38	1,66	26 ± 14 ³¹
	9	96,80	4,71	33 ± 6
	10	98,34	1,99	104 ± 12
NdPO₄	11	87,17	0,95	77 ± 14
	12	96,78	1,10	99 ± 18
	13	98,17	2,07	122 ± 17
	14	98,57	2,59	107 ± 19
EuPO₄	15	74,90	0,61	51 ± 5
	16	80,12	0,75	62 ± 11
	17	91,40	1,25	91 ± 17
	18	94,81	1,87	77 ± 23
PrPO₄	19	82,26	0,60	62 ± 18
	20	85,11	0,66	63 ± 14
	21	90,83	1,07	79 ± 12
	22	96,93	2,04	118 ± 18
	23	97,24	1,53	86 ± 13
	24	96,47	2,05	93 ± 18

tableau VII-9 : Résultats des essais de flexion 3 points réalisés sur des barreaux de monazite

³⁰ Pastille cassée pendant l'usinage

³¹ Pastilles fissurées, valeurs non prises en compte dans le calcul de la valeur moyenne de σ_f

La valeur maximum de résistance à la rupture atteinte est d'environ 104 MPa pour LaPO_4 , 117 MPa pour PrPO_4 , 122 MPa pour NdPO_4 et 91 MPa pour EuPO_4 .

La composition LaPO_4 étant celle pour laquelle le plus grand nombre d'essais a été réalisé, seuls ses résultats sont présentés graphiquement (figure VII-20 et figure VII-21), ceux des autres compositions suivant la même évolution.

On retrouve la même évolution que dans le cas de l'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (Halouani *et al.* 1994) : la valeur maximum de la résistance à la rupture est atteinte lorsque la taille des grains est minimum à porosité nulle.

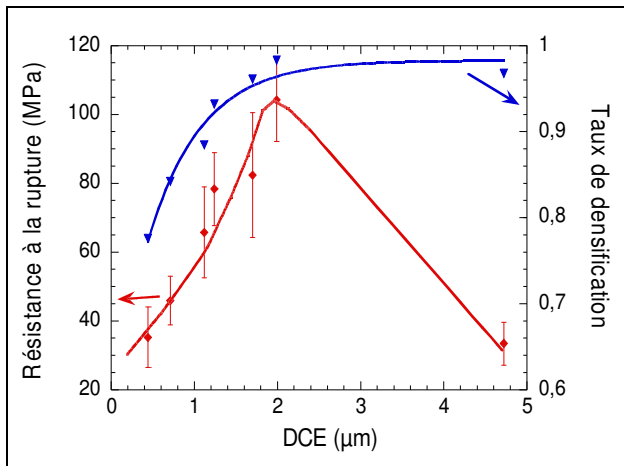


figure VII-20 : Evolution de la résistance à la rupture de pastilles de LaPO_4 en fonction de la microstructure

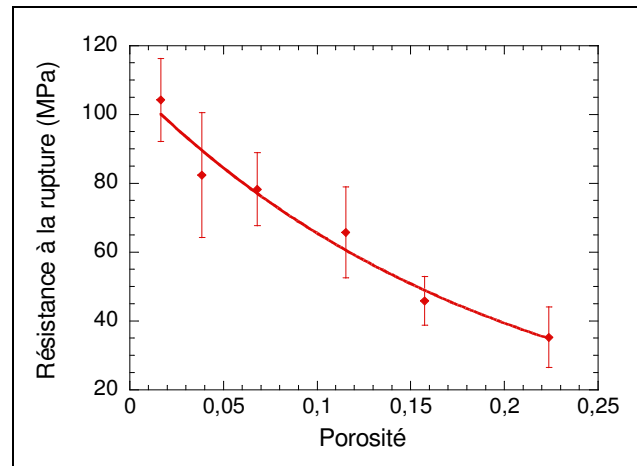


figure VII-21 : Dépendance de la résistance à la rupture de pastilles de LaPO_4 vis-à-vis de la porosité

La résistance à la rupture des matériaux céramiques dépend de la porosité, les pores diminuant la section portante de l'échantillon et agissant ainsi comme des concentrateurs de contraintes (Rice 1996). La plupart du temps, la résistance à la rupture σ_f dépend de la porosité P selon une loi exponentielle de la forme :

$$\sigma_f = \sigma_0 \exp(-bP) \quad \text{Eq. VII.28}$$

Dans cette équation, b est une constante expérimentale comprise entre 4 et 9 (Knudsen 1959).

Les valeurs des paramètres de cette loi sont présentées dans le tableau VII-10.

	LaPO_4	PrPO_4	NdPO_4	EuPO_4	
$\sigma_f = \sigma_0 \exp(-bP)$	σ_0	109	94	122	99
	b	5,1	3,7	2,5	2,4
	R^2	0,98	0,94	0,88	0,83

tableau VII-10 : Résultats des affinements selon le modèle exponentiel de l'évolution de la résistance à la rupture avec la porosité

La valeur de σ_0 ainsi que celle de b pour LaPO_4 se situent dans la même gamme, compte tenu des dispersions inhérentes à leur méthode de mesure, que celles trouvées par Lucas ($\sigma_0 = 120$ MPa, $b = 7,6$ et $R^2 = 0,97$ pour LaPO_4) (Lucas 2003). Hikichi donne quant à lui une valeur de contrainte à la rupture de

100 MPa pour LaPO_4 et 97 MPa pour NdPO_4 mais ne précise cependant pas les caractéristiques microstructurales des échantillons analysés (Hikichi et Ota 1996, Hikichi *et al.* 1997).

La contrainte à rupture d'un échantillon est une propriété également très fortement dépendante de la taille et de la forme des grains. Une microstructure à petits grains permet en effet une plus grande déflexion des fissures qu'une microstructure à gros grains, que la rupture soit intergranulaire ou intragranulaire. L'évolution de la contrainte à rupture avec la taille des grains (G) suit une loi puissance de la forme :

$$\sigma_f = KG^{-a} \quad \text{Eq. VII.29}$$

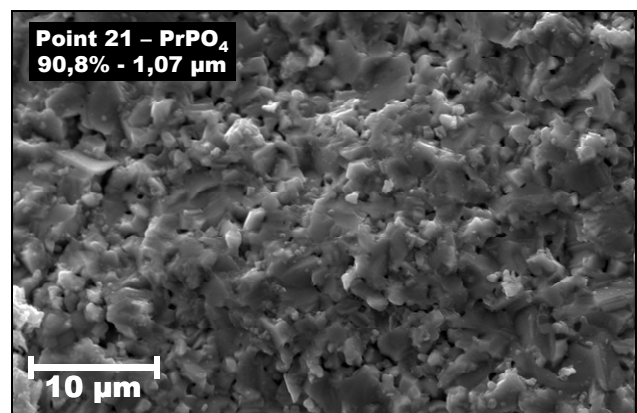
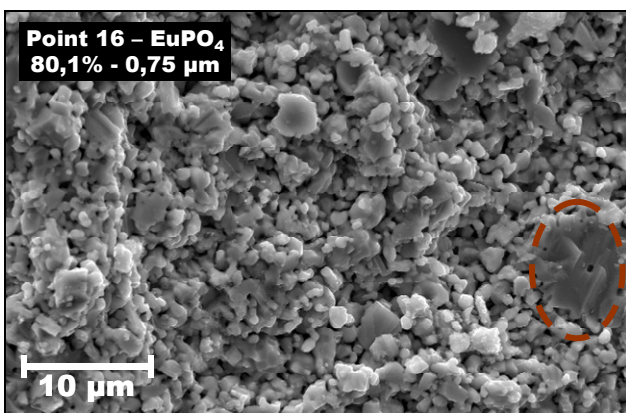
où K et a sont deux constantes, a étant souvent proche de $\frac{1}{2}$ (Knudsen 1959).

Dans le cas de matériaux à structure anisotrope et possédant des coefficients de dilatation différentiels, la descente en température fait apparaître au sein de l'échantillon des contraintes résiduelles qui peuvent se révéler catastrophiques pour sa tenue mécanique. Cet effet d'anisotropie est d'autant plus important que la taille des grains est élevée (Freiman 1988).

La difficulté rencontrée pour obtenir des échantillons avec des tailles de grains bien distinctes n'a pas permis d'établir une évolution significative de la résistance à la rupture en fonction de la taille des grains. Une diminution de la contrainte à rupture est observée lorsque la taille des grains augmente, mais la dispersion des résultats associée au faible domaine de tailles de grains étudié rend impossible la confrontation des résultats expérimentaux avec des modèles empiriques.

On remarque également que la pastille n°9, qui correspond à celle dont la taille des grains est la plus élevée (4,7 μm), présente une résistance à la rupture très faible, de l'ordre de 30 MPa seulement. Cependant, il est difficile d'en tirer une conclusion quant à l'effet de la taille des grains sur la résistance à la rupture puisque la pastille n°9 est la pastille pour laquelle a été observé un grossissement anormal associé à la présence de microfissures (figure VII-12). Ces microfissures jouent très probablement un rôle beaucoup plus important dans l'évolution de la résistance à rupture que le simple grossissement granulaire.

L'observation des faciès de rupture des différentes pastilles met en évidence que le mode de rupture des échantillons est mixte (figure VII-22). En effet, il est courant d'observer sur une même pastille des zones de rupture intragranulaire (cercles pointillés marron) et des zones de rupture intergranulaire (cercles pleins bleus), et ceci quelles que soient la porosité et la taille des grains de la pastille.



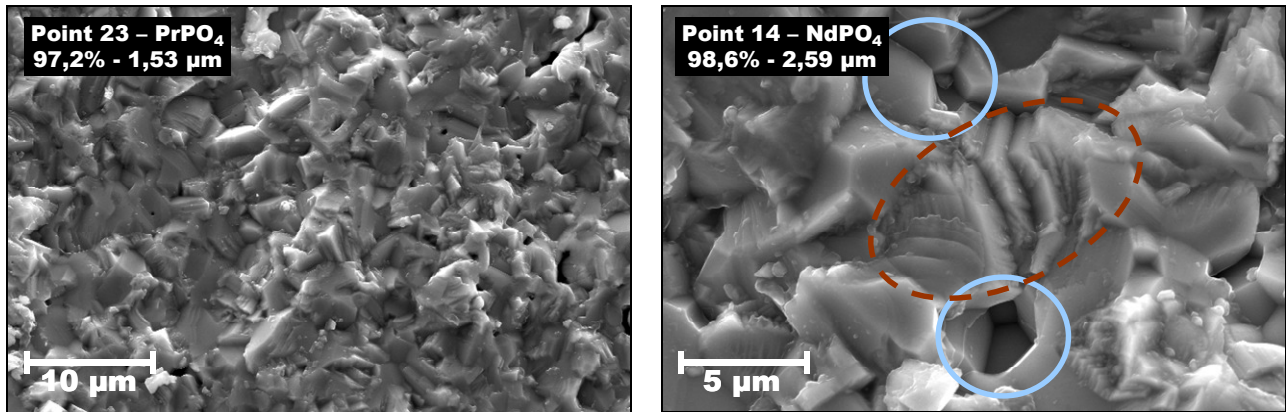


figure VII-22 : Exemples de faciès de rupture de pastilles de monazite de caractéristiques microstructurales différentes

Le fait d'observer les deux modes de rupture semble indiquer que le cœur des grains et les joints de grains possèdent des énergies de cohésion similaires, puisque la fissure traverse indifféremment les deux.

Connaissant la résistance à la rupture, les modules d'élasticité et le coefficient de dilatation linéaire, il est possible de calculer le premier paramètre de résistance aux chocs thermiques R :

$$R = \sigma_f \frac{1-\nu}{\alpha E} \quad \text{Eq. VII.30}$$

La valeur maximale que l'on peut obtenir parmi tous les échantillons est de l'ordre de 50°C. Cela signifie que la monazite ne peut supporter en choc thermique infini (trempe) qu'une différence de 50°C. Un choc thermique supérieur provoquerait des initiations de fissures au sein du matériau. D'un point de vue pratique, cette valeur de R très faible souligne l'importance, après frittage ou tout autre traitement thermique appliqué à des pièces à structure monazite, de bien attendre que le four ait suffisamment refroidi avant de sortir l'échantillon.

VII.3.3.3. Résultats des essais de micro – indentation

VII.3.3.3.1. Méthode de mesure de la dureté et de la ténacité

La dureté et la ténacité des échantillon de monazite ont été mesurées à partir des mêmes essais de micro-indentation Vickers. Le principe de la mesure repose sur l'application d'une charge constante pendant un temps donné à l'aide d'une indenteur pyramidal à base carrée et d'angle au sommet égal à 136° (figure VII-23). Les caractéristiques qui différencient un essai de micro-indentation d'un essai d'indentation sont d'une part les charges applicables (de 0,5 à 400g pour la micro-indentation, la charge peut être bien supérieure pour la macro-indentation) et d'autre part la dimension de l'indenteur (inférieur à 50 µm pour un micro indenteur).

L'appréciation visuelle de l'empreinte de l'indenteur impose que la surface de l'échantillon soit exempte de défauts, nécessitant un polissage préalable de l'échantillon.

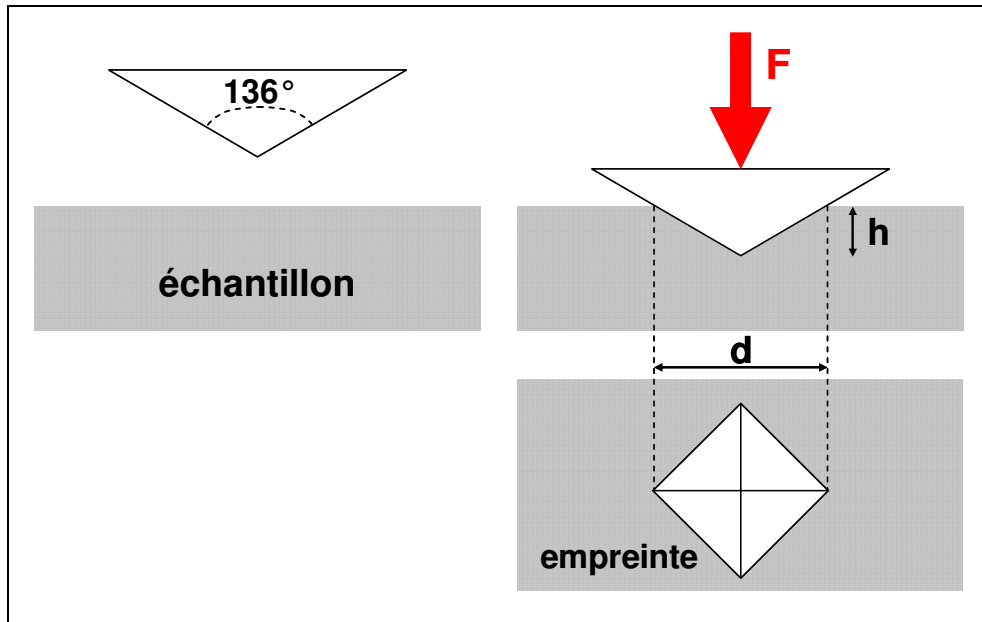


figure VII-23 : Principe de l'essai d'indentation Vickers

La dureté Vickers H_V d'un matériau se définit comme étant le rapport de la masse appliquée m sur la surface d'empreinte S :

$$H_V = \frac{m}{S} \quad \text{Eq. VII.31}$$

$$H_V = 0,102 \frac{2F \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{d^2} \quad \text{Eq. VII.32}$$

$$H_V = 0,189 \frac{F}{d^2} \quad \text{Eq. VII.33}$$

La dureté Vickers possède sa propre unité (H_V) mais peut également être exprimée en GPa, 100 HV équivalant à 1 GPa.

Dans le cas des matériaux fragiles, l'indentation est souvent associée à l'apparition de fissures autour de l'empreinte. Plusieurs types de fissures peuvent être observées (figure VII-24) :

- des fissures radiales semi-circulaires qui partent des angles de l'empreinte,
- des fissures sub-surfaciques, ou fissures de Palmqvist, qui provoquent un écaillage du matériau autour de l'empreinte.

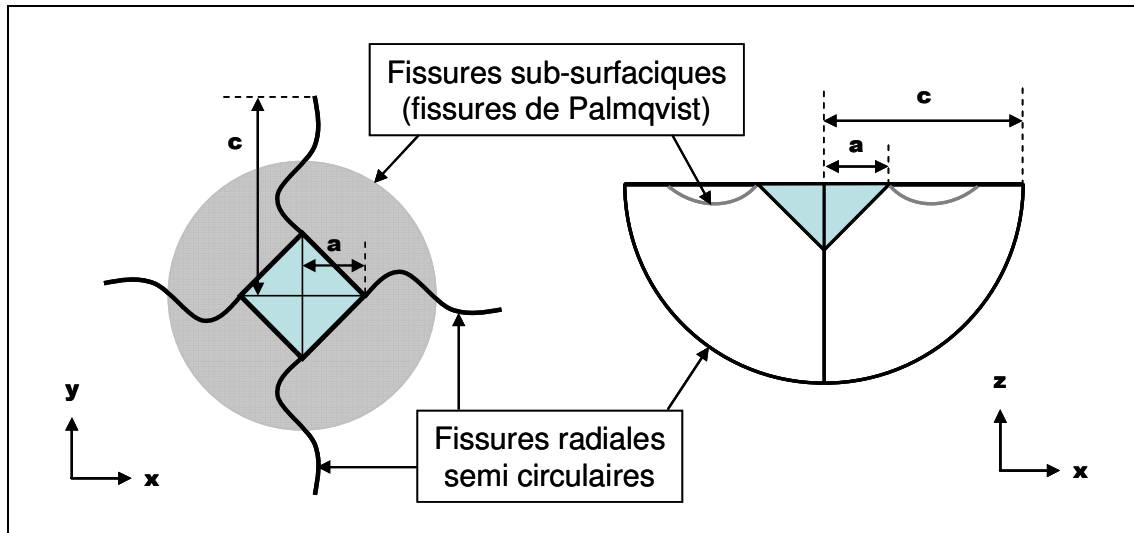


figure VII-24 : Fissures et grandeurs caractéristiques après indentation Vickers

La mesure de la longueur des fissures en fonction de la charge appliquée permet d'obtenir des informations sur la propagation de fissures dans le matériau et ainsi, à partir de modèles empiriques, d'estimer sa ténacité. Il existe beaucoup de modèles permettant de relier la ténacité d'un matériau aux résultats obtenus par indentation Vickers (Ponton et Rawlings 1989). Pour les céramiques, il est commode d'employer le modèle d'Evans et Charles (Evans et Charles 1976), qui ne fait pas intervenir d'autres paramètres mécaniques, tels que les modules d'élasticité, et qui conduit à des valeurs de ténacité assez proches de celles obtenues par le biais d'essais sur éprouvettes entaillées (méthode SENB). Le modèle d'Evans et Charles conduit à la relation suivante :

$$K_{Ic} = 0,0824 \frac{P}{c^{3/2}} \quad \text{Eq. VII.34}$$

Dans cette équation, P est la force exercée sur l'échantillon, exprimé en Newton, et c est la distance du centre de l'empreinte à l'extrémité de la fissure, exprimée en mètre (figure VII-24).

Pour que ce modèle soit applicable, l'empreinte doit répondre à un certain nombre de conditions :

- pas d'écaillage autour de l'empreinte, ce qui impose d'employer une charge d'application de l'indenteur élevée pour éviter l'apparition de fissures sub-surface,
- pas de pores sur les arêtes de l'empreinte,
- les fissures ont pour origine les coins de l'empreinte,
- les fissures ne se terminent pas sur un pore,
- la longueur des fissures doit vérifier la relation $c/a > 2$,
- la longueur de la fissure doit être inférieure à un dixième de l'épaisseur de l'échantillon pour éviter les interactions entre la fissure et une surface libre. De plus, les empreintes doivent être suffisamment éloignées les unes des autres.

La méthode de détermination de la ténacité par indentation Vickers est une méthode qui permet d'obtenir des résultats assez rapidement en réalisant un grand nombre d'empreintes sur des échantillons de

petites dimensions, comme les chutes des barreaux utilisés lors des essais de flexion 3 points. Cependant, la précision des mesures demeure assez subjective car elle dépend fortement de l'appréciation visuelle de l'expérimentateur, la pointe de la fissure n'étant pas toujours évidente à repérer (Anstis *et al.* 1981).

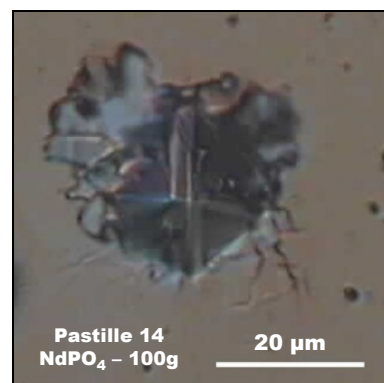
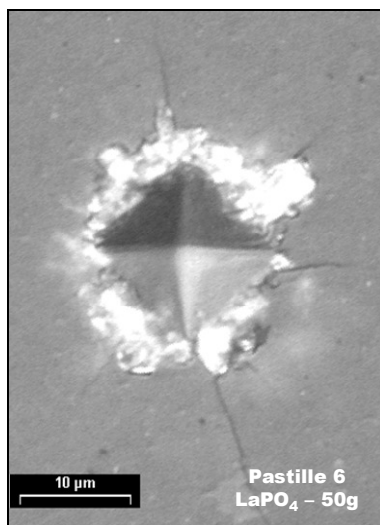
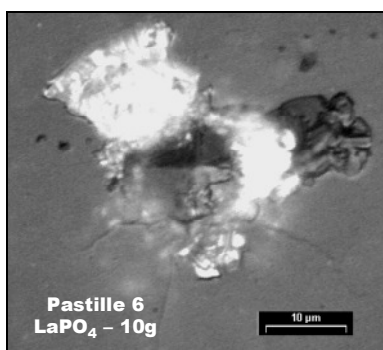
Il est important également de noter que les valeurs de ténacité obtenues par indentation sont toujours plus faibles que celles obtenues sur éprouvettes entaillées. L'origine de cette différence provient de la dissipation d'une partie de l'énergie apportée lors de l'application de l'indenteur à travers des microfissures ou des déformations plastiques situées sur les arêtes de l'empreinte.

VII.3.3.3.2. Résultats

Les essais de micro-indentation ont nécessité au préalable une phase d'optimisation des paramètres de mesure. La vitesse d'application de la charge ainsi que le temps de pose ont été arbitrairement fixés à respectivement 10 g.s^{-1} et 10s. Les essais préliminaires ont été effectués avec comme objectif la détermination de la charge optimale permettant la création de fissures radiales suffisamment longues et lisibles tout en évitant l'écaillage du matériau lié à l'apparition de fissures sub-surfaciques (fissures de Palmqvist).

Pour toutes les charges testées, comprises dans la gamme 10 – 400 grammes, un écaillage important a été observé. Toutes les empreintes présentées figure VII-25 sont inexploitable pour la détermination de la dureté et de la ténacité du matériau. Dans le cas de matériaux fragiles, comme les phosphates, l'écaillage est un phénomène courant assez difficile à éliminer, comme cela a pu également être observé par Morgan (Morgan et Marshall 1995). Cependant, dans le cas présent, le phénomène d'écaillage est anormalement important. Il est possible de donner deux explications à ce phénomène :

- la présence de contraintes résiduelles dues à l'écroutissage de la surface du matériau lors de son polissage. Les échantillons ont été polis jusqu'à une granulométrie de $1 \mu\text{m}$, permettant d'obtenir un état de surface miroir. Il est généralement admis que le polissage introduit des contraintes sur une couche superficielle d'épaisseur équivalente à environ trois fois la granulométrie de polissage,
- l'utilisation d'un micro-indentateur n'est pas adaptée à ce matériau. La faible surface de contact entre le diamant et le matériau fait que la pression appliquée sur la surface est trop importante. L'emploi d'un macro-indentateur serait peut-être plus approprié.



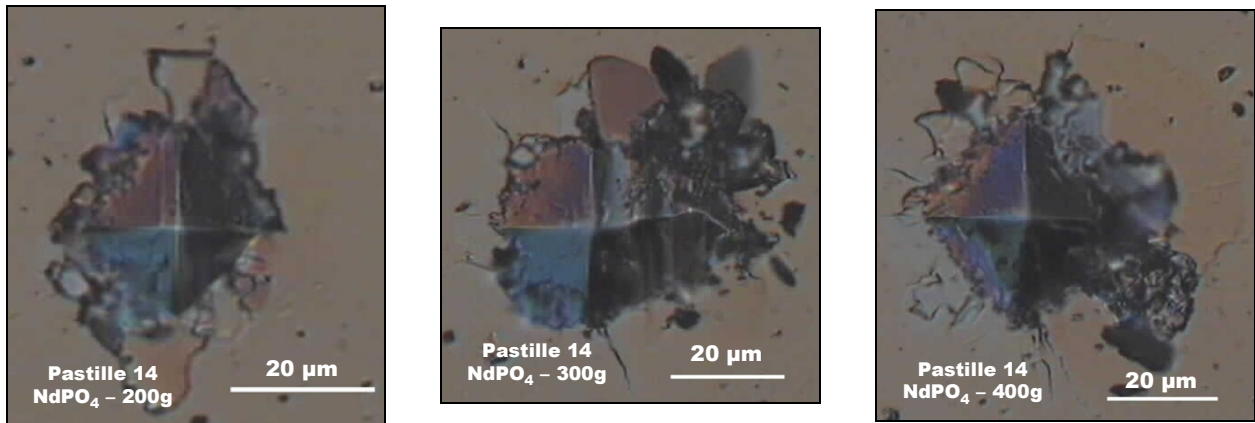


figure VII-25 : Empreintes Vickers pour différentes charges d'application de l'indenteur

Ne disposant pas de macro-indenteur au laboratoire, seul l'effet du polissage sur la morphologie de l'empreinte a été étudié. Pour cela, un échantillon a été analysé après lui avoir fait subir un polissage très fin (finition à la silice colloïdale de $0,5 \mu\text{m}$). Un autre échantillon issu de la même pastille a quant à lui subi un recuit thermique à 1200°C pendant 6 minutes, recuit par ailleurs préconisé par Evans pour la mesure de la ténacité par micro-indentation (Evans et Charles 1976).

Malheureusement, aucun de ces deux échantillons n'a présenté de résultats meilleurs que ceux obtenus précédemment. Il a malgré tout été possible, en multipliant les essais, d'obtenir quelques empreintes exploitables (figure VII-26). Ces meilleurs résultats ont été obtenus avec une charge de 225 g sur les échantillons présentant la meilleure résistance en flexion (échantillons denses à petits grains).

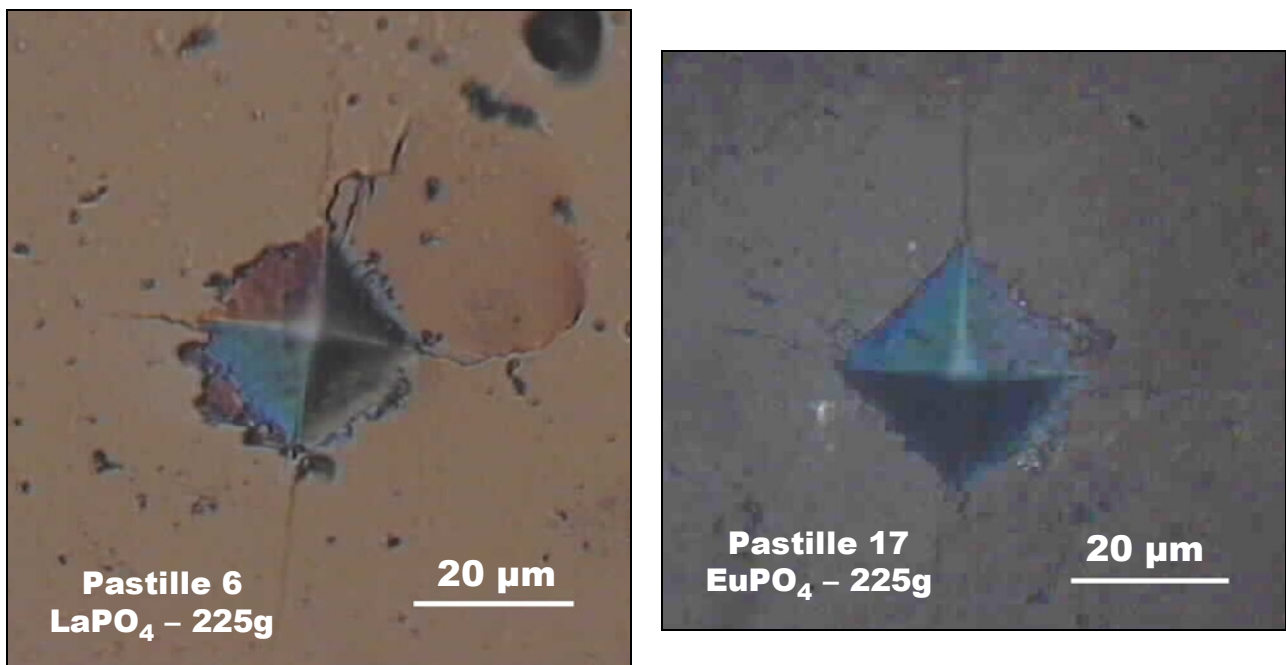


figure VII-26 : Exemples d'empreintes exploitables pour la détermination de la dureté Vickers et de la ténacité

Des valeurs de dureté et de ténacité ont pu être déterminées à partir des quelques empreintes exploitables (tableau VII-11).

	Pastille	τ_{dens} (%)	DCE _m (μm)	H _V (GPa)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})
LaPO ₄	6	95,84	1,08	5,0 ± 0,8	0,9 ± 0,1
PrPO ₄	23	97,24	1,53	5,5 ± 0,5	-
NdPO ₄	13	98,17	2,07	5,6 ± 0,6	1,1 ± 0,1
	14	98,57	2,59	4,8 ± 0,7	-
EuPO ₄	17	91,40	1,25	4,6 ± 0,5	1,2 ± 0,1
	18	94,81	1,87	4,4 ± 0,5	1,0 ± 0,1

tableau VII-11 : Dureté Vickers et ténacité de quelques pastilles de monazite

Malgré les difficultés expérimentales rencontrées, les valeurs obtenues de dureté et de ténacité sont en très bon accord avec celles disponibles dans la littérature. La dureté Vickers est de l'ordre de 5 GPa et la ténacité de l'ordre de 1 MPa.m^{1/2}, ce qui classe la monazite dans la catégorie des céramiques très fragiles, au même titre que de nombreux phosphates tels l'apatite et la britholite (Halouani *et al.* 1994, Bregiroux *et al.* 2003). La faible résistance à la fissuration de LaPO₄ est par ailleurs mise à profit dans certains matériaux composites où il est employé comme couche d'ensimage des fibres afin de favoriser leur déchaussement (Morgan et Marshall 1995, Hay 2000).

VII.4. Conclusion

Les caractérisations présentées dans ce chapitre ont permis d'établir des données concernant les propriétés mécaniques et thermiques de la monazite.

La monazite est un matériau peu conducteur ($\lambda < 5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Sa dilatation est relativement élevée ($\alpha \approx 10.10^{-6}\text{K}^{-1}$) et anisotrope. La chaleur spécifique est également assez élevée ($C_p \approx 110 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Il ressort de ces études que la monazite possède des propriétés mécaniques caractéristiques d'un comportement fragile : résistance à la rupture de l'ordre 100 MPa et ténacité proche de 1 MPa.m^{1/2}. Le caractère très fragile du matériau a par ailleurs rendu extrêmement difficiles les essais de micro-indentation en raison de la présence quasi systématique d'écaille autour de l'empreinte. La macro-indentation serait peut-être une technique plus adaptée dans ce cas.

Il a également pu être mis en évidence que la porosité est un paramètre très influent sur les propriétés thermiques et mécaniques. En particulier, la résistance à la rupture augmente du simple au triple lorsque le taux de densification du matériau passe de 60% à 98% de la densité théorique.

Par manque d'échantillon adapté, l'effet de la taille des grains n'a pu être analysé en détail. On remarque cependant que les propriétés mécaniques chutent lorsque les grains grossissent.

En conclusion, les propriétés mécaniques et thermiques des pastilles de monazites sont optimales pour les microstructures fines exemptes de porosité.

Conclusion générale

Dans le cadre du conditionnement spécifique des actinides mineurs dans des matériaux cristallins, les céramiques à structure monazite sont présentées comme des matrices potentielles. Ce choix, basé essentiellement sur des études d'échantillons naturels, se doit d'être validé sur des matériaux de synthèse par des caractérisations des propriétés essentielles pour une telle application, en particulier la tenue à l'altération aqueuse et le comportement sous irradiation. Une interprétation rigoureuse des résultats des caractérisations des matériaux impose de parfaitement maîtriser toutes les étapes préalables d'élaboration des pièces de monazite. La compréhension des différents processus physico-chimiques intervenant de la synthèse des poudres jusqu'à leur frittage fait l'objet du travail présenté dans ce mémoire.

Il ressort de l'étude bibliographique menée dans la Partie A que les études concernant la synthèse de poudres de monazite abordent principalement la voie liquide et, dans une moindre mesure, la voie hydrothermale. Les travaux sur la synthèse par voie solide à haute température de poudres à structure monazite, présentés Partie B, comblent ainsi une lacune sur ce sujet.

Dans un premier temps, différentes expériences ont été entreprises avec pour objectif la compréhension des réactions de synthèse par voie solide de monazite à formulation simple $TR^{3+}PO_4$ (TR : de La à Gd). Toutes les poudres de monazite ont été élaborées par calcination d'un mélange d'oxyde de terre rare avec un précurseur de phosphate, le dihydrogène-phosphate d'ammonium ($NH_4H_2PO_4$). Les analyses thermiques des mélanges de départ, associées à des analyses par diffraction des rayons X entreprises après calcination à différentes températures, ont permis d'obtenir des informations :

- *sur la gamme de températures de formation de la phase monazite* : dans les conditions de synthèse étudiées, la phase monazite apparaît progressivement dans le milieu réactionnel entre 800°C et 1300°C pour toutes les terres rares considérées,
- *sur les phases transitoires* : elles sont différentes selon la terre rare considérée. Lors des synthèses effectuées à partir des oxydes de terres rares trivalentes (La, Nd, Sm, Eu et Gd), les phases $TR^{3+}(PO_3)_3$ et $TR^{3+}_3PO_7$ sont détectées à partir de 600°C. Ces deux phases disparaissent progressivement alors qu'apparaît la phase monazite. Dans le cas du cérium, la réaction de formation de la monazite s'accompagne de la réduction de la forme tétravalente de la terre rare. Les phases transitoires observées sont $Ce^{4+}P_2O_7$ et $Ce^{3+}(PO_3)_3$. Le praséodyme, dont l'oxyde contient à la fois la forme trivalente et la forme tétravalente de la terre rare, présente un comportement mixte entre celui du cérium et celui des autres terres rares, à la différence près qu'aucun phosphate de praséodyme tétravalent n'a été observé, contrairement au cérium.
- *sur l'influence d'écart à la stoechiométrie du mélange de départ* : il a été mis en évidence qu'un excès d'oxyde de terre rare dans le mélange réactionnel de départ est responsable de la présence de $TR^{3+}_3PO_7$ au sein de la poudre finale. En revanche, un excès de phosphore aboutit à la formation de $TR^{3+}(PO_3)_3$ qui se décompose à haute température en monazite $TR^{3+}PO_4$.

Un protocole de synthèse fiable a ainsi pu être proposé sur la base de tous ces résultats : les poudres de monazite peuvent être obtenues par calcination à 1350°C pendant 2 heures du mélange réactionnel en léger excès de phosphore. Les réactions mises en jeu lors de la synthèse des poudres faisant appel à des processus de diffusion des espèces chimiques en phase solide, le cycle de calcination est répété deux fois, avec broyage intermédiaire, afin de garantir une meilleure homogénéité du produit final. Des analyses par ^{31}P RMN ont permis de s'assurer de la pureté des poudres ainsi élaborées.

Le protocole a également été testé avec succès dans le cas de la synthèse de poudres de monazite aux actinides AmPO_4 et PuPO_4 . A cette occasion, le comportement sous auto-irradiation de AmPO_4 a pu être observé. Il en ressort qu'après un temps légèrement supérieur à 3 mois, la structure monazite est presque entièrement détruite par le rayonnement alpha de l'américium. Cela ne remet cependant pas en cause l'utilisation de la monazite comme matrice de conditionnement puisque les actinides n'y seront incorporés qu'à hauteur de 10% massique, ce qui devrait être suffisant pour garantir la tenue de la structure cristalline.

Ce protocole a été éprouvé pour la synthèse de monazites mixtes contenant deux ou quatre terres rares différentes. Il s'avère que chaque terre rare réagit séparément pour former une phase monazite simple. Le mélange s'homogénéise ensuite lentement sous l'effet de la température, ce qui impose alors d'employer des temps de palier à 1350°C très supérieurs à celui fixé initialement (2 heures).

La synthèse de monazite ne contenant que des cations trivalents étant acquise, des essais d'incorporation de cations tétravalents (Ce^{4+} , U^{4+} et Pu^{4+}) au sein de la structure monazite ont été effectués. L'excès de charge apporté par le cation tétravalent est compensé par l'incorporation simultanée d'une quantité équivalente d'un cation divalent (Ca^{2+}). Les résultats diffèrent selon le cation tétravalent considéré.

Les essais d'incorporation de Ce^{4+} dans la phase monazite ont mis en évidence qu'une grande partie du cérium est réduite au cours de la calcination des réactifs. Cependant, les différentes techniques employées pour la caractérisation des poudres tendent vers la conclusion que cette réduction n'est pas totale. Le rapport $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ se situe dans la gamme 0,05-0,2, selon que l'incorporation s'effectue dans une matrice LaPO_4 ou CePO_4 . La différence de taux d'incorporation selon le cation trivalent n'a pas été explicitée. Les analyses quantitatives par microanalyse par sonde électronique ont été réalisées avec comme hypothèse que la quantité de cérium tétravalent dans la phase monazite équivaut à celle de calcium. Cela suppose que le matériau n'est pas lacunaire, contrairement à ce qui a été proposé par Imanaka, qui affirme que l'incorporation de Ca^{2+} dans la phase CePO_4 est associée à la création de lacunes d'oxygène. Des caractérisations complémentaires par ^{31}P RMN ou par mesures conductimétriques permettraient peut-être de vérifier notre hypothèse.

L'incorporation d'uranium tétravalent dans la phase monazite a été testée selon le même protocole que dans le cas du cérium. Les poudres obtenues sont majoritairement composées de $\text{U}^{4+}_{0,5}\text{Ca}^{2+}_{0,5}\text{PO}_4$ mais des phases secondaires, identifiées comme étant des composés d'uranium tétravalent U^{4+}O_2 et $\text{U}^{4+}\text{P}_2\text{O}_7$ ont été cependant systématiquement observées, pour toutes les conditions de calcination testées. Ces phases apparaissent après décomposition d'un phosphate mixte d'uranium et d'uranyle $\text{U}^{4+}(\text{U}^{6+}\text{O}_2)(\text{PO}_4)_2$ formé à partir de l'uranium hexavalent initialement présent dans l'oxyde d'uranium de départ. La compréhension complète de l'ensemble des réactions intervenant lors de la calcination des réactifs nécessiterait l'étude du comportement thermique des différents phosphates d'uranium observés.

La synthèse de monazite de formulation $\text{Pu}^{3+}_{1-2x}\text{Pu}^{4+}_x\text{Ca}^{2+}_x\text{PO}_4$ a, à notre connaissance, été réalisée pour la première fois. L'incorporation de plutonium tétravalent dans la phase monazite est très étroitement liée à l'atmosphère de calcination des réactifs. En effet, sous atmosphère neutre, tout le plutonium est réduit ($x = 0$) alors que sous air reconstitué, 30% des sites cationiques sont occupés par Pu^{4+} ($x = 0,3$). Cette valeur,

déterminée à partir des calculs de paramètres de maille de la phase monazite, pourrait être confirmée par des analyses XANES des poudres. Il serait également intéressant d'effectuer des synthèses sous différentes pressions partielles d'oxygène afin de vérifier que l'incorporation totale du plutonium tétravalent dans la structure monazite est possible. La synthèse de poudres dans la gamme complète $\text{Pu}^{3+}\text{PO}_4 - \text{Pu}^{4+}_{0,5}\text{Ca}^{2+}_{0,5}\text{PO}_4$ avec l'isotope 238 du plutonium permettrait d'étudier l'influence éventuelle de la substitution couplée $2\text{Pu}^{3+} \rightarrow \text{Pu}^{4+} + \text{Ca}^{2+}$ sur le comportement sous irradiation de la structure monazite.

La synthèse en phase solide nécessite l'emploi de hautes températures de calcination des réactifs. En conséquence, les grains des poudres obtenues sont fortement agrégés, de telle sorte que la réactivité de ces poudres est très faible ($S_{\text{BET}} < 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Le frittage s'avère impossible si une étape de broyage n'est pas incluse au préalable. Du fait des conditions particulières qu'impose le broyage de poudres radioactives, la technique du vibro-broyage à sec a été préférée aux autres techniques, plus classiques, comme l'attrition ou le broyage planétaire. Le vibro-broyage n'étant pas une technique très répandue pour l'obtention de poudres ultrafines, des essais d'optimisation de son utilisation par la méthodologie des plans d'expériences ont été entrepris. Les meilleures conditions de vibro-broyage ont été sélectionnées en comparant le comportement en frittage des poudres ainsi broyées avec celui d'une poudre attritée. Les résultats de ces analyses, associés à ceux obtenus lors de l'étude de frittage, montrent qu'il est possible, sous certaines conditions d'utilisation du vibro-broyeur, d'obtenir, avec une très bonne reproductibilité, des poudres dont la frittabilité à 1500°C est proche de celle d'une poudre attritée. Il a également été mis en évidence qu'un vibro-broyage trop violent, souvent dû à une quantité de poudre broyée trop faible, a pour conséquence l'apparition d'une concentration élevée de défauts microstructuraux en surface des poudres.

Le frittage en phase solide a été étudié en détail à partir d'une poudre attritée très réactive ($S_{\text{BET}} = 25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Les traitements thermiques non isothermes des pastilles ont permis de mettre en évidence que la densification débute aux alentours de 800°C. A 1500°C, les pastilles présentent une densité finale comprise entre 96% et 98% de la densité théorique. La vitesse maximum de densification se situe entre 1450°C et 1500°C. D'après les analyses cinétiques en conditions isothermes effectuées dans cette gamme de températures, les phénomènes de densification et de grossissement des grains en fin de frittage se produisent par diffusion en volume des espèces chimiques. L'énergie d'activation de densification est plus faible que celle du grossissement granulaire (480 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ contre 600 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). La croissance des grains est contrôlée par la mobilité des pores intergranulaires, à tel point qu'elle est quasi-inexistante tant que l'échantillon n'a pas atteint 98% de la densité théorique. La croissance des grains demeure cependant relativement faible puisque la taille maximale des grains qu'il a été possible d'obtenir est de l'ordre de 4 μm .

La nature des espèces limitantes des mécanismes de diffusion responsables des phénomènes de densification et de grossissement granulaire demeure cependant indéterminée.

L'étude présentée dans ce mémoire peut servir de référence en vue des essais de frittage de monazite contenant des cations tétravalents et divalent sur le site cationique trivalent. Cela apporterait des enseignements concernant l'influence de cette double substitution sur les mécanismes de diffusion et leur énergie d'activation.

Au cours de ce travail, une attention particulière a été portée sur les relations entre les différentes étapes du processus de fabrication d'une pièce céramique :

- *Relation synthèse-frittage.* Il a été mis en évidence notamment que la présence de phase phosphatée annexes au sein des poudres modifie leur comportement en frittage. La présence de métaphosphate $\text{La}(\text{PO}_3)_3$ provoque l'apparition d'une importante porosité intragranulaire associée à un fort grossissement des grains. Si la phase La_3PO_7 ne modifie pas ou peu la densification et le

grossissement des grains, sa présence au niveau des joints de grains est problématique en vue d'une application de la monazite comme matrice de conditionnement, la tenue de La_3PO_7 à l'altération aqueuse n'étant pas connue. Il a également été constaté qu'une concentration de La_3PO_7 au sein de la pastille engendre l'apparition de contraintes lors du refroidissement, pouvant provoquer la fissuration, donc la fragilisation du matériau.

– *Relation broyage-frittage.* La détermination des mécanismes de frittage a été réalisée à partir de poudre attritée, suffisamment réactive pour un frittage efficace. Les résultats ainsi obtenus ont servi de référence lors des essais de frittage des poudres vibro-broyées. S'il est possible, sous certaines conditions, d'obtenir des poudres vibro-broyées dont le comportement en frittage est proche de celui de la poudre attritée, il a été mis en évidence que d'une part, un broyage insuffisant peut aboutir à l'apparition de phénomènes de grossissement anormal, et que d'autre part, un broyage excessif, du fait de la création d'une forte quantité de défauts microstructuraux en surface des poudres, se traduit par la présence de larges pores au sein de la microstructure de la pièce finale.

– *Relation microstructure-propriétés.* La possibilité de contrôler la microstructure des pastilles finales au moment de l'élaboration permet d'obtenir des matériaux dont les propriétés sont les meilleures possibles, à condition, bien évidemment, d'en connaître la dépendance avec la microstructure. L'impact de la microstructure a été étudié sur les propriétés mécaniques et thermiques des matériaux monazite. Il est clairement mis en évidence que la porosité joue un rôle néfaste, que ce soit sur la conductivité thermique que sur les propriétés mécaniques, et plus particulièrement la résistance à la rupture. Dans une moindre mesure, la taille des grains influe également sur la valeur de la résistance à la rupture. En résumé, les meilleures propriétés mécaniques sont obtenues pour des pastilles denses à microstructure fine. L'intérêt d'optimiser la microstructure afin d'améliorer les propriétés mécaniques est d'autant plus important dans le cas de la monazite que ce matériau présente un comportement très fragile.

En conclusion, par la compréhension des différents phénomènes physico-chimiques se produisant lors des étapes d'élaboration (synthèse, broyage, frittage), ce travail a permis la mise au point d'un protocole de fabrication de pièces de monazite $\text{TR}^{3+}\text{PO}_4$ à microstructure contrôlée. La synthèse de poudres contenant des cations tétravalents nécessite cependant des études complémentaires. L'obtention de poudres chimiquement pures permettrait leur étude en frittage, étude qui serait très complémentaire de celle présentée dans ce mémoire. La possibilité de réaliser de manière reproductible des pièces de monazite à microstructure contrôlée rend également possible la détermination rigoureuse de leur résistance à l'altération aqueuse et de leur comportement sous irradiation. Il serait par ailleurs très intéressant d'observer les éventuelles relations entre la microstructure et ces propriétés, comme cela pu être réalisé au cours de ce travail au sujet des propriétés mécaniques et thermiques.

Références bibliographiques

- Ababou, A.** "Etude expérimentale et théorique du préfrittage et du frittage de l'hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ". thèse, Université de Limoges (1994).
- Abdel-Kader, A. et al.** "Thermal behaviour of ammonium dihydrogen phosphate crystals in the temperature range 25-600°C". *Thermochimica Acta*, **176**, 293-304 (1997).
- Abraham, M.M. et al.** "Preparation and compaction of synthetic monazite powders". *Radioactive Waste Management*, **1**(2), 181-191 (1980).
- Advocat, T. et al.** *Nd-doped zirconolite ceramic and glass ceramic synthesized by melting and controlled cooling*. Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXI, Materials Research Society Symposium Proceedings (1998).
- Advocat, T. et Guy, C.** *Rapport sur la faisabilité scientifique des matrices nouvelles de conditionnement des radionucléides à vie longue. Rapport Technique CEA DEN/DDIN/DPRGD* (2001).
- Advocat, T. et al.** *Melted synthetic zirconolite-based matrices: Effect of cooling rate and heat treatment on ceramic microstructure and chemical durability*. Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIV, Materials Research Society Symposium Proceedings (2001).
- Akers, W.T. et al.** "The instability of rhabdophane and its unimportance in monazite paragenesis". *Chemical Geology*, **110**, 169-176 (1993).
- Anstis, G.R. et al.** "A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements". *Journal of the American Ceramic Society*, **64**(9), 533-538 (1981).
- Anthony, J.W.** "Hydrothermal synthesis of monazite". *The American Mineralogist*, **42**, 904 (1957).
- Arul Dhas, N. et Patil, K.C.** "Synthesis of $AlPO_4$, $LaPO_4$ and $KTiOPO_4$ by flash combustion". *Journal of Alloys and Compounds*, **202**, 137-141 (1993).
- Asmani, M.** "Influence of porosity on Young's modulus and Poison's ratio in alumina ceramics". *Journal of the European Ceramic Society*, **21**, 1081-1086 (2001).
- Atkin, D. et al.** "Tristamite, a new calcium uranium phosphate of the rhabdophane group". *Mineralogical Journal*, **47**, 393-396 (1983).
- Audubert, F. et Bernache-Assollant, D.** *Sintering investigation of silicate-apatite $[Ca_9Nd(SiO_4)(PO_4)_5F_2]$* . CIMTEC 2002 - 10th International Ceramics Congress and 3rd Forum on New Materials, (2003).
- Bacmann, J.J. et Cizeron, G.** "Contribution à l'étude des mécanismes du début de frittage du bioxyde d'uranium". *Journal of Nuclear Materials*, **33**, 271-285 (1969).
- Bamberger, C.E. et al.** "Synthesis and characterization of crystalline phosphates of plutonium(III) and plutonium(IV)". *Journal of the Less-Common Metals*, **97**, 349-356 (1984).
- Begg, B.D. et al.** "The incorporation of plutonium and neptunium in zirconolite and perovskite". *Journal of Alloys and Compounds*, **271-273**, 221-226 (1998).
- Begun, G.M. et al.** "Raman spectra of the rare earth orthophosphates". *Journal of Raman Spectroscopy*, **11**(4), 273-278 (1981).
- Belin, R. et al.** "New hermetic sample-holder for radioactive materials fitting to Siemens D5000 and Bruker D8 X-ray diffractometers. Application to the Rietveld analysis of plutonium dioxide". *Note Technique CEA/LMPC*, **2004/058**, 15p (2004).
- Bénard, P. et al.** " $U(UO_2)(PO_4)_2$, a new mixed-valence uranium orthophosphate: Ab initio structure determination from powder diffraction data and optical and X-ray photoelectron spectra". *Chem. Mater.*, **6**, 1049-1058 (1994).
- Bernache-Assollant, D.** *Chimie-physique du frittage*. Collection Forceram, Hermès, (1993).
- Bernache-Assollant, D.** "Le frittage des céramiques et des métaux - 1^{ère} partie: le frittage en phase solide". *L'Industrie Céramique et Verrière*, **925**, 257-274 (1997).
- Bernal, S. et al.** "Thermal evolution of a sample of La_2O_3 exposed to the atmosphere". *Thermochimica Acta*, **66**, 139-145 (1983).
- Bilal, E. et al.** "Altération hydrothermale des monazites-(Ce) des pegmatites du district de Santa Maria de Itabira (Minas Gerais, Brésil)". *C.R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la terre et des planètes*, **326**, 693-700 (1998).

- Bjorklund, C.W.** "The preparation of PuP_2O_7 and PuPO_4 ". Journal of the American Chemical Society, **79**(24), 6347-6350 (1958).
- Blazy, P. et Jdid, E.A.** "Fragmentation - Technologie". Les Techniques de l'Ingénieur, **A 5 060**, 1-28 (1991).
- Blazy, P. et al.** "Fragmentation - Généralités, théorie". Les Techniques de l'Ingénieur, **A 5 050**, 1-13 (1992).
- Boch, P.** *Matériaux et processus céramiques*. Hermès Science, Paris, (2001).
- Botto, I.L. et Baran, E.J.** "Crystallographic data, IR spectrum, and thermal behaviour of cerium (IV) diphosphate". Z. Anorg. Allg. Chem., **430**, 283-288 (1977).
- Boullis, B.** *Retraitement et séparation des radionucléides à vie longue*. Les déchets nucléaires, un dossier scientifique. R. Turlay. Les Ulis, Les Editions de Physique (1997).
- Boullis, B.** *Les radionucléides à vie longue triés à volonté*. Clefs CEA. **46** 18-23 (2002).
- Bourgeois, L. et al.** "Pore migration in UO_2 and grain growth kinetics". Journal of Nuclear Materials, **295**, 73-82 (2001).
- Bowie, S.H.U. et Horne, J.E.T.** "Cheralite, a new mineral of the monazite group". The Mineralogical Magazine, **XXX**(221), 93-99 (1953).
- Boyer, L.** "Synthèses et caractérisations d'apatites phospho-silicatées aux terres rares: application au nucléaire". thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse (1998).
- Boyer, L. et al.** "Synthesis of phosphate-silicate apatites at atmospheric pressure". Solid State Ionics, **95**(1-2), 121-129 (1997).
- Boyer, L. et al.** "A neodymium-substituted britholite compound". Acta Crystallographica, **C54**, 1057-1059 (1998).
- Brandel, V. et Dacheux, N.** "Chemistry of tetravalent actinide phosphates - Part I". Journal of Solid State Chemistry, **177**, 4743-4754 (2004).
- Brandel, V. et Dacheux, N.** "Chemistry of tetravalent actinide phosphates - Part II". Journal of Solid State Chemistry, **177**, 4755-4767 (2004).
- Bregiroux, D. et al.** "Synthèse par voie liquide et étude du frittage de la monazite au lanthane LaPO_4 ". Note Technique CEA, NT SEP **03/220**, (2003).
- Bregiroux, D. et al.** "Mechanical and thermal properties of hot pressed neodymium-substituted britholite $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ ". Materials Letters, **57**, 3526-3531 (2003).
- Bregiroux, D. et al.** "Sintering and microstructure of rare earth phosphate ceramics REPO_4 with $\text{RE}=\text{La}$, Ce or Y ". Journal of the European Ceramic Society, **sous presse**, (2005).
- Brook, R.J.** "Pore-grain boundary interactions and grain growth". Journal of American Ceramic Society, **52**(1), 56-57 (1969).
- Brook, R.J.** *Controlled grain growth*. Treatise of Materials Science and Technology. F. Y. Wang, Academic Press (1976).
- Bukhalova, G.A.** "Preparation and properties of cerium polyphosphate and the classification of phosphates". Russian Journal of Inorganic Chemistry, **33**(10), 1438-1440 (1988).
- Burakov, B.E. et al.** "Self-irradiation of monazite ceramics: Contrasting behavior of PuPO_4 and $(\text{La},\text{Pu})\text{PO}_4$ doped with Pu-238 ". Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **824**, 219-224 (2004).
- Burke, J.E. et Turnbull, D.** Prog. Met. Phys., **3**, 220 (1952).
- Byrappa, K.** "Preparative methods and growth of rare earth phosphates." Prog. Crystal Growth and Charact., **13**, 163-196 (1986).
- Cabeza, A. et al.** "Synthesis, structure, and characterization of uranium(IV) phenyl phosphonate, $\text{U}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2$, and uranium(IV) pyrophosphate, UP_2O_7 ". Journal of Solid State Chemistry, **121**, 181-189 (1996).
- Carpay, F.M.** "Discontinuous grain growth". Journal of the American Ceramic Society, **60**(1-2), 82-83 (1977).
- Carpéna, J.** "Traces de fission et géologie". Clefs CEA, **19**, 34-41 (1990).
- CEA.** "Les recherches pour la gestion des déchets nucléaires: les résultats d'aujourd'hui, les solutions de demain." Clefs CEA, **46**, (2002).
- Celebi, A.S. et Kolis, J.W.** "Hydrothermal synthesis of xenotime-type gadolinium orthophosphate." Journal of the American Ceramic Society, **85**(1), 253-254 (2002).
- Cetiner, Z.S. et al.** "The aqueous geochemistry of the rare earth elements. Part XIV. The solubility of rare earth element phosphates from 23 to 150°C". Chemical Geology, **217**, 147-169 (2005).

- Châirat, C. et al.** *The behavior during water-mineral interaction of britholite, an analogue of an apatite structured potential long-term actinide host phase*. Atalante 2004: Advances for Future Nuclear Fuel Cycles, Nîmes, France (2004).
- Clavier, N.** *Elaboration de Phosphate - Diphosphate de Thorium et d'Uranium (β -PDTU) et de matériaux composites β -PDTU/monazite à partir de précurseurs cristallisés. Etude du frittage et de la durabilité chimique*. thèse, Université d'Orsay - Paris XI (2004).
- Colella, M. et al.** *Identification of Ce valence by electron-energy loss spectroscopy in melt-route $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ superconductor*. Journal of Materials Science Letters, **21**(22), 1797-1801 (2002).
- Dacheux, N.** *Matrices à base de phosphate d'uranium et de thorium: synthèses, caractérisations et lixiviation*. thèse, Université de Paris-Sud - Orsay (1994).
- Dacheux, N. et al.** *Immobilisation of actinides in phosphate matrices*. C. R. Chimie, **7**, 1141-1152 (2004).
- Dachille, F. et Roy, R.** *Effectiveness shearing stresses accelerating solid phase reactions at low temperatures high pressures*. The Journal of Geology, **72**, 243-247 (1964).
- Dean, E.A. et Lopez, J.A.** *Empirical dependence of elastic moduli on porosity of ceramic materials*. Journal of the American Ceramic Society, **66**(5), 366-370 (1983).
- Degiovanni, A.** *Diffusivité et méthode flash*. Rev. Gén. Therm. Fr., **185**, 420-441 (1977).
- Dehaut, P. et al.** *Activation energy of UO_2 and UO_{2+x} sintering*. Journal of Nuclear Materials, **299**, 250-259 (2001).
- Deschanel, X.** *Evaluation de la faisabilité technique des nouvelles matrices de conditionnement des radionucléides à vie longue. Rapport Technique CEA DDIN/REDNOC/MATCO* (2004).
- Deschanel, X. et al.** *Pu-doped zirconolite for minor actinide containment*. Atalante 2004: Advances for Future Nuclear Fuel Cycles, Nîmes, France (2004).
- Diaz, A.** *Comparison of mechanical properties of silicon nitrides with controlled porosities produced by different fabrication routes*. Journal of the American Ceramic Society, **88**(3), 698-706 (2005).
- DiBenedetto, A.T.** *The structure and properties of materials*. McGraw-Hill, (1967).
- Donaldson, J.D. et al.** *The hydrated phosphates of dysprosium and holmium*. J. Inorg.Nucl. Chem., **29**, 1239-1242 (1967).
- Droesbeke, J.-J. et al.** *Plans d'expériences - Applications à l'entreprise*. Association pour la statistique et ses utilisations - Société statistique de France, Technip (1997).
- Eberhart, J.-P.** *Analyse structurale et chimique des matériaux*. Dunod, (1989).
- Evans, A.G. et Charles, E.A.** *Fracture toughness determination by indentation*. Journal of The American Ceramic Society, **59**(7-8), 371-372 (1976).
- Ewing, R.C. et Haaker, R.F.** *The metamict state: implications for radiation damage in crystalline waste forms*. Nuclear and Chemical Waste Management, **1**, 51-57 (1980).
- Ewing, R.C. et al.** *Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste*. Progress in Nuclear Energy, **29**(2), 63-127 (1994).
- Fillet, C. et al.** *Titanate-based ceramics for separated long-lived radionuclides*. C. R. Chimie, **7**, 1165-1172 (2004).
- Förster, H.-J.** *The chemical composition of REE-Y-Th-U-rich accessory minerals in peraluminous granites of the Erzgebirge-Fichtelgebirge region, Germany, Part I: The monazite-(Ce)- brabantite solid solution series*. American Mineralogist, **83**, 259-272 (1998).
- Förster, H.-J. et Harlov, D.E.** *Monazite-(Ce)-huttonite solid solutions in granulite-facies metabasites from the Ivrea-Verbano Zone, Italy*. Mineralogical Magazine, **63**(4), 587-594 (1999).
- Foucher, N.** *Stockage des déchets à vie longue: Un rapport pour des décisions*. Revue Générale Nucléaire, **1**, 4-7 (2005).
- François, D. et al.** *Comportement mécanique des matériaux: Elasticité et plasticité*. Hermès, Paris, (1995).
- Freiman, S.W.** *Brittle fracture behavior of ceramics*. Ceramic Bulletin, **67**(2), 392-402 (1988).
- Gallini, S. et al.** *Synthesis and characterization of monazite-type $Sr/LaPO_4$ prepared through coprecipitation*. Journal of the European Ceramic Society, **article in press**, (2005).
- Garvie, L.A.J. et Buseck, P.R.** *Determination of Ce^{4+}/Ce^{3+} in electron-beam-damaged CeO_2 by electron energy-loss spectroscopy*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, **60**, 1943-1947 (1999).
- German, R.M.** *Sintering theory and practice*. John Wiley & Son, (1996).
- Glandus, J.-C.** *Rupture fragile et résistance aux chocs thermiques de céramiques à usages mécaniques*. thèse, Université de Limoges (1981).

- Gosset, D. et Trocellier, P.** "Determination of the helium thermal diffusion coefficient in britholite using a NRA method: new results". *Journal of Nuclear Materials*, **336**, 140-144 (2005).
- Gosset, D. et al.** "Determination of the helium diffusion coefficient in nuclear waste storage ceramics by a nuclear reaction analysis method". *Journal of Nuclear Materials*, **303**, 115-124 (2002).
- Gramaccioli, C.M. et Segalstad, T.M.** "A uranium- and thorium-rich monazite from a south-alpine pegmatite at Piona, Italy". *American Mineralogist*, **63**, 757-761 (1978).
- Grandjean, S.** "Réponse thermique à l'échelle locale dans les matériaux céramiques, effets des pores et des joints de grains". thèse, Université de Limoges (2002).
- Guillemot, H.** *Une centrale nucléaire de deux milliards d'années au secours de nos déchets radioactifs. Science et Vie*. **897** 46-53 (1992).
- Guinebrière, R.** *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins*. Hermès Science Publications, Lavoisier (2002).
- Guy, C. et al.** "New conditionnings for separated long-lived radionuclides". *Compte-Rendu de Physique*, **3**, 827-837 (2002).
- Halouani, R. et al.** "Microstructure and related mechanical properties of hot pressed hydroxyapatite ceramics". *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **5**, 563-568 (1994).
- Harlov, D. et al.** "Growth of huttonite (ThSiO_4) on monazite-(Ce) from 300-900°C and 200-1000 MPa". *Geophysical Research Abstracts*, **7**, (2005).
- Hay, R.S.** "Monazite and scheelite deformation mechanisms." *Ceramic Engineering Science Processing*, **21**(4), 203-217 (2000).
- Hazen, M.** "Effects of temperature and pressure on the cell dimension and X-ray temperature factors of periclase". *American Mineralogist*, **61**, 266-271 (1976).
- Heindl, R. et al.** *Synthesis and X-ray investigation of some tetravalent cerium containing phosphates and silicates*. Conf. Dig.-Inst. Phys., (1971).
- Herbst, J.A. et Sepulveda, J.L.** *Fundamentals of fine and ultrafine grinding in a stirred ball mill*. Proceeding of Powder and Bulk Solids Conference, Chicago (1978).
- Hikichi, Y.** "Synthesis of monazite (RPO_4 , R = La, Ce, Nd, or Sm) by solid state reaction". *Mineralogical Journal*, **15**(6), 268-275 (1991).
- Hikichi, Y. et al.** "Syntheses of rare earth orthophosphates". *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **51**(12), 3645-3646 (1978).
- Hikichi, Y. et Nomura, T.** "Melting temperatures of monazite and xenotime." *Journal of the American Ceramic Society*, **70**(10), C252-C253 (1987).
- Hikichi, Y. et al.** "Sintering and properties of monazite-type CePO_4 ". *Journal of American Ceramic Society*, **73**(12), 3594-3596 (1990).
- Hikichi, Y. et Ota, T.** "Sintering and properties of monazite-type RPO_4 (R=La, Ce, Nd or Sm)". *Phosphorus Research Bulletin*, **6**, 175-178 (1996).
- Hikichi, Y. et al.** "Thermal, mechanical and chemical properties of sintered monazite-(La, Ce, Nd, Sm)". *Mineralogical Journal*, **19**(3), 123-130 (1997).
- Hoekstra, H.R. et Fuchs, L.H.** "Synthesis of coffinite- USiO_4 ". *Science*, **123**, 105 (1956).
- IAEA.** *Safety principles and technical criteria for the underground disposal of high level radioactive wastes*. Safety Series, **99**, Vienna, (1989).
- Imanaka, N. et al.** "Synthesis of an environmentally friendly and nontoxic new pigment based on rare earth phosphate". *Chemistry Letters*, **32**(4), 400 (2003).
- Johnson, D.L.** "New method of obtaining volume, grain-boundary, and surface diffusion coefficients from sintering data". *Journal of Applied Physics*, **40**(1), 192-200 (1969).
- Jorion, F. et al.** *Containment of actinides in zirconolite $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ and alpha irradiation resistance*. Atalante 2004: Advances for Future Nuclear Fuel Cycles, Nîmes, France (2004).
- Jouenne, C.A.** *Traité de céramiques et matériaux minéraux*. Septima, Paris, (2001).
- Journal Officiel.** "Loi n°91-1381 du 30 décembre 1991 relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs". *Journal Officiel du 1^{er} janvier 1992*, 10-12 (1991).
- Kaindl, G. et al.** "M-edge x-ray absorption spectroscopy of 4f instabilities in rare-earth systems". *Journal of Applied Physics*, **55**(6), 1910-1915 (1984).
- Kang, S.J.** *Sintering: Densification, grain growth and microstructure*. Butterworth - Heinemann, Elsevier (2005).

- Karioris, F.G. et al.** "Heavy ion bombardment of monoclinic ThSiO_4 , ThO_2 and monazite". Radiation Effects Letters, **58**(1-2), 1-3 (1981).
- Karkhanavala, M.D.** "The synthesis of huttonite and monazite". Current Science, **25**, 166-167 (1956).
- Keller, C. et Walter, K.H.** "Darstellung, gitterkonstanten und chemische eigenschaften einiger ternärer oxide des plutoniums, americiums und curiums vom typ $\text{Me}^{\text{III}}\text{X}^{\text{VI}}\text{O}_4$ ". J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 1253-1260 (1965).
- Kelly, K.L. et al.** *Valence states of actinides in synthetic monazites*. Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Plenum Press (1981).
- Kimura, S.-I. et al.** "Mixed valence of praseodymium oxides". Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **78**, 135-138 (1996).
- King, R.B.** *Encyclopedia of inorganic chemistry*. 7, Editions John Wiley & Sons, Chichester, John Wiley and Sons (1994).
- Kingery, W.D.** *Introduction to ceramics, 2nd Edition*. Wiley Interscience, (1975).
- Knudsen, F.P.** "Dependence of mechanical strength of brittle polycrystalline specimens on porosity and grain size." Journal of American Ceramic Society, **42**(8), 376-387 (1959).
- Kropiwnicka, J. et Znamierowska, T.** "Phase equilibria in the system $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$. Part I: side system $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ ". Polish Journal of Chemistry, **62**, 587-594 (1988).
- Kucha, H.** "Continuity in the monazite-huttonite series". Mineralogical Magazine, **43**, 1031-1034 (1980).
- Kumar, R.** "Microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered zirconia-hydroxyapatite nano-composite powders". Acta Materialia, **sous presse**, (2005).
- Kutty, T.R.G. et al.** "Densification behaviour and sintering kinetics of PuO_2 pellets". Journal of Nuclear Materials, **297**, 120-128 (2001).
- Kutty, T.R.G. et al.** "Densification behaviour and sintering kinetics of $(\text{U}_{0.45}\text{Pu}_{0.55})\text{C}$ pellets". Journal of Nuclear Materials, **340**, 113-118 (2005).
- Leturcq, G. et al.** "Aqueous alteration of nearly pure Nd-doped zirconolite ($\text{Ca}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{ZrTi}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_7$), a passivating layer control". Applied Geochemistry, **20**, 899-906 (2005).
- Lewis, G.A. et al.** *Pharmaceutical experimental design*. **92**, Marcel Dekker, Inc., (1999).
- Lide, D.R.** *Handbook of Chemistry and Physics*. **73^{ème} édition**, CRC Press, (1993).
- Linigier, E. et Raj, R.** "Packing and sintering of two-dimensional structures made from bimodal particle size distributions". Journal of the American Ceramic Society, **70**(11), 843-849 (1987).
- Lucas, S.** "Synthèse et comportement thermique (stabilité et frittage) de phosphates de terres rares cériques ou yttriques". thèse, Université de Limoges (2003).
- Lucas, S. et al.** "Rare earth phosphate powders $\text{RePO}_4\text{-nH}_2\text{O}$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Ce}$ or Y). Part II. Thermal behavior". Journal of Solid State Chemistry, **177**, 1312-1320 (2004).
- Lucas, S. et al.** "Rare earth phosphate powders $\text{RePO}_4\text{-nH}_2\text{O}$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Ce}$ or Y). Part I. Synthesis and characterization". Journal of Solid State Chemistry, **177**, 1302-1311 (2004).
- Madic, C. et al.** "Separation of long-lived radionuclides from high active nuclear waste". Compte-Rendu de Physique, **3**, 797-811 (2002).
- Meldrum, A. et al.** "Displacive radiation effects in the monazite- and zircon-structure orthophosphates". Physical Review B, **56**(21), 13805-13814 (1997).
- Mooney, R.C.L.** "Crystal structure of a series of rare earth phosphates". Journal of Chemical Physics, **16**, 1003 (1948).
- Mooney, R.C.L.** "X-ray diffraction study of cerous phosphate and related crystals. I. Hexagonal modification". Acta Crystallographica, **3**, 337-340 (1950).
- Morgan, P.E.D. et Marshall, D.B.** "Ceramic composites of monazite and alumina". Journal of American Ceramic Society, **78**(6), 1553-1563 (1995).
- Ni, Y. et Hughes, J.M.** "Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures". American Mineralogist, **80**, 21-26 (1995).
- Oelkers, E.H. et Poitrasson, F.** "An experimental study of the dissolution stoichiometry and rates of a natural monazite as a function of temperature from 50 to 230°C and pH from 1.5 to 10". Chemical Geology, **191**, 73-87 (2002).
- Onoda, H. et al.** "Syntheses of various rare earth phosphates from some rare earth compounds". Materials Chemistry and physics, **73**, 19-23 (2002).

- Parker, W.J.** "Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity". *Journal of Applied Physics*, **32**, 1679-1684 (1961).
- Parrish, W.** "Unit cell and space group of monazite, (La, Ce, Y)PO₄". *American Mineralogist*, **24**, 651-652 (1939).
- Pascal, P.** *Nouveau Traité de Chimie Minérale. Tome X*, Masson et Cie, Paris, (1956).
- Peiffert, C. et Cuney, M.** "Hydrothermal synthesis and X-Ray characteristics of compounds of the complete solid solution between monazite (LaPO₄) and huttonite (ThSiO₄) at 780°C and 200 MPa". *J. Conf. Abstr.*, **4**, 68-70 (1999).
- Pepin, J.G. et McCarthy, G.J.** *Stem characterization of the synthetic rare earth minerals in nuclear waste "supercalcine-ceramics"*. The rare earth in modern science and technology. NY, Plenum. **2** 547-552 (1980).
- Pepin, J.G. et al.** "The crystal chemistry of cerium in the monazite structure-type phase of tailored-ceramic nuclear waste forms." *Materials Research Bulletin*, **16**, 627-633 (1981).
- Pichot, E. et al.** "Preliminary study of irradiation effects on thorium phosphate-diphosphate". *Journal of Nuclear Materials*, **289**, 219-226 (2001).
- Podor, R. et Cuney, M.** "Experimental study of Th-bearing LaPO₄ (780°C, 200MPa): implications for monazite and actinide orthophosphate stability". *American Mineralogist*, **82**, 765-771 (1997).
- Podor, R. et al.** "Experimental study of the solid solution between monazite-(La) and (Ca_{0.5}U_{0.5})PO₄ at 780°C and 200MPa". *American Mineralogist*, **80**, 1261-1268 (1995).
- Podor, R. et al.** "Synthesis, characterization, and structure determination of the orthorhombic U₂(PO₄)(P₃O₁₀)". *Journal of Solid State Chemistry*, **172**, 66-72 (2003).
- Poitrasson, F. et al.** "Experimental determination of synthetic NdPO₄ monazite end-member solubility in water from 21°C to 300°C: Implications for rare earth element mobility in crustal fluids". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**(10), 2207-2221 (2004).
- Ponton, C.B. et Rawlings, R.D.** "Vickers indentation fracture toughness test. Part 1: Review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations". *Materials Science and Technology*, **5**, 865-871 (1989).
- Popa, K. et al.** "The high-temperature heat capacity of LnPO₄ (Ln=La, Ce, Gd) by drop calorimetry". *J. Chem. Thermodynamics*, **sous presse**, (2005).
- Radominski, F.** "Reproduction artificielle de la monazite et de la xenotime". *Compte-Rendu*, **80**, 304-307 (1875).
- Raison, P.** "Dossier de présentation du programme "Milliquantités"". *Note Technique CEA/LMPC*, **NOT 120**, (2001).
- Rechtschaffner, R.L.** "Saturated fractions of 2ⁿ and 3ⁿ factorial designs". *Technometrics*, **9**, 569-575 (1967).
- Reeber, R.R.** "Thermal expansion and molar volume of MgO, periclase, from 5 to 2900K". *Eur. J. Miner.*, **7**, 1039-1047 (1995).
- Rice, R.W.** "Comparison of stress concentration versus minimum solid area based mechanical properties - porosity relations". *Journal of Materials Science*, **28**, 2187-2190 (1993).
- Rice, R.W.** "Evaluation and extension of physical property - porosity models based on minimum solid area". *Journal of Materials Science*, **31**, 102-118 (1996).
- Robin, T.** "Etude du frittage de la solution solide Pb₃(VO₄)_{2(1-x)}(PO₄)_{2x} dans le cadre du conditionnement de l'iode 129". thèse, Université de Limoges (2000).
- Robisson, A.C. et al.** "Influence of the pH on the dissolution of TPD and associated solid solutions". *Journal of Nuclear Materials*, **306**, 134-146 (2002).
- Rodriguez, J.A. et al.** "Structure and properties of attrition-milled aluminium powder". *Journal of Materials Science*, **32**, 3535-3539 (1997).
- Romero, B. et al.** "Synthesis, crystal structures and characterisation of bismuth phosphates". *Inorganic Chemistry*, **33**, 1869-1874 (1994).
- Rose, R.** "Brabantite, CaTh[PO₄]₂, a new mineral of the monazite group". *N. Jb. Miner. Mh.*, **H**(6), 247-257 (1980).
- Ruigang, W. et al.** "Synthesis and sintering of LaPO₄ powder and its application". *Materials Chemistry and Physics*, **79**, 30-36 (2003).

- Sala, S.** "Réduction de la radiotoxicité des déchets nucléaires à vie longue: Etudes théoriques et stratégiques de la transmutation des actinides mineurs et des produits de fission dans les réacteurs électronucléaires". thèse, Université de Provence, Marseille I (1995).
- Shannon, R.D.** "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides." *Acta Crystallography*, **A32**, 751-767 (1976).
- Sivakumar, V. et Varadaraju, U.V.** "Environmentally benign novel green pigments; $Pr_{1-x}Ca_xPO_4$ ($x = 0 - 0.4$)". *Bulletin of Materials Science*, **28**(3), 299-301 (2005).
- Skakle, J.M.S. et al.** "The crystal structures of $CeSiO_4$ and $Ca_2Ce_8(SiO_4)_6O_2$ ". *Powder Diffraction*, **15**(4), 234-238 (2000).
- Smith, D.S. et al.** "Grain-boundary thermal resistance in polycrystalline oxides: alumina, tin oxide, and magnesia". *High Temperatures - High Pressures*, **35/36**, 93-99 (2004).
- Snyder, R.L. et al.** *Defect and microstructure analysis by diffraction*. Oxford Science Publications, International Union of Crystallography (1999).
- Soulet, S. et al.** "Simulation of the α -annealing effect in apatitic structures by He-ion irradiation: Influence of the silicate/phosphate ratio and of the OH/F⁻ substitution". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **184**, 383-390 (2001).
- Soulet, S. et al.** "Determination of the defect creation mechanism in the mono-silicated fluoroapatite. Disorder modeling under repository conditions". *Journal of Nuclear Materials*, **299**, 227-234 (2001).
- Soulet, S. et al.** "Determination of the defect creation mechanism in fluoroapatite". *Journal of Nuclear Materials*, **289**, 194-198 (2001).
- Soustelle, M.** *Modélisation macroscopique des transformations physico-chimiques*. Masson, Paris, (1990).
- Stokes, A.R. et Wilson, A.J.C.** "A method of calculating the integral breadths of Debye-Scherrer lines: generalization to non cubic crystals". *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **40**(197-198), (1944).
- Su, M.-Z. et al.** "Reaction mechanism for the solid state synthesis of $LaPO_4$: Ce, Tb phosphor". *Journal of Alloys and Compounds*, **207-208**, 406-408 (1994).
- Swanson, D.K. et Prewitt, C.T.** "A new single radiative single-crystal diffractometer microfurnace incorporating MgO as a high-temperature cement and internal temperature calibrant". *J. Applied Cryst.*, **19**, 1-6 (1986).
- Szegvari, A.** "The fine grinding of ceramics with attritors". *Interceram*, **43**(2), 97-98 (1994).
- Tabuteau, A. et al.** "Monazite-like phases containing transuranium elements (neptunium and plutonium)". *Journal of Materials Science Letters*, **7**, 1315-1317 (1988).
- Tamain, C. et al.** *Self irradiation effects on the Thorium Phosphate Diphosphate dissolution (TPD): simulation by external irradiations*. Atalante 2004: Advances for Future Nuclear Fuel Cycles, Nîmes, France (2004).
- Terra, O.** "Incorporation d'actinides tétravalents dans trois matrices phosphatées: britholite, monazite/brabantite et Phosphate - Diphosphate de Thorium (β -PDT)". thèse, Université d'Orsay - Paris XI (2005).
- Tétard, F.** "Frittage du carbonate de calcium: Mécanismes de densification et de grossissement des grains - Elaboration d'une biocéramique". thèse, Limoges (1997).
- Thiriet, C. et al.** "The low temperature heat capacity of $LaPO_4$ and $GdPO_4$, the thermodynamic functions of the monazite-type $LnPO_4$ series". *J. Chem. Thermodynamics*, **37**, 131-139 (2005).
- Thomas, A.C. et al.** "Kinetic and thermodynamic study of the thorium phosphate diphosphate dissolution". *Journal of Nuclear Materials*, **281**, 91-105 (2000).
- Thomas, A.C. et al.** "Kinetic and thermodynamic studies of the dissolution of thorium-uranium (IV) phosphate - diphosphate solid solutions". *Journal of Nuclear Materials*, **295**, 249-264 (2001).
- Trocélier, P.** "Immobilization of radionuclides in single-phase crystalline waste forms: a review on their intrinsic properties and term behaviour". *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **25**, 321-337 (2000).
- Trocélier, P.** "Chemical durability of high level nuclear waste forms". *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **26**(2), 113-130 (2001).
- Trocélier, P. et al.** " 3He thermal diffusion coefficient measurement in crystalline ceramics by μ ra depth profiling". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **210**, 507-512 (2003).
- Trombe, F. et al.** *Éléments des terres rares (ou lanthanides): scandium, yttrium, actinium*. Nouveau traité de chimie minérale. P. Pascal. Paris, Masson et Cie. **VII(1)** (1959).
- Turlay, R.** *Les déchets nucléaires, un dossier scientifique*. Les Editions de Physique, (1997).

- Van Emden, B. et al.** "*The incorporation of actinides in monazite and xenotime from placer deposits in western Australia*". *The Canadian Mineralogist*, **35**, 95-104 (1997).
- Vance, E.R. et al.** "*Crystallisation of zirconolite from an alkoxide precursor*". *Journal of Nuclear Materials*, **175**(1-2), 58-66 (1990).
- Vieillard, P. et Tardy, Y.** *Thermochemical properties of phosphates*. Phosphate minerals. J. O. Nriagu and P. B. Moore. Berlin, Springer-Verlag (1984).
- Weber, W.J. et al.** "*Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium*". *Journal of Materials Research*, **13**(6), 1434-1484 (1998).
- Weiping, C. et al.** "*Luminescence and variation of valent state for cerium within pores of mesoporous silica*". *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, L473-L477 (1998).
- Williamson, G.K. et Hall, W.H.** "*X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram*". *Acta Met.*, **1**, 22-31 (1953).
- Zhifeng, L. et al.** "*Sintering and machinability of monazite-type CePO₄ ceramics*". *Journal of Rare Earths*, **21**(Suppl.), 99-101 (2003).

Liste des figures

figure I-1 : Evolution au cours du temps de l'inventaire radiotoxique, exprimé en Sv/tmli, d'un combustible irradié, enrichi initialement à 3,7 % en U^{235} , déchargé à un taux de combustion de 45 GWj/t et refroidi 5 ans	7
figure I-2 : Contribution des principaux radionucléides à la radiotoxicité des déchets issus du retraitement du combustible UO_2 (le plutonium a été extrait pour recyclage)	7
figure I-3 : Schéma de principe du retraitement-recyclage-séparation poussée du combustible usé	9
figure I-4 : Schéma de principe de la séparation poussée des radionucléides à vie longue	10
figure I-5 : Les différentes voies de synthèse du Phosphate-Diphosphate de Thorium	17
figure II-1 : Abondance naturelle de la monazite et du xenotime en fonction du cation	20
figure II-2 : Structure cristallographique de la monazite $TR^{3+}PO_4$	21
figure II-3 : Diagramme d'équilibre thermodynamique du système $La_2O_3-P_2O_5$ réalisé sous conditions atmosphériques normales	22
figure II-4 : Comportement thermique de la rhabdophane	23
figure II-5 : Suivi par DRX de la transformation structurale irréversible rhabdophane \rightarrow monazite	23
figure II-6 : Rayons ioniques pour différentes coordinences des terres rares cériques et des actinides tétravalents	27
figure III-1 : Protocole de synthèse par voie solide des monazites	36
figure III-2 : Analyses ATD-TG sous air d'un mélange $La_2O_3+2NH_4H_2PO_4$	37
figure III-3 : Diffractogrammes X réalisés à température ambiante de mélanges de $La_2O_3+2NH_4H_2PO_4$ calcinés à différentes températures	38
figure III-4 : Suivi du comportement thermique sous air de mélanges $TR^{3+}_2O_3+2NH_4H_2PO_4$	40
figure III-5 : Courbes d'ATD sous air d'un mélange $TR_2O_3+2NH_4H_2PO_4$ avec $TR = La, Nd, Sm, Eu$ et Gd	41
figure III-6 : Pic de formation de $TRPO_4$ en ATD en fonction de la terre rare	41
figure III-7 : ATD-TG d'un mélange $La/P = 0,9$	42
figure III-8 : ATD-TG d'un mélange $La/P = 1,1$	42
figure III-9 : Analyse DRX d'un mélange $La/P = 0,9$ calciné à $1350^\circ C$ pendant 2h	42
figure III-10 : Analyse DRX d'un mélange $La/P = 1,1$ calciné à $1350^\circ C$ pendant 2h	42
figure III-11 : Potentiel d'oxydoréduction à $25^\circ C$ sous 1 atm des couples $3^+/4^+$ des cations dont l'incorporation dans la monazite se fait à partir de l'oxyde tétravalent	44
figure III-12 : Courbes d'ATD/TG sous air d'un mélange $CeO_2+NH_4H_2PO_4$	45
figure III-13 : Diffractogrammes X réalisés à température ambiante de mélanges de $CeO_2+NH_4H_2PO_4$ calcinés à différentes températures	45
figure III-14 : Courbes d'ATD/TG sous air d'un mélange $CeO_2+2NH_4H_2PO_4$	46
figure III-15 : Diffractogrammes X réalisés à température ambiante de mélanges de $CeO_2+2NH_4H_2PO_4$ calcinés à différentes températures	46
figure III-16 : Schéma de principe de la préparation et de l'analyse par diffraction des rayons X des échantillons contenant du plutonium et de l'américium	48
figure III-17 : Diffractogramme X du produit obtenu par calcination à $1400^\circ C$ pendant 2h sous air d'un mélange $PuO_2-NH_4H_2PO_4$	48
figure III-18 : Diffractogramme X du produit obtenu par calcination à $1400^\circ C$ pendant 2h sous argon d'un mélange $PuO_2-NH_4H_2PO_4$	49

figure III-19 : Diffractogramme X du produit obtenu par calcination à 1400°C pendant 2h sous argon d'un mélange $\text{AmO}_2\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	49
figure III-20 : Courbes d'ATD/TG sous air d'un mélange $\text{Pr}_6\text{O}_{11}+6\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	50
figure III-21 : Diffractogrammes X réalisés à température ambiante de mélanges de $\text{Pr}_6\text{O}_{11}+6\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ calcinés à différentes températures	50
figure III-22 : Spectres ^{31}P MAS RMN de monazites $\text{TR}^{3+}\text{PO}_4$ synthétisées par voie solide	51
figure III-23 : Spectres ^{31}P MAS RMN de poudres de LaPO_4 avec et sans La_3PO_7 et $\text{La}(\text{PO}_3)_3$	52
figure III-24 : Spectres ^{31}P MAS RMN de poudres de NdPO_4 avec et sans Nd_3PO_7 et $\text{Nd}(\text{PO}_3)_3$	52
figure III-25 : Evolution des paramètres de maille a, b et c de la structure monazite en fonction du rayon ionique de la terre rare	54
figure III-26 : Evolution du paramètre de maille β de la structure monazite en fonction du rayon ionique de la terre rare	54
figure III-27 : Evolution du volume de la maille de la structure monazite en fonction du rayon ionique de la terre rare	54
figure III-28 : Micrographies MEB des poudres de monazites synthétisées sous air par voie solide	58
figure III-29 : Courbes d'ATD/TG sous air d'un mélange $\frac{1}{2}\text{La}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2+2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	59
figure III-30 : Diagramme de diffraction X d'un mélange $\frac{1}{2}\text{La}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2+2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ calciné à 1200°C sans palier	60
figure III-31 : Diagramme de diffraction X d'un mélange $\frac{1}{2}\text{La}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2+2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ calciné à 1350°C - 100h	60
figure III-32 : Spectre ^{31}P MAS RMN de $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{PO}_4$ avec $d_1=0,25\text{s}$ en fonction du cycle thermique employé pour la synthèse	61
figure III-33 : Spectre ^{31}P MAS RMN de $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{PO}_4$ avec $d_1=8\text{s}$ en fonction du cycle thermique employé pour la synthèse	61
figure III-34 : Courbes d'ATD/TG sous air d'un mélange $\frac{1}{2}\text{La}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2+\frac{1}{2}\text{Nd}_2\text{O}_3+\frac{1}{2}\text{Gd}_2\text{O}_3+4\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	63
figure III-35 : Diagrammes de diffraction X d'un mélange $\frac{1}{2}\text{La}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2+\frac{1}{2}\text{Nd}_2\text{O}_3+\frac{1}{2}\text{Gd}_2\text{O}_3+4\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ calciné à 1350°C pendant 2h et 100h	63
figure III-36 : Paramètres de maille de la phase monazite $\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,25}\text{Nd}_{0,25}\text{Gd}_{0,25}\text{PO}_4$ synthétisée sous air à 1350°C pendant 100 heures	64
figure III-37 : Cartographie EDX d'une pastille de monazite mixte $\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,25}\text{Nd}_{0,25}\text{Gd}_{0,25}\text{PO}_4$	65
figure III-38 : Evolution avec le temps de la structure cristallographique d'une poudre de $^{241}\text{AmPO}_4$	67
figure III-39 : Schéma réactionnel de la formation de la solution solide $\text{TR}^{3+}_{0,5}\text{TR}^{4+}_{0,5}\text{PO}_4$ par calcination sous air d'un mélange $\frac{1}{2}\text{TR}^{3+}_2\text{O}_3\text{-TR}^{4+}_2\text{O}_3+2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	68
figure IV-1 : Courbes d'ATD/TG sous air d'un mélange $0,5\text{Ce}^{4+}\text{O}_2+0,5\text{CaO}+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	70
figure IV-2 : Diffractogrammes X réalisés à température ambiante de mélanges de $\text{CeO}_2+\text{CaO}+2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ calcinés à différentes températures	71
figure IV-3 : Courbes d'ATD/TG sous air de $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	71
figure IV-4 : Courbes d'ATD/TG sous air de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	71
figure IV-5 : Diagramme de phases du système $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$	72
figure IV-6 : Courbes d'ATD/TG/SM sous air d'un mélange $\text{Ce}^{4+}\text{O}_2+\text{CaO}+2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	73
figure IV-7 : Echantillon de CeCaP-0,5 observé au microscope électronique à balayage en électrons secondaires (micrographie prise dans le fond d'un pore)	75
figure IV-8 : Echantillon de CeCaP-0,5 observé au microscope électronique à balayage en électrons rétrodiffusés (micrographie prise sur une surface polie)	75
figure IV-9 : Cartographie X au MEB de l'échantillon CeCaP-0,5	75

figure IV-10 : Evolution de la couleur des poudres de monazite en fonction de la quantité de cérium/calcium (x) initialement introduite	76
figure IV-11 : Spectres de réflectance de poudres de monazite contenant différentes quantité de cérium/calcium (x) comparés à ceux de trois poudres de références $Ce^{3+}PO_4$, $Ce^{4+}O_2$ et $Ce^{4+}(SO_4)_2 - 4H_2O$	76
figure IV-12 : Evolution de la raie (120) de la phase monazite en fonction de x	78
figure IV-13 : Forme générale d'un spectre de perte d'énergie des électrons	79
figure IV-14 : Observation MET de la zone 1 de l'échantillon CeCaP-0,5	80
figure IV-15 : Observation MET de la zone 2 de l'échantillon CeCaP-0,5	80
figure IV-16 : Spectres EELS des seuils $N_{4,5}$ et $N_{2,3}$ du cérium et $L_{2,3}$ du phosphore et du calcium de différentes zones de l'échantillon CeCaP-0,5	80
figure IV-17 : Observation MET en haute résolution de la zone 2 de l'échantillon CeCaP-0,5	80
figure IV-18 : Structures fines du seuil $M_{4,5}$ du cérium des spectres EELS dans les zones 1 et 2 de l'échantillon CeCaP-0,5	81
figure IV-19 : Spectres EELS des seuils K de l'oxygène et $M_{4,5}$ du cérium dans les zones 1 et 2 de l'échantillon CeCaP-0,5	81
figure IV-20 : Evolution du rayon moyen cationique de la phase monazite en fonction x	83
figure IV-21 : Evolution du rapport Ce^{4+}/Ce^{3+} dans la phase monazite en fonction de x	83
figure IV-22 : Evolution du rapport Ce^{4+}/Ce^{3+} déterminé par microanalyse par sonde électronique en fonction de x	85
figure IV-23 : Diagrammes de diffraction des rayons X du produit obtenu après calcination sous air à 1600°C et 1700°C d'un mélange CeO_2-SiO_2	86
figure IV-24 : Courbes d'ATD/TG sous air d'un mélange $Ca(PO_3)_2 + UO_2$	87
figure IV-25 : Diagramme de diffraction des rayons X du produit obtenu après 1 et 2 calcinations à 1200°C sous air d'un mélange $UO_{2,15}+Ca(PO_3)_2$	88
figure IV-26 : Diagramme de diffraction des rayons X du produit obtenu en fonction du nombre de calcinations à 1400°C sous air d'un mélange $UO_{2,15}+Ca(PO_3)_2$	88
figure IV-27 : Courbes d'ATD/TG sous Ar 6.0 d'un mélange $Ca(PO_3)_2 + UO_2$ régénéré	90
figure IV-28 : Effet du nombre de cycle de calcination à 1200°C sur le produit obtenu à partir d'un mélange $UO_{2,07} + Ca(PO_3)_2$	90
figure IV-29 : Effet de la température de calcination sur le produit obtenu à partir d'un mélange $UO_{2,07} + Ca(PO_3)_2$	90
figure IV-30 : Diffractogramme X du produit obtenu par calcination à 1400°C pendant 2h sous air d'un mélange $PuO_2-CaO-2NH_4H_2PO_4$	92
figure IV-31 : Diffractogramme X du produit obtenu par calcination à 1400°C pendant 2h sous argon d'un mélange $PuO_2-CaO-2NH_4H_2PO_4$	92
figure IV-32 : Variation des paramètres de maille en fonction de y de la solution solide $Np^{4+}_{0,5-y}Pu^{4+}_yCa^{2+}_{0,5}PO_4$	94
figure IV-33 : Variation des paramètres de maille en fonction de y de la solution solide $Pu^{3+}_{1-2x}Pu^{4+}_xCa^{2+}_xPO_4$	94
figure V-1 : Morphologie des amas constituant les poudres non broyées synthétisées par voie liquide et par voie solide	100
figure V-2 : Attriteur utilisé dans le cadre de cette étude, modèle Szegvari-Reeves, Union Process	101
figure V-3 : Vibro-broyeur Retsch MM 2 utilisé dans le cadre de cette étude	101
figure V-4 : Effet du fractionnement des temps de broyage sur la surface spécifique de la poudre	103

figure V-5 : Poids des facteurs et des interactions de premier ordre sur les quatre réponses quantitatives _	106
figure V-6 : Représentation graphique des effets d'interaction 1-2 et 2-3 sur le taux de densification des pastilles après frittage sous air à 1500°C pendant 1h _____	107
figure V-7 : Morphologie de la poudre vibro-broyée selon le protocole de broyage _____	109
figure V-9 : Distribution volumique des grains des poudres en fonction du broyage _____	110
figure V-10 : Evolution de la morphologie d'une poudre lors de son vibro-broyage _____	110
figure V-11 : Profils de la raie (200) du diagramme de la monazite dans le cas d'une poudre non broyée, attritée et vibro-broyée (PE6) _____	111
figure V-12 : Evolution de la largeur à mi-hauteur de la raie (200) du diagramme de la monazite en fonction de la surface spécifique des poudres _____	111
figure V-13 : Schéma de principe de l'analyse microstructurale par diffraction des rayons X _____	112
figure V-14 : Fonction de résolution instrumentale du diffractomètre D8 utilisé pour cette étude _____	113
figure V-15 : Diagrammes de diffraction des rayons des poudres brute, attritée et vibro-broyée utilisés pour le traitement de Williamson & Hall _____	113
figure V-16 : Tracés de Williamson & Hall obtenus à partir des diagrammes de diffraction des rayons X des poudres REF, Att et PE6 _____	113
figure VI-1 : Les différents stades du frittage _____	117
figure VI-2 : Modèles des deux sphères sécantes schématisant les différents mécanismes de diffusion intervenant lors du frittage en phase solide _____	118
figure VI-3 : Taux de densification à cru de pastilles de LaPO ₄ attritées en fonction de la pression appliquée lors du pressage avec une presse double effet _____	119
figure VI-4 : Taux de densification à cru des pastilles pressées sous 60MPa _____	120
figure VI-5 : Evolution de la surface spécifique et du taux de densification en fonction de la température _	121
figure VI-6 : Modélisation de l'évolution de la poudre en fonction de la température _____	121
figure VI-7 : Evolution en fonction de la température de frittage de la microstructure de pastilles de LaPO ₄ _____	122
figure VI-8 : Influence de la vitesse de chauffe sur la densification de LaPO ₄ _____	123
figure VI-9 : Microstructure de pastilles de LaPO ₄ frittée sous air à 1600°C en fonction de la vitesse de montée en température _____	124
figure VI-10 : Courbe dilatométrique d'une pastille de LaPO ₄ contenant La(PO ₃) ₃ en phase secondaire __	125
figure VI-11 : Influence de la présence de La(PO ₃) ₃ sur la microstructure après frittage de LaPO ₄ _____	125
figure VI-12 : Courbe dilatométrique d'une pastille de LaPO ₄ contenant La ₃ PO ₇ en phase secondaire __	126
figure VI-13 : Influence de la présence de La ₃ PO ₇ sur la microstructure après frittage de LaPO ₄ _____	126
figure VI-14 : Amas de La ₃ PO ₇ dans une pastille de LaPO ₄ _____	126
figure VI-15 : Evolution de la densification en fonction de la température et du temps d'une pastille de LaPO ₄ attritée _____	128
figure VI-16 : Evolution de la vitesse de densification en fonction de la température et du temps d'une pastille de LaPO ₄ attritée _____	128
figure VI-17 : Evolution du logarithme népérien de la vitesse de densification en fonction du logarithme népérien du temps en conditions isothermes pour différentes températures _____	129
figure VI-18 : Détermination des temps t _{1f} et t _{2i} pour le calcul de l'énergie d'activation de densification par incrément de température en dilatométrie _____	129
figure VI-19 : Détermination graphique des vitesses de densification en fin et en début de palier _____	131
figure VI-20 : Micrographie MEB d'une pastille de LaPO ₄ frittée à 1400°C sans palier (ρ=86,7%) _____	132
figure VI-21 : Micrographie MEB d'une pastille de LaPO ₄ frittée à 1425°C sans palier (ρ=91,7%) _____	132

figure VI-22 : Micrographie MEB d'une pastille de LaPO ₄ frittée à 1450°C pendant 2,5h (ρ=98,4%)	132
figure VI-23 : Micrographie MEB d'une pastille de LaPO ₄ frittée à 1500°C pendant 10h (ρ=98,4%)	132
figure VI-24 : Distribution granulaire d'une pastille de LaPO ₄ frittée à 1500°C pendant 10h	132
figure VI-25 : Distributions granulaires autosimilaires de pastilles de LaPO ₄ frittées sous air	132
figure VI-26 : Evolution du diamètre cercle équivalent (DCE) des grains avec le temps de palier pour différentes températures de frittage	133
figure VI-27 : Tracé d'Arrhenius de la constante cinétique k(T) de la loi $G^m - G_0^m = k(T)t$	135
figure VI-28 : Tracé d'Arrhenius des vitesses instantanées de grossissement de grains pour trois tailles de grains différentes	136
figure VI-29 : Evolution du taux de densification en fonction du temps de palier à 1400°C, 1425°C, 1450°C et 1500°C de pastilles de LaPO ₄ élaborées à partir de poudres attritées	137
figure VI-30 : Evolution des vitesses de densification en fonction du taux de densification à 1400°C, 1425°C, 1450°C et 1500°C de pastilles de LaPO ₄ élaborées à partir de poudres attritées	137
figure VI-31 : Tracé d'Arrhénius du paramètre k(T) de l'équation $d\rho/dt = -k(T)\rho + k(\rho_0 + A)$	138
figure VI-32 : Tracé d'Arrhénius des vitesses instantanées de densification	138
figure VI-33 : Etapes élémentaires du déplacement contrôlé par les pores par diffusion en volume d'un joint de grain	139
figure VI-34 : Tracés d'Arrhenius du grossissement et de la densification selon les valeurs de E _G et E _D	140
figure VI-35 : Courbes dilatométriques sous air de pastilles de LaPO ₄ pour différentes conditions de broyages	140
figure VI-36 : Evolution de la densité de pastilles au cours du frittage non isotherme pour différentes conditions de broyage	140
figure VI-37 : Evolution du taux de densification avec le temps de palier à 1500°C en fonction des conditions de broyages des poudres de LaPO ₄	141
figure VI-38 : Microstructure d'une pastille de LaPO ₄ frittée à 1500°C pendant 6 minutes à partir de la poudre PE4	142
figure VI-39 : Microstructure d'une pastille de LaPO ₄ frittée à 1500°C pendant 10 heures à partir de la poudre PE4	142
figure VI-40 : Microstructure d'une pastille de LaPO ₄ frittée à 1500°C pendant 6 minutes à partir de la poudre PE6	142
figure VI-41 : Microstructure d'une pastille de LaPO ₄ frittée à 1500°C pendant 20 heures à partir de la poudre PE6	142
figure VI-42 : Microstructure d'une pastille de LaPO ₄ frittée à 1500°C pendant 36 minutes à partir de la poudre PE8	142
figure VI-43 : Microstructure d'une pastille de LaPO ₄ frittée à 1500°C pendant 20 heures à partir de la poudre PE8	142
figure VI-44 : Distributions granulaires autosimilaires de pastilles de LaPO ₄ frittées sous air à partir de poudres broyées dans des conditions différentes	143
figure VI-45 : Evolution avec le temps de palier du diamètre cercle équivalent (DCE) à 1500°C en fonction du type de broyage	143
figure VI-46 : Modélisation du frittage de deux agglomérats dont la surface présente une forte concentration de défauts structuraux	144
figure VI-47 : Carte de microstructure de pastilles de LaPO ₄ élaborées à partir d'une poudre attritée	145
figure VI-48 : Carte de microstructure de pastilles de LaPO ₄ pour différentes des conditions de broyage	145
figure VI-49 : Micrographie MEB d'une pastille de LaPO ₄ de 88% de taux de densification	146

figure VI-50 : Exemple de grossissement anormal, cas d'une pastille frittée à 1500°C-10h ($S_{BET} = 6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	147
figure VI-51 : Carte de microstructure dans le cas d'un déplacement des pores par diffusion en volume	147
figure VI-52 : Evolution de la densité en fonction du temps de palier à 1500°C sous air de pastilles pressées à partir de poudres broyées selon le protocole PE8 pour différentes terres rares	148
figure VI-53 : Evolution du diamètre cercle équivalent (DCE) avec le temps de palier à 1500°C en fonction de la terre rare pour des pastilles élaborées à partir de poudres vibro-broyées PE8	148
figure VI-54 : Carte de microstructure de pastilles de monazites élaborées à partir de poudres vibro-broyées selon le protocole PE8	149
figure VII-1 : Evolution de la distance d'équilibre inter-atomique en fonction de la température	152
figure VII-2 : Coefficients de dilatation thermique linéaire pour différents orthophosphates de terre rare mesurés avec une vitesse de chauffe de $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	153
figure VII-3 : Valeurs des coefficients de dilatation thermique linéaire selon la montée et la descente en température de LaPO_4 en fonction de la vitesse de chauffe	153
figure VII-4 : Evolution avec la terre rare du coefficient de dilatation linéaire moyen de la monazite	153
figure VII-5 : Schéma du dispositif de diffraction des rayons X en température utilisé pour la détermination des paramètres de maille	155
figure VII-6 : Evolution avec la température de la position de la raie 100 du diagramme de diffraction de NdPO_4	156
figure VII-7 : Evolution avec la température des paramètres de maille d'une poudre de NdPO_4	156
figure VII-8 : Evolution avec la température de la chaleur spécifique massique de poudres de monazite	158
figure VII-9 : Evolution avec le nombre d'interfaces de l'inverse de la conductivité thermique corrigée de l'effet de la porosité	161
figure VII-10 : Carte de microstructure des pastilles destinées aux essais mécaniques	163
figure VII-11 : Répartition granulométrique de 6 des 24 pastilles élaborées pour les essais mécaniques	164
figure VII-12 : Microstructure de la pastille n°9 ($\text{LaPO}_4 - 96,8\% - 4,71 \mu\text{m}$)	164
figure VII-13 : Relations contraintes – déformations d'un matériau dans le domaine élastique	165
figure VII-14 : Origine à l'échelle atomique du module d'élasticité E	165
figure VII-15 : Schéma de principe de la mesure des modules élastiques par propagation d'ondes ultrasonores	166
figure VII-16 : Evolution des modules élastiques en fonction de la porosité de pastilles de monazite	167
figure VII-17 : Evolution des modules d'élasticité avec la terre rare	169
figure VII-18 : Origine de l'évolution du module d'Young avec la distance interatomique	169
figure VII-19 : Principe de l'essai de microflexion 3 points	170
figure VII-20 : Evolution de la résistance à la rupture de pastilles de LaPO_4 en fonction de la microstructure	172
figure VII-21 : Dépendance de la résistance à la rupture de pastilles de LaPO_4 vis-à-vis de la porosité	172
figure VII-22 : Exemples de faciès de rupture de pastilles de monazite de caractéristiques microstructurales différentes	174
figure VII-23 : Principe de l'essai d'indentation Vickers	175
figure VII-24 : Fissures et grandeurs caractéristiques après indentation Vickers	176
figure VII-25 : Empreintes Vickers pour différentes charges d'application de l'indenteur	178
figure VII-26 : Exemples d'empreintes exploitables pour la détermination de la dureté Vickers et de la ténacité	178

Liste des tableaux

tableau I-1 : Inventaire des matières au chargement et au déchargement après 3 ans de fonctionnement d'un réacteur REP 900 ayant un taux de combustion de 33 GWj/t	6
tableau II-1 : Paramètres cristallographiques des phases rhabdophane et monazite pour le lanthane et le cérium	21
tableau II-2 : Température de fusion des orthophosphates de terres rares à structure monazite	22
tableau II-3 : Rayons ioniques (en Å) en coordinence IX des cations susceptibles d'occuper le site TR ³⁺ de TRPO ₄	28
tableau II-4 : Limite d'incorporation de cations tétravalents dans la monazite en fonction du cation tétravalent pour une formulation La ³⁺ _{1-2x} B ⁴⁺ _x Ca ²⁺ _x PO ₄	28
tableau II-5 : Synthèse bibliographique sur les orthophosphates de transuraniens (TU)	28
tableau II-6 : Solubilité de la monazite-(Nd) synthétique de 10°C à 300°C en fonction du pH	30
tableau II-7 : Taux de dissolution de la monazite naturelle en g.m ⁻² .j ⁻¹ en fonction du pH et de la température	30
tableau II-8 : Propriétés mécaniques et thermiques de la monazite LaPO ₄	31
tableau III-1 : Données relatives à l'analyse ATD-TG sous air d'un mélange La ₂ O ₃ +2NH ₄ H ₂ PO ₄	37
tableau III-2 : Résultats des analyses ATD-TG des calcinations TR ³⁺ ₂ O ₃ -2NH ₄ H ₂ PO ₄ sous air	41
tableau III-3 : Résultats relatifs à l'analyse thermogravimétrique sous air du mélange CeO ₂ +NH ₄ H ₂ PO ₄	45
tableau III-4 : Résultats relatifs à l'analyse thermogravimétrique sous air du mélange Pr ₆ O ₁₁ +6NH ₄ H ₂ PO ₄	50
tableau III-5 : Paramètres de maille des poudres de monazite TR ³⁺ PO ₄ synthétisées par voie solide	53
tableau III-6 : Paramètres des régressions linéaires (y=Ax+B) réalisées à partir des données de paramètres de maille de la structure monazite en fonction du rayon ionique de la terre rare	55
tableau III-7 : Estimation du rayon ionique en coordinence IX de Pu ³⁺ et de Am ³⁺ à partir des paramètres de maille des phases PuPO ₄ et AmPO ₄	55
tableau III-8 : Comparaison entre densité pycnométrique et densité théorique mesurée par diffraction des rayons X des poudres synthétisées	58
tableau III-9 : Données relatives à l'analyse thermogravimétrique d'un mélange ½La ₂ O ₃ +CeO ₂ +2NH ₄ H ₂ PO ₄	60
tableau III-10 : Paramètres de maille de poudres de monazite mixte La _{0,5} Ce _{0,5} PO ₄ en fonction du cycle de calcination sous air	61
tableau III-11 : Données relatives à l'analyse thermogravimétrique d'un mélange ½La ₂ O ₃ +CeO ₂ +½Nd ₂ O ₃ +½Gd ₂ O ₃ +4NH ₄ H ₂ PO ₄	62
tableau III-12 : Résultats de l'analyse EDX réalisée sur 10 points dans la même zone que la cartographie	66
tableau IV-1 : Données relatives à l'analyse thermogravimétrique sous air d'un mélange 0,5Ce ⁴⁺ O ₂ +0,5CaO+NH ₄ H ₂ PO ₄	70
tableau IV-2 : Détermination du rapport Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺ dans la monazite par DRX	83
tableau IV-3 : Résultats des analyses par microanalyse par sonde électronique de la phase monazite	84
tableau IV-4 : Paramètres de maille de U ⁴⁺ _{0,5} Ca ²⁺ _{0,5} PO ₄ synthétisé par voie solide sous argon en fonction de la température et du temps de calcination	88
tableau IV-5 : Paramètres de maille des phases monazite élaborées à partir de poudres d'oxyde d'uranium régénéré	91
tableau IV-6 : Paramètres de maille de Pu ³⁺ _{1-2x} Pu ⁴⁺ _x Ca ²⁺ _x PO ₄ synthétisé par voie solide sous air et sous argon	92

tableau IV-7 : Paramètres de maille de deux compositions de la solution solide $\text{Np}^{4+}_{0,5-y}\text{Pu}^{4+}_y\text{Ca}^{2+}_{0,5}\text{PO}_4$	93
tableau IV-8 : Paramètres de maille en fonction de x et y des solutions solides $\text{Np}^{4+}_{0,5-y}\text{Pu}^{4+}_y\text{Ca}^{2+}_{0,5}\text{PO}_4$ et $\text{Pu}^{3+}_{1-2x}\text{Pu}^{4+}_x\text{Ca}^{2+}_x\text{PO}_4$	93
tableau IV-9 : Rayon ionique en coordinence IX du neptunium et du plutonium tétravalents calculé à partir des paramètres de maille des phases $\text{Np}^{4+}_{0,5}\text{Ca}^{2+}_{0,5}\text{PO}_4$ et $\text{Pu}^{4+}_{0,5}\text{Ca}^{2+}_{0,5}\text{PO}_4$	95
tableau V-1 : Domaine expérimental du plan d'expérience	103
tableau V-2 : Plan d'expérimentation de l'étude des conditions optimales de vibro-broyage	104
tableau V-3 : Caractérisation des poudres pour différentes conditions de broyage	105
tableau V-4 : Tailles des cristallites et taux de microdéformations des poudres en fonction de leur condition de broyage déterminés par la méthode de Williamson & Hall	114
tableau VI-1 : Résultats des calculs de l'énergie d'activation de densification E_D par la méthode d'incrément de température	131
tableau VI-2 : Valeurs de l'exposant m en fonction du mécanisme de grossissement de grains dans l'expression $G^m - G_0^m = k(T)t$	134
tableau VI-3 : Paramètres de la régression selon la relation $G^m - G_0^m = k(T)t$ du grossissement de grains de pastilles de LaPO_4 frittées à 1400°C, 1425°C, 1450°C et 1500°C	134
tableau VI-4 : Paramètres de la régression de l'évolution du taux de densification en fonction du temps selon l'expression $\rho = \rho_0 + A[1 + \exp(-kt)]$	138
tableau VI-5 : Paramètres de la régression du grossissement de grains de pastilles de LaPO_4 fritté à 1500°C selon la relation $G^m - G_0^m = kt$ pour différentes conditions de broyage	144
tableau VII-1 : Dépendance des paramètres de maille avec la température de l'étalon interne MgO périclase	156
tableau VII-2 : Paramètres de maille d'une poudre de NPO_4 en fonction de la température et coefficients de dilatation associés	156
tableau VII-3 : Résultats des régressions polynomiales des résultats de chaleur spécifique des poudres de monazite	157
tableau VII-4 : Valeurs de la diffusivité thermique, de la conductivité thermique et de la conductivité thermique corrigée de l'effet de la porosité de pastilles de monazite de différentes compositions	160
tableau VII-5 : Résistance thermique des joints de grains de pastilles de monazite de composition différentes et conductivité thermique du monocristal	161
tableau VII-6 : Caractéristiques microstructurales des pastilles destinées aux essais mécaniques	162
tableau VII-7 : Résultats des affinements selon les modèles linéaire et exponentiel de l'évolution des modules élastiques avec la porosité	168
tableau VII-8 : Modules d'élasticité à porosité nulle de monazite pour quatre terres rares	168
tableau VII-9 : Résultats des essais de flexion 3 points réalisés sur des barreaux de monazite	171
tableau VII-10 : Résultats des affinements selon le modèle exponentiel de l'évolution de la résistance à la rupture avec la porosité	172
tableau VII-11 : Dureté Vickers et ténacité de quelques pastilles de monazite	179

Annexe A : Détermination des densités

La densité d'un échantillon est définie par le rapport entre la masse volumique de l'échantillon et la masse volumique d'une référence. Dans la plupart des cas, la masse volumique de référence est la masse volumique de l'eau à 25°C sous 1 atmosphère (1 g.cm⁻³) :

$$d = \frac{\rho}{\rho_0}$$

La masse volumique d'un échantillon est définie par le rapport entre sa masse et son volume :

$$\rho = \frac{m}{V}$$

D'après cette relation, la masse volumique d'un échantillon peut être déterminée en mesurant sa masse et son volume. Si la masse d'un solide, qu'il soit pulvérulent ou monolithique, est une donnée très facilement accessible, il n'en va pas de même pour son volume. Ainsi, la principale difficulté de la mesure de la masse volumique d'un échantillon réside dans la détermination précise de son volume. Plusieurs techniques existent pour cela, chacune d'elle donnant une information différente. Ne pas prendre en considération ces différences peut entraîner des erreurs sur l'interprétation des résultats. Cette annexe a ainsi pour objet de définir clairement les techniques et les termes employés dans le cadre du travail présenté dans ce manuscrit.

Porosité ouverte et porosité fermée

La porosité ouverte d'une pièce représente la porosité accessible par un gaz de l'extérieur de l'échantillon. Inversement, la porosité fermée est la porosité située à l'intérieur de l'échantillon et non accessible par un gaz extérieur.

La densité théorique

La densité théorique d'un matériau est la densité d'un monocristal parfait. Si l'on considère comme négligeable la présence de défauts cristallins, la densité théorique peut être calculée à partir des paramètres de maille du matériau, à condition qu'il soit cristallisé et monphasé. La densité théorique s'exprime de la façon suivante :

$$\rho = \frac{ZM}{NV}$$

où Z est le nombre d'unités structurale par maille, M la masse molaire d'une unité structurale, N la constante d'Avogadro (6,022.10⁻²² mol⁻¹) et V le volume d'une maille.

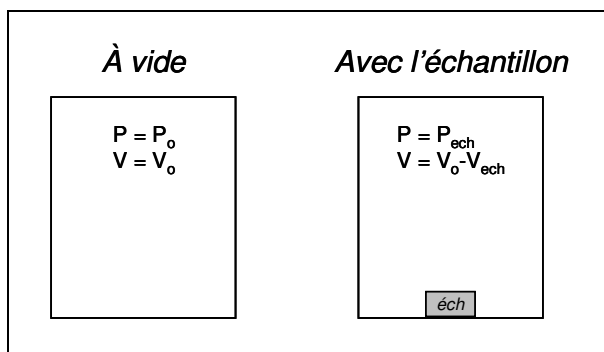
La densité pycnométrique à l'hélium

La densité pycnométrique à l'hélium est une technique classiquement employée pour la détermination des densités de solides pulvérulents. La mesure se base sur la loi de Mariotte :

$$PV = nRT$$

Elle consiste à mesurer à température constante la pression d'une quantité équivalente de gaz (n = constante) dans une cellule calibrée avec et sans échantillon (voir figure). Le gaz est généralement de

l'hélium, gaz inerte et dont les molécules, très petites, peuvent avoir accès à des pores ouverts de très faible dimension.



Principe de la mesure de la densité pycnométrique d'un échantillon

D'après la loi de Mariotte, à quantité de gaz et température constantes :

$$P_0 V_0 = P_{\text{éch}} (V_0 - V_{\text{éch}})$$

Connaissant la masse de l'échantillon ($m_{\text{éch}}$), il est possible d'en déduire l'expression de sa masse volumique :

$$\rho = \frac{m_{\text{éch}}}{V_{\text{éch}}} = \frac{m_{\text{éch}} P_{\text{éch}}}{(P_{\text{éch}} V_0 - P_0 V_0)}$$

Il est important de noter que la pycnométrie donne une valeur sous-estimée de la densité d'un échantillon par rapport à sa densité théorique car elle ne prend pas en compte la porosité fermée, le gaz n'y ayant pas accès. Ainsi, le volume mesuré est égal au volume de matière plus le volume de la porosité fermée. La comparaison entre densité pycnométrique et densité théorique informe sur le taux de porosité fermée de l'échantillon.

La densité géométrique

La mesure de densité géométrique nécessite de déterminer le volume de l'échantillon à l'aide d'instrument de mesure du type pied à coulisse, Palmer... Elle n'est applicable que dans le cas de monolithes à géométrie simple (pastille, cube).

Le volume ainsi mesuré comprend le volume de matière, le volume de porosité ouverte et le volume de porosité fermée. La valeur obtenue est inférieure à la densité pycnométrique. La mesure géométrique de la densité d'un échantillon donne une valeur juste mais ne permet pas de distinguer la porosité ouverte de la porosité fermée.

La densité hydrostatique

« Tout corps plongé dans un liquide subit de la part de celui-ci une force verticale dirigée vers le haut égale au poids du volume de liquide déplacé » Archimède.

C'est ce principe bien connu, qui permet de relier un volume à une pesée, qui est utilisé pour déterminer la densité hydrostatique d'un échantillon. La mesure consiste en trois pesées dont la description est donnée dans la figure ci-dessous.

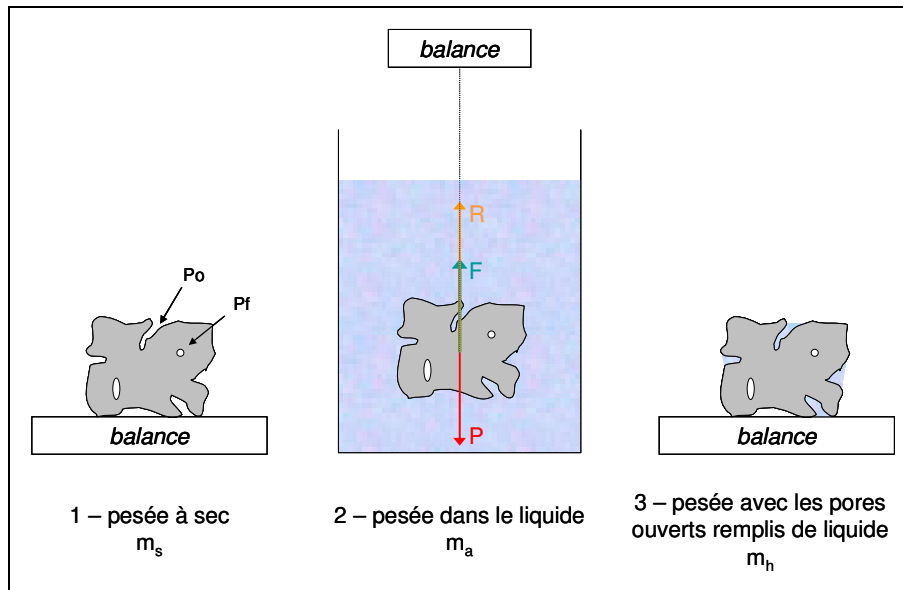


Schéma de principe des pesées effectuées lors de la mesure de la densité hydrostatique d'un échantillon

Soient :

- m_s : masse de l'échantillon sec
- m_a : masse de l'échantillon immergé dans un liquide
- m_h : masse de l'échantillon dont les pores ouverts sont remplis de liquide
- m_l : masse de liquide déplacé
- m_o : masse de liquide dans la porosité ouverte
- V_m : volume de matière
- V_l : volume de liquide déplacé
- V_{Po} : volume de la porosité ouverte
- V_{Pf} : volume de la porosité fermée
- ρ : densité de l'échantillon
- ρ_{th} : densité théorique de l'échantillon
- ρ' : densité du liquide
- P : poids de l'échantillon
- F : poussée d'Archimède exercée sur l'échantillon
- R : force exercée sur le fil relié à la balance

A l'équilibre :

$$P = F + R \quad 1$$

$$m_s g = m_l g + m_a g \quad 2$$

$$m_l = \rho' V_l \quad 3$$

avec $V_l = V_m + V_{Pf} \quad 4$

La densité de l'échantillon s'exprime :

$$\rho = \frac{m_s}{V_m + V_{Po} + V_{Pf}} \quad 5$$

$$\text{d'où} \quad V_m + V_{Po} + V_{Pf} = \frac{m_s}{\rho} \quad 6$$

Le volume de la porosité ouverte est donné par la relation :

$$V_{Po} = \frac{m_o}{\rho'} = \frac{m_h - m_s}{\rho'} \quad 7$$

En combinant les relations 4, 6 et 7, on obtient :

$$V_l = V_m + V_{Pf} = \frac{m_s}{\rho} - \frac{m_h - m_s}{\rho'} \quad 8$$

$$\text{et} \quad m_l = \rho' \left[\frac{m_s}{\rho} - \frac{m_h - m_s}{\rho'} \right] \quad 9$$

en intégrant l'expression de m_l dans l'équation 2, on obtient :

$$m_s g = \rho' \left[\frac{m_s}{\rho} - \frac{m_h - m_s}{\rho'} \right] g + m_a g \quad 10$$

après simplification de l'équation 10, la densité de l'échantillon s'exprime de la manière suivante :

$$\rho = \frac{m_s}{m_h - m_a} \rho' \quad 11$$

L'expression de la porosité ouverte est donnée par la relation suivante :

$$P_o = \frac{V_{Po}}{V_m + V_{Po} + V_{Pf}} \quad 12$$

En combinant l'équation 12 avec les équations 5 et 7, on obtient :

$$P_o = \frac{m_h - m_s}{\rho'} \frac{\rho}{m_s} \quad 13$$

En injectant l'expression de ρ de l'équation 11 dans l'équation 13, et après simplification, on obtient l'expression de la porosité ouverte :

$$P_o = \frac{m_h - m_s}{m_h - m_a} \quad 14$$

On peut alors déduire la valeur de la porosité fermée des valeurs de la densité et de la porosité ouverte :

$$P_f = 1 - \frac{\rho}{\rho_{th}} - P_o \quad 15$$

La technique de mesure des densités hydrostatiques est la seule qui renseigne à la fois sur la densité de l'échantillon, son taux de porosité ouverte et son taux de porosité fermée. Cependant, elle ne peut être employée que pour des échantillons monolithiques.

Annexe B : Caractérisation des microstructures des échantillons frittés par analyse d'images

Mise en évidence des joints de grains

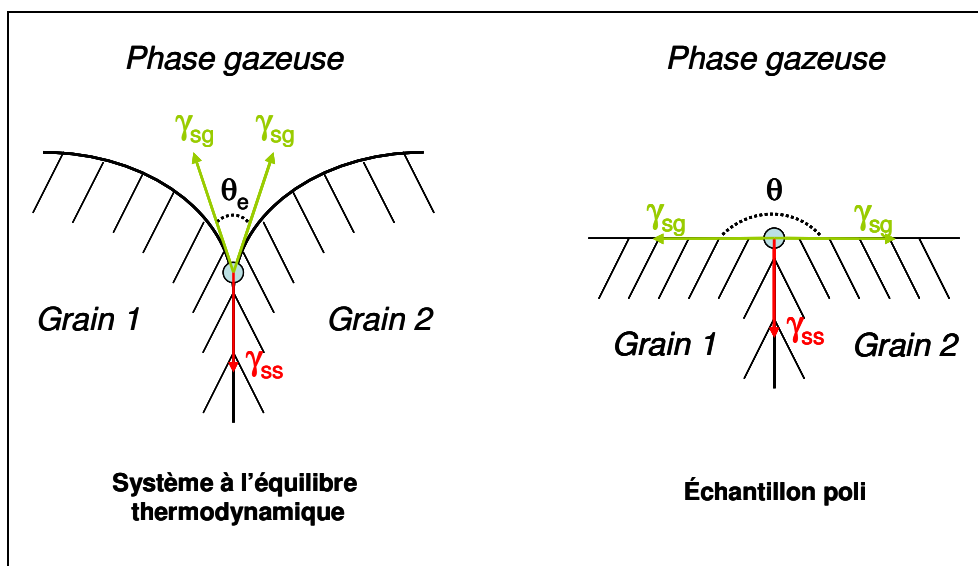
A l'issue de l'étape de frittage, une pastille présente un état de surface extrêmement rugueux. L'observation de la microstructure nécessite alors une étape de polissage suivie d'une révélation des joints de grains. Pour ce faire, deux techniques sont couramment employées :

- *attaque chimique* des joints de grains
- *révélation thermique* des joints de grains

En raison de la très forte tenue chimique de la monazite, l'attaque thermique a été préférée pour la révélation de la microstructure des échantillons frittés.

La révélation thermique des joints de grains consiste à chauffer l'échantillon préalablement poli à une température de l'ordre de 50°C inférieure à la température de frittage pendant un temps très court, en général de 1 à 10 minutes. Le phénomène qui se produit lors de ce traitement thermique post-frittage peut être expliqué par la thermodynamique des surfaces.

Schématiquement, on peut représenter un joint de grain comme un point triple entre deux grains de même nature et la phase gazeuse :



Représentation du point triple grain-grain-phase gazeuse

L'équilibre thermodynamique est respecté lorsque les forces générées par les tensions superficielles solide-solide (γ_{ss}) et solide-gaz (γ_{sg}) s'annulent. L'angle que forment les surfaces des deux grains vaut alors θ_e et l'équilibre peut écrire :

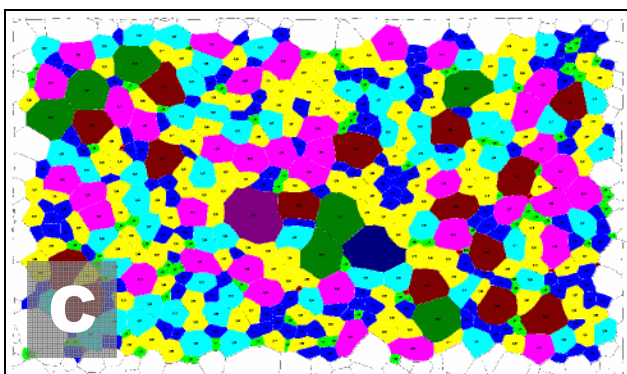
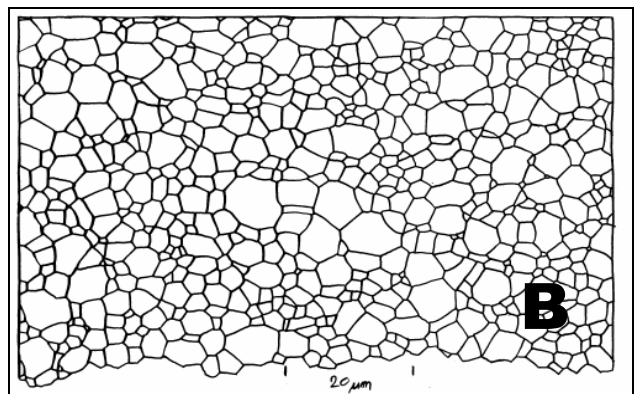
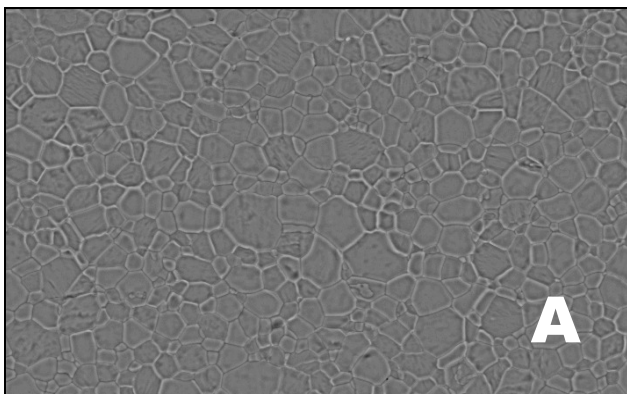
$$\gamma_{ss} = 2\gamma_{sg} \cos \frac{\theta_e}{2} \quad 1$$

θ_e diminue lorsque le rapport γ_{ss}/γ_{sg} diminue, c'est-à-dire lorsque γ_{sg} augmente par rapport à γ_{ss} . Comme en général $\gamma_{ss} < \gamma_{sg}$, l'angle θ tend à être faible.

Dans le cas d'un échantillon poli, l'angle vaut 180° . Le système est alors hors équilibre. Lorsque l'on chauffe cet échantillon à une température proche de la température de frittage, la diffusion des espèces est suffisante pour que le système évolue vers son point d'équilibre. Par conséquent, les joints de grains se creusent et peuvent alors être observés par microscopie.

Mesure de la taille des grains par analyse d'images

La taille des grains a été mesurée par analyse informatique des images MEB des microstructures des échantillons frittés. Les micrographies sont prises à un grossissement tel que l'image soit constituée d'environ 300 – 400 grains (A). Pour un nombre de grains inférieur, la représentativité de la photo par rapport à l'échantillon n'est pas assurée. En revanche, un nombre trop important de grains sur une même photo rend difficile son analyse. Afin de prendre en compte les différences éventuelles de microstructure au sein d'un même échantillon, trois micrographies prises en trois endroits différents de l'échantillon sont analysées. Les résultats de taille de grains sont alors issus de la mesure de près de 1000 grains.



Les différentes étapes du traitement d'une micrographie MEB pour la détermination de la taille des grains des échantillons frittés

Le logiciel mesure la taille des grains à partir d'une image en mode binaire où les joints de grains sont représentés par un trait noir d'une épaisseur d'un pixel. Cette image est appelée squelette (B). Le

caractère bruité des micrographies, d'autant plus important que le grossissement est élevé, impose de faire la squelettisation à partir de la numérisation d'un calque établi manuellement.

Une fois l'image analysée, le logiciel fournit les résultats selon la forme souhaitée. Dans le cas de cette étude, toutes les valeurs de taille de grains sont données en Diamètre Cercle Equivalent (DCE) qui représente le diamètre d'un cercle qui aurait la même surface que le grain analysé. Ce résultat n'est juste que si les grains sont de forme équiaxe, ce qui est le cas dans toutes les microstructures présentées dans ce rapport.

Les valeurs de taille de grains sont également présentées sous forme de classe (C), donnant accès à la répartition granulométrique de l'échantillon.

Annexe C : Caractérisation des réactifs utilisés

Dihydrogéo-phosphate d'ammonium $NH_4H_2PO_4$

Le précurseur de phosphate utilisé pour la synthèse de monazite est le dihydrogéo-phosphate d'ammonium, de formule chimique $NH_4H_2PO_4$ (Aldrich, 99,99%). Sa masse molaire est égale à $115,03 \text{ g.mol}^{-1}$. L'analyse par diffraction des rayons X confirme la pureté du réactif (figure C-1). Son comportement thermique est présenté figure C-2.

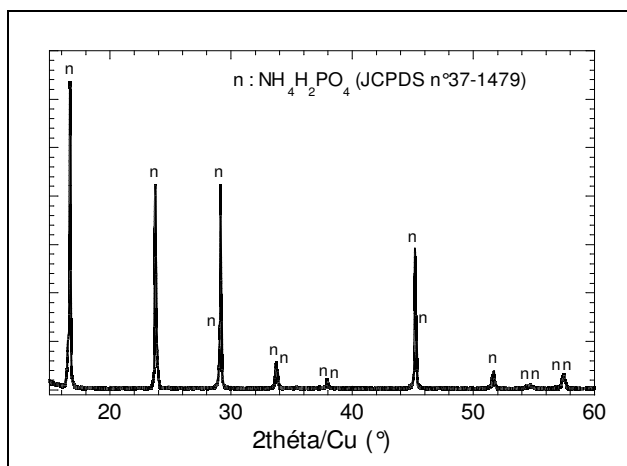


figure C-1 : Diagramme de diffraction des rayons X du précurseur de phosphate $NH_4H_2PO_4$

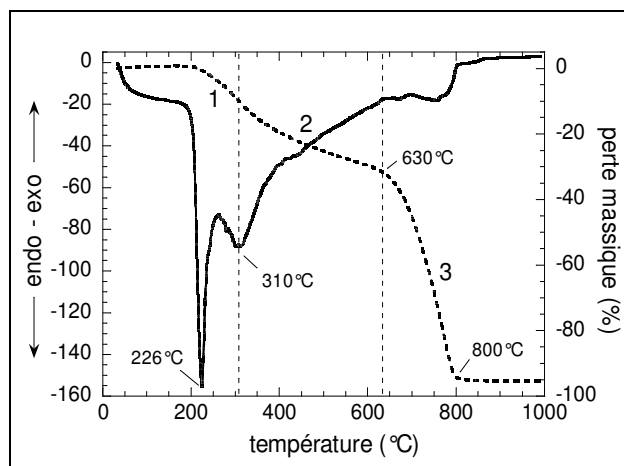


figure C-2 : Comportement thermique du précurseur de phosphate $NH_4H_2PO_4$

Ces deux analyses, associées aux résultats présentés par Abdel Kader (Abdel-Kader *et al.* 1997), permettent de décrire le comportement thermique sous air de $NH_4H_2PO_4$:

Le composé fond à 226°C puis se décompose entièrement en trois étapes :

- départ de NH_3 (1)
- départ de $3/2 \text{ H}_2\text{O}$ (2)
- départ de $1/4 \text{ P}_4\text{O}_{10}$ (3)

Remarque : À partir de 300°C , le milieu est constitué d'acide orthophosphorique H_3PO_4

Oxyde de lanthane La_2O_3

Le précurseur de lanthane utilisé pour la synthèse de monazite est l'oxyde de lanthane, de formule chimique La_2O_3 (Aldrich, 99,9%). Sa masse molaire est égale à $325,82 \text{ g.mol}^{-1}$. L'analyse par diffraction des rayons X confirme la pureté du réactif mais met également en évidence son hydratation très importante (figure C-3). Une poudre d'oxyde de lanthane entreposée à l'air ambiant et au bout de seulement une journée, est essentiellement composée d'hydroxyde de lanthane $\text{La}(\text{OH})_3$. Le comportement thermique d'une poudre stockée à l'air ambiant est présenté figure C-4.

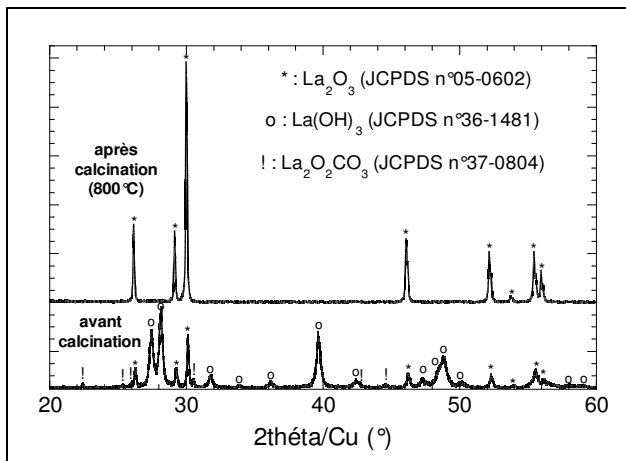


figure C-3 : Diagrammes de diffraction des rayons X d'une poudre d'oxyde de lanthane stockée à l'air avant et après calcination à 800°C

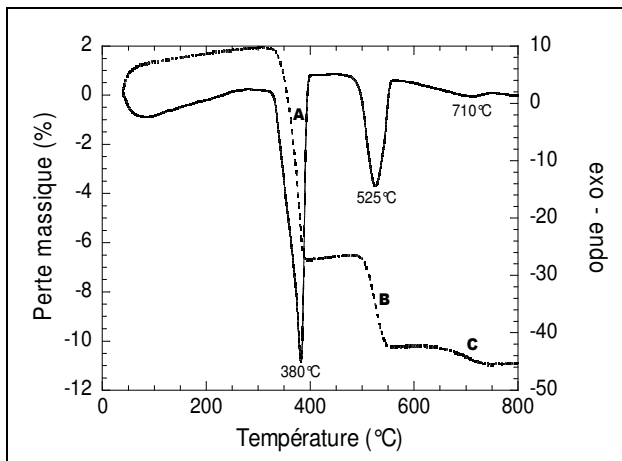


figure C-4 : Comportement thermique sous air d'une poudre d'oxyde de lanthane stockée à l'air ambiant

Les caractérisations des poudres d'oxydes de lanthane confirment les observations faites par Bernal (Bernal *et al.* 1983) : stockée à l'air ambiante, l'oxyde de lanthane s'hydrate très rapidement pour former à terme à une poudre d'hydroxyde de lanthane $\text{La}(\text{OH})_3$. Selon les conditions de stockage de la poudre, il est possible également d'observer une légère carbonatation avec formation de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. L'oxyde de lanthane peut être régénéré par un simple traitement thermique à 1000°C sous air. La décomposition de l'hydroxyde de lanthane se déroule en trois étapes :

- A : perte d'une molécule d'eau selon la réaction suivante :



- B : perte d'une demi molécule d'eau selon la réaction suivante :



- C : La décarbonatation se fait selon la réaction suivante :



Oxyde de cérium CeO_2

Le précurseur de cérium utilisé pour la synthèse de monazite est l'oxyde de cérium, de formule chimique CeO_2 (Aldrich, 99,9%). Sa masse molaire est égale à $172,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dans cet oxyde, le cérium y est sous forme tétravalente. L'analyse par diffraction des rayons X confirme la pureté du réactif et ne met pas en évidence la présence d'éventuelle phase hydratée (figure C-5).

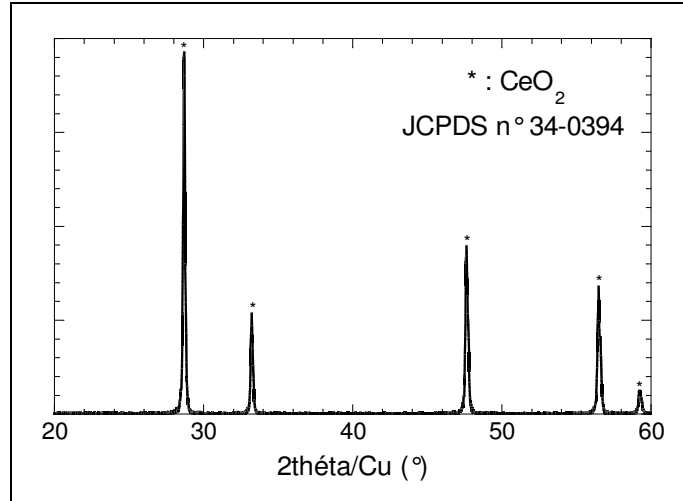


figure C-5 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre d'oxyde de cérium utilisée dans le cadre de cette étude

Oxyde de praséodyme Pr_6O_{11}

Le précurseur de praséodyme utilisé pour la synthèse de monazite est l'oxyde de lanthane, de formule chimique Pr_6O_{11} (Aldrich, 99,9%). Sa masse molaire est égale à $1021,4354 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dans cette oxyde, le praséodyme possède une valence mixte III et IV ($\text{Pr}_2^{3+} \text{Pr}_4^{4+} \text{O}_{11}$) (Kimura *et al.* 1996). L'analyse par diffraction des rayons X confirme la pureté du réactif mais met également en évidence une légère hydratation ainsi qu'une oxydation de la poudre traduites par la présence de $\text{Pr}^{3+}(\text{OH})_3$ et Pr^{4+}O_2 (figure C-6).

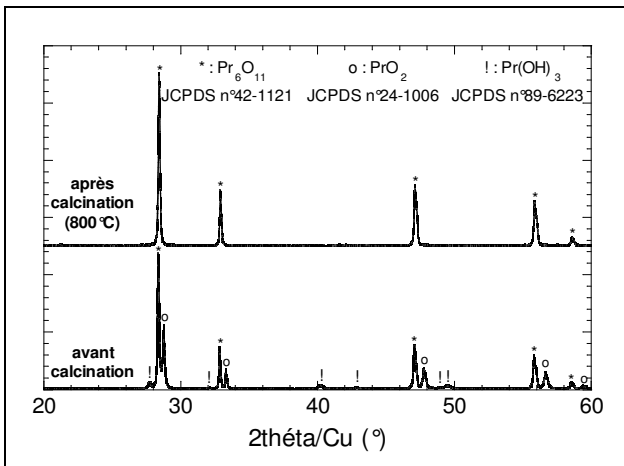


figure C-6 : Diagrammes de diffraction des rayons X d'une poudre d'oxyde de praséodyme stockée à l'air avant et après calcination à 800°C

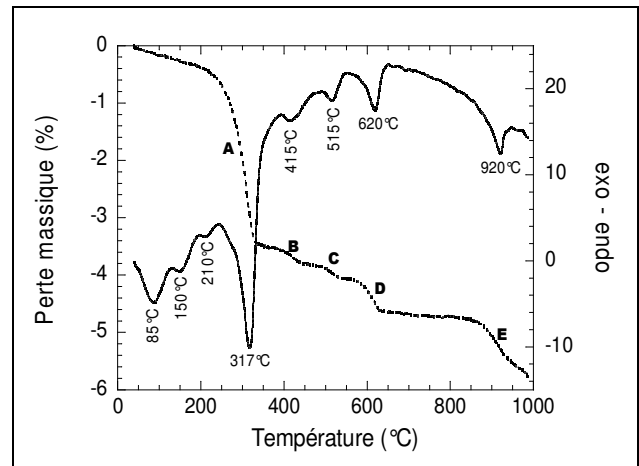


figure C-7 : Comportement thermique sous air d'une poudre d'oxyde de praséodyme stockée à l'air ambiant

Du fait de l'existence de plusieurs valences de la terre rare, le comportement thermique de l'oxyde de praséodyme est assez complexe. On retiendra simplement qu'une calcination à 800°C sous air permet de faire disparaître les phases annexes $\text{Pr}(\text{OH})_3$ et PrO_2 (figure C-7).

Oxyde de néodyme Nd_2O_3

Le précurseur de néodyme utilisé pour la synthèse de monazite est l'oxyde de néodyme, de formule chimique Nd_2O_3 (Aldrich, 99,9%). Sa masse molaire est égale à $336,4782 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. L'analyse par diffraction

des rayons X (figure C-8) et l'analyse thermique (figure C-9) mettent également en évidence un comportement similaire à celui de l'oxyde de lanthane La_2O_3 .

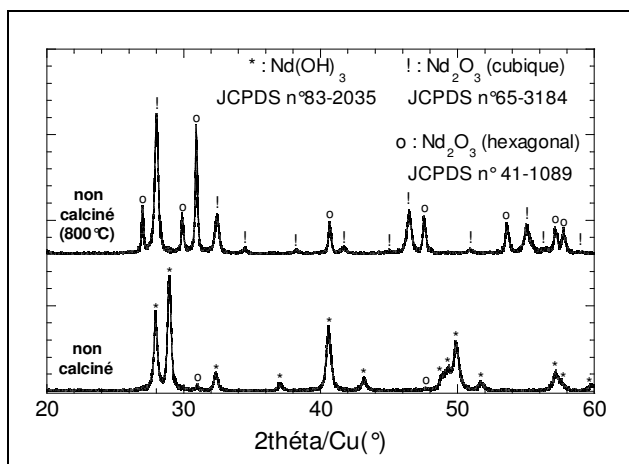


figure C-8 : Diagrammes de diffraction des rayons X d'une poudre d'oxyde de néodyme stockée à l'air avant et après calcination à 800°C

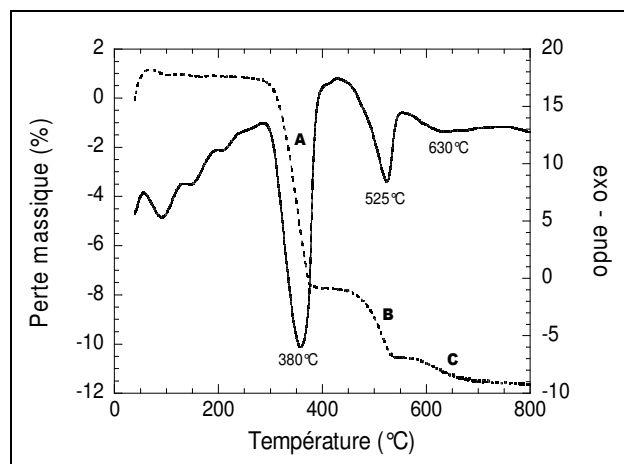


figure C-9 : Comportement thermique sous air d'une poudre d'oxyde de néodyme stockée à l'air ambiant

Une calcination à 800°C sous air permet de régénéré complètement l'oxyde Nd_2O_3 (figure C-9).

Oxyde de samarium Sm_2O_3

Le précurseur de samarium utilisé pour la synthèse de monazite est l'oxyde de samarium, de formule chimique Sm_2O_3 (Aldrich, 99,9%). Sa masse molaire est égale à 348,6982 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

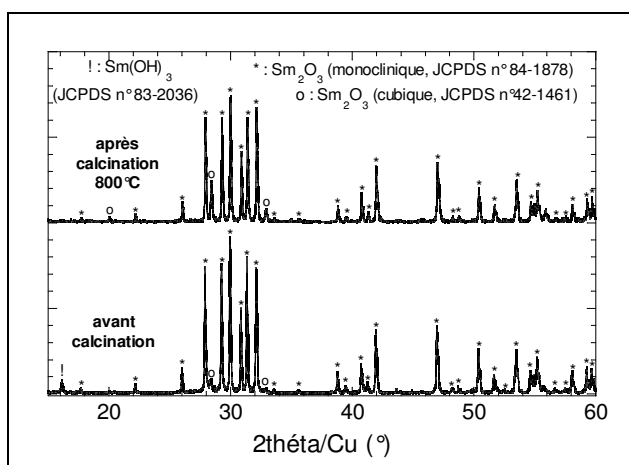


figure C-10 : Diagrammes de diffraction des rayons X d'une poudre d'oxyde de samarium stockée à l'air avant et après calcination à 800°C

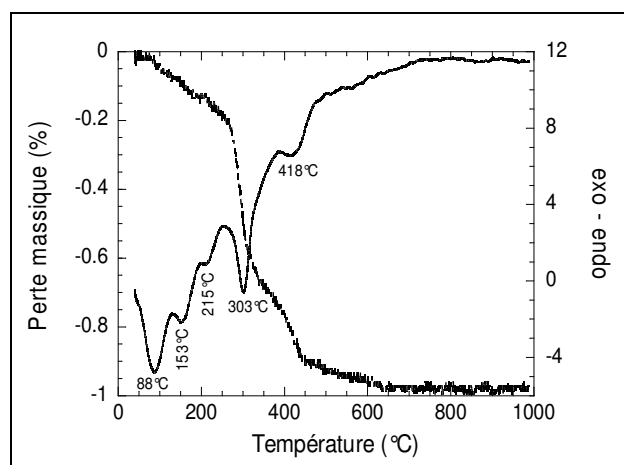


figure C-11 : Comportement thermique sous air d'une poudre d'oxyde de samarium stockée à l'air ambiant

L'analyse par diffraction des rayons X confirme la pureté du réactif et permet de constater que l'oxyde de samarium existe sous deux formes structurales différentes, une forme cubique et une forme monoclinique (figure C-10). On note également la présence d'une petite quantité d'hydroxyde de samarium $\text{Sm}(\text{OH})_3$. Une calcination à 800°C sous air permet d'éliminer complètement la phase hydroxyde $\text{Sm}(\text{OH})_3$ (figure C-11).

Oxyde d'euporium Eu_2O_3

Le précurseur d'euporium utilisé pour la synthèse de monazite est l'oxyde d'euporium, de formule chimique Eu_2O_3 (Aldrich, 99,9%). Sa masse molaire est égale à $351,9182 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. L'analyse par diffraction des rayons X confirme la pureté du réactif et permet de constater que l'oxyde de samarium existe sous deux formes structurales différentes, une forme cubique et une forme monoclinique (figure C-12). Aucune phase hydratée n'est observée.

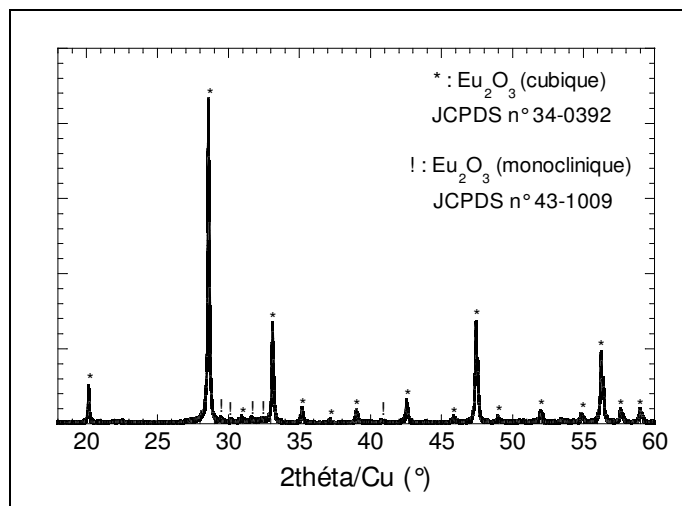


figure C-12 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre d'oxyde d'euporium utilisée dans le cadre de cette étude

Oxyde de gadolinium Gd_2O_3

Le précurseur d'euporium utilisé pour la synthèse de monazite est l'oxyde d'euporium, de formule chimique Eu_2O_3 (Aldrich, 99,9%). Sa masse molaire est égale à $362,50 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. L'analyse par diffraction des rayons X confirme la pureté du réactif (figure C-13). Aucune phase hydratée n'est observée.

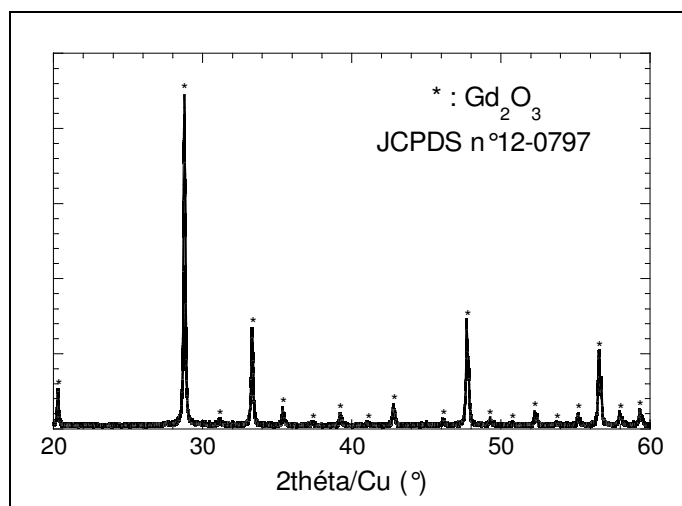


figure C-13 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre d'oxyde de gadolinium utilisée dans le cadre de cette étude

Oxyde de plutonium PuO_{2-x}

Le précurseur de plutonium utilisé pour la synthèse de monazite est l'oxyde de plutonium, de formule chimique PuO₂, essentiellement composé de l'isotope 239 du plutonium. Sa masse molaire est égale à 271 g.mol⁻¹. Cet oxyde étant susceptible de présenter avec le temps un écart à la stoechiométrie (déficit d'oxygène PuO_{2-x}), un traitement thermique de régénération est employé pour retrouver la stoechiométrie PuO₂. L'analyse par diffraction des rayons X confirme la pureté du réactif (figure C-13). Aucune phase hydratée n'est observée.

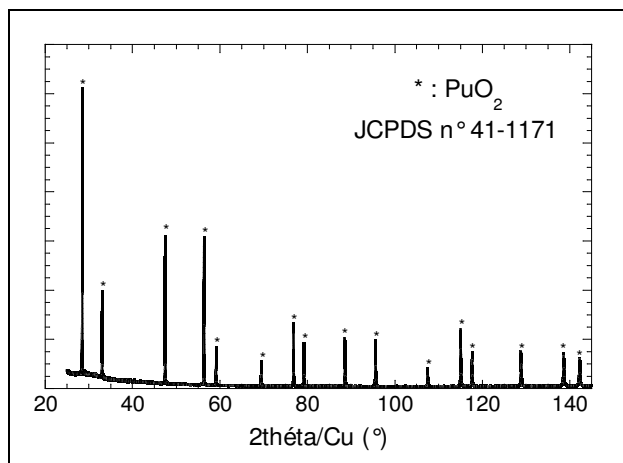


figure C-14 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre d'oxyde de plutonium utilisée dans le cadre de cette étude

Oxyde d'américium AmO₂

Le précurseur d'américium utilisé pour la synthèse de monazite est l'oxyde d'américium, de formule chimique AmO₂ composé de l'isotope 241 de l'américium. Sa masse molaire est égale à 273 g.mol⁻¹.

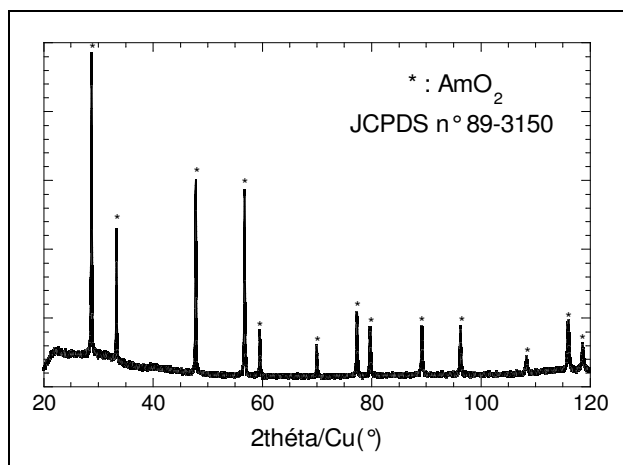


figure C-15 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre d'oxyde d'américium utilisée dans le cadre de cette étude

L'analyse par diffraction des rayons X confirme la pureté du réactif (figure C-13). Aucune phase hydratée n'est observée.

Oxyde de calcium CaO

Le précurseur de calcium utilisé pour la synthèse de monazite est l'oxyde de calcium, de formule chimique CaO et obtenu par calcination à 800°C d'une poudre de carbonate de calcium CaCO₃ (Aldrich, 99+%). Sa masse molaire est égale à 56,079 g.mol⁻¹. L'analyse par diffraction des rayons X confirme la pureté du réactif (figure C-13).

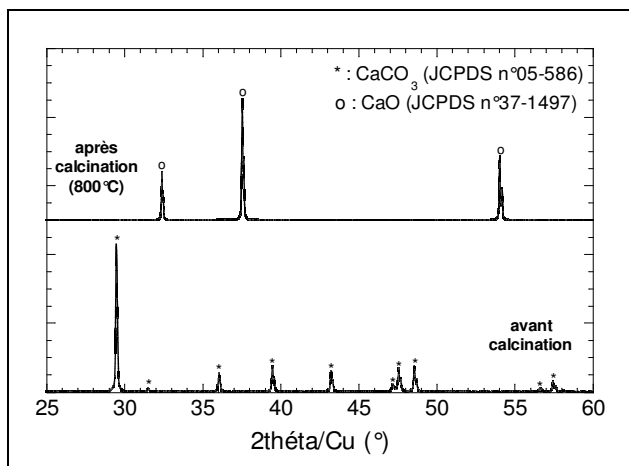


figure C-16 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre de carbonate de calcium utilisée dans le cadre de cette étude avant et après calcination à 800°C

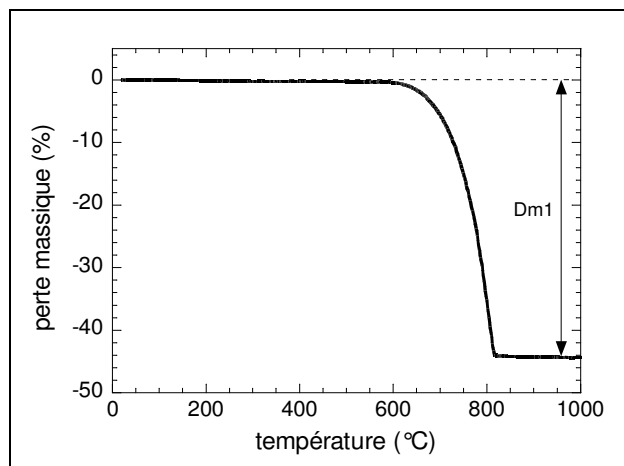


figure C-17 : Comportement thermique sous air de la poudre de carbonate de calcium utilisée dans le cadre de cette étude

Synthèse par voie solide et frittage de céramiques à structure monazite

Application au conditionnement des actinides mineurs

Résumé

Dans le cadre de la loi de 1991 concernant la gestion des déchets nucléaires en France, plusieurs études sont menées pour mettre au point des matrices cristallines spécifiques de conditionnement. La monazite, un orthophosphate de terre rare (TR^{3+}) de formule $TR^{3+}PO_4$, est un minéral naturel contenant très souvent des quantités non négligeables de thorium et d'uranium. Les qualités de résistance de ce matériau vis-à-vis des irradiations et de l'altération aqueuse en font un candidat pour le conditionnement spécifique des actinides mineurs (Np, Am et Cm). Il est important désormais de vérifier la conservation de ces propriétés sur des matériaux de synthèse, ce qui sous-entend de parfaitement maîtriser toutes les étapes de l'élaboration de pièces de monazite, de la synthèse des poudres jusqu'à l'élaboration par frittage de pastilles à microstructure contrôlée. C'est dans ce cadre-là que s'intègre le travail présenté dans ce document.

La première partie de la thèse traite de l'étude par voie solide de la synthèse de $TR^{3+}PO_4$ ($TR = La^{3+}$ à Gd^{3+} , Pu^{3+} et Am^{3+}). Les réactions intervenant lors de la calcination des réactifs sont décrites dans le cas de monazites à un seul ou à plusieurs cations, permettant d'établir un protocole de synthèse. L'incorporation de cations tétravalents (Ce^{4+} , U^{4+} et Pu^{4+}) dans la structure monazite a également été étudiée.

La deuxième partie traite de l'élaboration de pièces de monazite à densité et microstructure contrôlées ainsi de leurs propriétés mécaniques et thermiques associées. L'étude du broyage et du frittage, peu abordée jusqu'alors, est présentée. Les résultats expérimentaux sont confrontés à des modèles théoriques afin d'en déduire les mécanismes de densification et de grossissement de grains.

Par la compréhension des différents phénomènes physico-chimiques se produisant lors des différentes étapes d'élaboration (synthèse, broyage, frittage), ce travail a permis la mise au point d'un protocole de fabrication de pièces de monazite $TR^{3+}PO_4$ à microstructure contrôlée. Les relations qui existent entre les différentes étapes du processus d'élaboration du matériau ont pu être mises en évidence.

Mots clefs : Monazite, orthophosphate de terres rares, synthèse par voie solide, broyage des poudres, frittage, microstructure, propriétés mécaniques, propriétés thermiques, conditionnement spécifique des actinides mineurs

Solid state synthesis and sintering of monazite-type compounds

Application to minor actinides conditioning

Abstract

In the framework of the French law of 1991 concerning the nuclear waste management, several studies are undertaken to develop specific crystalline conditioning matrices. Monazite, a rare earth (TR^{3+}) orthophosphate with a general formula $TR^{3+}PO_4$, is a natural mineral containing significant amount of thorium and uranium. Monazite has been proposed as a host matrix for the minor actinides (Np, Am and Cm) specific conditioning, thanks to its high resistance to self irradiation and its low solubility. It is now of prime importance to check the conservation of these properties on synthesized materials, which implies to master all the stages of the elaboration process, from the powder synthesis to the sintering of controlled microstructure pellets. This work can be divided into two main parts:

The first part deals with the synthesis by high temperature solid state route of $TR^{3+}PO_4$ powders (with $TR^{3+} = La^{3+}$ to Gd^{3+} , Pu^{3+} and Am^{3+}). The chemical reactions occurring during the firing of starting reagents are described in the case of monazite with only one or several cations. From these results, a protocol of synthesis is described. The incorporation of tetravalent cations (Ce^{4+} , U^{4+} , Pu^{4+}) in the monazite structure was also studied.

The second part of the present work deals with the elaboration of controlled density and microstructure monazite pellets and their related mechanical and thermal properties. The study of crushing and sintering is presented. For the first time, experimental results are confronted with theoretical models in order to deduce the densification and grain growth mechanisms.

By the comprehension of the various physicochemical phenomena occurring during the various stages of the monazite pellets elaboration process (powder synthesis, crushing, sintering...), this work allowed the development of a protocol of elaboration of controlled microstructure monazite $TR^{3+}PO_4$ pellets. The determination of some mechanical and thermal properties could thus be carried out. The relations between the various stages of the material development process could be highlighted.

Keywords: Monazite, Rare Earth orthophosphate, solid state synthesis, powder milling, sintering, microstructure, mechanical properties, thermal properties, minor actinides conditioning