Modélisation de la cinétique de réduction d'oxydes d'uranium par l'hydrogène. Réactivités de germination et de croissance

Catherine Brun

▶ **To cite this version:**

Catherine Brun. Modélisation de la cinétique de réduction d'oxydes d'uranium par l'hydrogène. Réactivités de germination et de croissance. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1997. Français. NNT : 1997INPG4211 . tel-00842470

HAL Id: tel-00842470

https://theses.hal.science/tel-00842470

Submitted on 8 Jul 2013

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

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

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° d'ordre : 170 CD

THESE

Présentée par

Catherine BRUN

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

MODELISATION DE LA CINETIQUE DE REDUCTION D'OXYDES D'URANIUM PAR L'HYDROGENE. REACTIVITES DE GERMINATION ET DE CROISSANCE

Soutenue à Saint-Etienne le 4 décembre 1997

COMPOSITION du JURY

Monsieur	**M.**	**CAILLET**	**Président**
Madame	**F.**	**ROUQUEROL**	**Rapporteurs**
Monsieur	**D.**	**ABLITZER**	
Madame	**M.**	**PIJOLAT**	**Examinateurs**
Messieurs	**G.**	**SCHALL**	
	M.	**SOUSTELLE**	
Messieurs	**A.**	**FLOREANCIG**	**Invités**
	G.	**SAUZAY**	

Thèse préparée au Centre « Sciences des Processus Industriels et Naturels »

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° d'ordre : 170 CD

THESE

Présentée par

Catherine BRUN

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

MODELISATION DE LA CINETIQUE DE REDUCTION D'OXYDES D'URANIUM PAR L'HYDROGENE. REACTIVITES DE GERMINATION ET DE CROISSANCE

Soutenue à Saint-Etienne le 4 décembre 1997

COMPOSITION du JURY

Monsieur	**M.**	**CAILLET**	**Président**
Madame	**F.**	**ROUQUEROL**	**Rapporteurs**
Monsieur	**D.**	**ABLITZER**	
Madame	**M.**	**PIJOLAT**	**Examinateurs**
Messieurs	**G.**	**SCHALL**	
	M.	**SOUSTELLE**	
Messieurs	**A.**	**FLOREANCIG**	**Invités**
	G.	**SAUZAY**	

Thèse préparée au Centre « Sciences des Processus Industriels et Naturels »

le 26 janvier 1998

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM.	BISCONDI	Michel	Matériaux
	CAMPAGNE	Jean-Pierre	Productique
	COURNIL	Michel	Génie des procédés
	DAVOINE	Philippe	Environnement
	FORTUNIER	Roland	Matériaux
	LALAUZE	René	Génie des procédés
	LANCELOT	Francis	Génie Industriel
	LE COZE	Jean	Matériaux
	MAGNIN	Thierry	Matériaux
	MATHON	Albert	Gestion
	PEROCHE	Bernard	Informatique
	RIEU	Jean	Matériaux
Mme	SAYETTAT	Claudette	Informatique
	SOUSTELLE	Michel	Génie des procédes
	THOMAS	Gérard	Génie des procédés
	VAUTRIN	Alain	Mécanique et Matériaux

DIRECTEURS DE RECHERCHE

MM.	DRIVER	Julian	Matériaux
	GUILHOT	Bernard	Génie des procédés
	THEVENOT	François	Génie des Matériaux
	GRAILLOT	Didier	Environnement

MAITRES DE RECHERCHE

MM.	BOURGOIS	Jacques	Environnement
	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
Mme.	GOEURIOT	Dominique	Matériaux
	GOEURIOT	Patrice	Matériaux
	GREDIAC	Michel	Matériaux
	GUY	Bernard	Géologie
	GUYONNET	René	Génie des Procédés
	KOBYLANSKI	André	Matériaux
	MONTHEILLET	Frank	Matériaux
	PIJOLAT	Christophe	Génie des procédés
Mme.	PIJOLAT	Michèle	Génie des procédés
	SURREL	Yves	Mécanique et Matériaux
	TRAN MINH	Cahn	Génie Bio-Procédés

PERSONNALITES HABILITEES OU DOCTEURS D'ETAT

MM.	BIGOT	Jean-Pierre	Génie Bio-Procédés
	BILAL	Assaïd	Géologie
	BRODHAG	Christian	Environnement
	DECHOMETS	Roland	Environnement
	FOREST	Bernard	Matériaux
	LONDICHE	Henry	Environnement
	MICHELUCCI	Dominique	Informatique

Ce travail a été réalisé au sein du département Sciences des Processus Industriels et Naturels de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, en collaboration avec la société COMURHEX dans le cadre d'un contrat CIFRE.

Je remercie tout d'abord Michèle PIJOLAT qui m'a accueillie dans son équipe et dont l'encadrement m'a permis de mener à bien cette étude. Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à Monsieur SOUSTELLE pour son apport scientifique à ce travail, mais aussi pour sa confiance et son soutien tout au long de ces années de recherche.

Mes remerciements s'adressent aussi aux membres du jury, plus particulièrement Madame ROUQUEROL et Monsieur ABLITZER, rapporteurs de mon travail, et Monsieur CAILLET, président du jury, pour l'examen attentif de mon manuscrit et leurs remarques pertinentes.

Je remercie également Monsieur SCHALL, directeur de la recherche de la société COMURHEX, pour m'avoir confié cette étude et l'avoir financée. Je souligne aussi l'implication de Sylvie RAOUL qui a assuré à tout moment le lien entre l'industrie et le laboratoire. Je la remercie pour sa disponibilité à mon égard et la rapidité avec laquelle elle a pu régler les problèmes pour lesquels je l'ai sollicitée.

Que Messieurs FLOREANCIG et SAUZAY soient remerciés pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail pendant ces trois années.

Enfin, je n'oublie pas l'ensemble du personnel du département SPIN dont l'aide au quotidien m'a permis de résoudre les problèmes rencontrés dans mon travail. Je tiens à exprimer plus particulièrement mes remerciements à Nathalie BERNE et Nathalie DELEAGE pour l'aide qu'elles ont apportée à la frappe de ce mémoire, me permettant ainsi de gagner un temps précieux.

Sommaire

Introduction générale 1

Chapitre I
Présentation de l'étude et définition des objectifs 5

1. Etude bibliographique 5

1.1. Les différentes variétés polymorphiques du trioxyde d'uranium 5

1.1.1. Les phases UO_3 α ; $UO_{2,9}$ et U_3O_8 5

1.1.2. La phase UO_3 β 7

1.1.3. La phase UO_3 γ 7

1.1.4. La phase UO_3 δ 7

1.1.5. La phase UO_3 ε 8

1.1.6. Forme haute pression du trioxyde d'uranium 8

1.2. La réduction par l'hydrogène du trioxyde d'uranium en dioxyde d'uranium 8

1.2.1. Bibliographie 8

1.2.2. Conclusion et définition de notre étude 17

1.3. L'hydratation du trioxyde d'uranium : complexité du système UO_3/H_2O 18

1.3.1. Composés existant dans la littérature 18

1.3.2. Monohydrates du trioxyde d'uranium 19

1.3.3. Dihydrates du trioxyde d'uranium 20

1.3.4. Hémihydrate du trioxyde d'uranium 21

1.4. Préparation des hydrates du trioxyde d'uranium 21

1.5. Décomposition thermique des hydrates du trioxyde d'uranium 21

1.6. Conclusion de l'étude bibliographique et nouvelle nomenclature 22

2. Caractérisation des solides étudiés 24

2.1. Caractérisation des phases par diffraction des rayons X 25

2.2. Mesures de surface spécifique 28

2.3. Analyse thermogravimétrique et thermodésorption programmée 28

2.3.1. Solide A1 30

2.3.2. Solide B1 33

2.3.3. Thermodésorption programmée des solides obtenus après calcination 35

2.3.3.1. Solide A2 35

2.3.3.2. Solide B2 36

2.4. Conclusion 37

3. Principes de la modélisation de la cinétique d'une réaction 38

3.1. La transformation d'un solide en réaction avec une phase gazeuse 38

3.1.1. La germination et la croissance 38

3.1.2. Expressions de vitesses 39

3.1.3. Les différents modes de transformation 42

3.1.4. Sens de développement de la nouvelle phase 47

3.2. Construction des lois d'évolutions du système 48

3.2.1. Construction de la loi cinétique de la transformation isotherme isobare 49

3.2.1.1. Cas limites 49

3.2.1.2. Cas complexe 54

3.2.2. Le choix du modèle géométrique 59

4. Conclusion : définition des objectifs de l'étude 59

Chapitre II
La réduction par l'hydrogène de l'octooxyde de triuranium, U_3O_8, en dioxyde d'uranium UO_2 61

1. Etude expérimentale de la réduction par l'hydrogène de l'octooxyde de triuranium, U_3O_8 61

1.1. Définition des conditions d'obtention de l'octooxyde de triuranium 61

1.2. Etude thermodynamique de la réaction de réduction par l'hydrogène et définition des conditions expérimentales 62

1.3. Montage expérimental 63

1.4. Influence de la pression d'oxygène et de la température sur la stoechiométrie de l'octooxyde de triuranium 65

1.4.1. Influence de la pression partielle d'oxygène 66

1.4.2. Influence de la température 66

1.5. Courbes cinétiques 69

1.5.1. Mode opératoire 69

1.5.2. Comparaison des courbes cinétiques de première et deuxième réduction de l'octooxyde de triuranium 70

1.5.3. Caractérisation des oxydes intermédiaires 71

1.5.3.1. Caractérisation des phases cristallines 72

1.5.3.2. Mesures des surfaces spécifiques 72

1.5.4. Influence de la pression d'hydrogène sur les vitesses de deuxième réduction de l'octooxyde de triuranium 74

1.5.5. Influence de la pression de vapeur d'eau sur les vitesses de deuxième réduction de l'octooxyde de triuranium 76

1.5.6. Influence de la température de réduction de l'octooxyde de triuranium 77

1.6. Allure des courbes de vitesse 79

1.6.1. Courbes de vitesse à 510°C 79

1.6.2. Courbes de vitesse obtenues à des températures supérieures à 510°C 80

1.6.3. Démarche de l'interprétation des courbes de vitesse 81

2. Modélisation des courbes cinétiques 84

2.1. Modèle géométrique 84

2.1.1. Présentation du modèle géométrique 84

2.1.2. Mise en équation du modèle 86

2.1.3. Comparaison des courbes théoriques aux courbes expérimentales 92

2.1.4. Allure des courbes cinétiques théoriques et des variations de la vitesse réduite théorique en fonction du degré d'avancement 94

2.1.5. Accord entre le modèle et les courbes expérimentales 98

2.1.5.1. Courbes expérimentales obtenues par réduction à 510°C 98

2.1.5.2. Courbes expérimentales obtenues à des températures de réduction plus élevées 103

2.1.6. Influence des paramètres physico-chimiques, pression d'hydrogène et température, sur la réactivité de croissance et la fréquence spécifique de germination 105

2.2. Modèle physico-chimique de croissance 110

2.2.1. Présentation du modèle physico-chimique de croissance 110

2.2.2. Calcul des lois de variations de la réactivité de croissance dans l'hypothèse d'une cinétique pure 112

2.2.3. Comparaison des valeurs expérimentales de Φ aux variations prévues par le modèle 114

2.2.4. Variations de Φ avec la température 116

2.3. Modèle physico-chimique de germination 118

2.3.1. Présentation du modèle physico-chimique 119

2.3.2. Calculs des lois de variations de la vitesse spécifique de germination en fonction des pressions partielles des gaz 120

2.3.3. Comparaison des variations expérimentales de γ avec la pression d'hydrogène et la température aux variations prévues par le modèle 121

2.4. Proposition d'une interprétation à la totalité des courbes de vitesse expérimentales 126

2.4.1. Interprétation du premier maximum des courbes de vitesse réduite 127

2.4.2. Interprétation de l'accélération de la vitesse en fin de transformation 128

2.4.3. Interprétation des courbes de première réduction 130

3. Conclusion 133

Chapitre III
Influence de l'hydratation du trioxyde d'uranium sur la réduction de l'octooxyde de triuranium, U_3O_8 137

1. Diagramme thermodynamique de stabilité des phases UO_3, $UO_2(OH)_2$ et $UO_2(OH)_2$, H_2O 138

2. Etude expérimentale de l'hydratation du trioxyde d'uranium 140

2.1. Conditions d'études 140

2.2. Hydratation du solide A1 142

2.2.1. Courbes cinétiques 142

2.2.1.1. Courbes cinétiques obtenues sous faible pression d'oxygène 142

2.2.1.2. Courbes cinétiques obtenues sous forte pression d'oxygène 144

2.2.2. Analyses des produits obtenus 145

2.2.2.1. Produits obtenus sous faible pression d'oxygène 145

2.2.2.2. Produits obtenus sous forte pression d'oxygène 146

2.2.3. Chemin réactionnel d'hydratation du solide A1 148

2.2.4. Conclusion 150

2.3. Hydratation du solide A2 151

2.3.1. Courbes cinétiques d'hydratation du solide A2 ; comparaison avec le solide A1 152

2.3.2. Analyse des produits obtenus par hydratation du solide A2 154

2.3.3. Conclusion 156

2.4. Influence du nitrate d'uranyle hydraté sur l'hydratation du trioxyde d'uranium 156

2.4.1. Comparaison des courbes cinétiques d'hydratation 157

2.5. Mécanismes d'hydratation du trioxyde d'uranium 158

3. Déshydratation de l'hydroxyde d'uranyle 160

3.1. Résultats expérimentaux 160

3.2. Transformations morphologiques occasionnées par l'hydratation-déshydratation du trioxyde d'uranium 162

4. Réduction de l'octooxyde de triuranium obtenu par calcination de trioxyde d'uranium hydraté 162

4.1. Les objectifs de l'étude 162

4.2. Mode opératoire 164

4.3. Courbes expérimentales 165

4.3.1. Allure des courbes cinétiques 165

4.3.2. Influence de la pression d'hydrogène 166

4.4. Confrontation des courbes expérimentales au modèle géométrique 168

4.5. Variations de la réactivité de croissance et de la fréquence spécifique de germination en fonction de la pression d'hydrogène ; comparaison avec les valeurs obtenues pour l'octooxyde de triuranium ex «ISOFLASH» 172

4.6. Conclusion 174

Conclusion générale 177

Bibliographie 181

Annexe I :
Modélisation géométrique.
Grains sphériques de rayons r_0 à développement interne limité par une réaction d'interface externe dans l'hypothèse d'une germination instantanée 185

Annexe II :
Modèle germination croissance anisotrope.
Développement interne limité par une réaction d'interface externe pour des grains sphériques de même rayon r_0 191

Annexe III :
Modélisation physico-chimique de la croissance.
Calculs de la réactivité de croissance dans l'hypothèse d'une cinétique pure d'interface externe 201

Annexe IV :
Modélisation physico-chimique de la germination.
Calculs de la vitesse spécifique de germination dans l'hypothèse d'une cinétique pure d'interface externe 205

Introduction générale

La synthèse du combustible fait intervenir une succession de réactions hétérogènes, mettant en jeu un solide et une phase gazeuse. La société COMURHEX est responsable de la transformation des minerais uranifères en tétrafluorure d'uranium, UF_4, qui est ensuite converti en hexafluorure d'uranium, UF_6. C'est sous cette forme gazeuse que l'uranium naturel à 0,7 % d'uranium 235 peut être enrichi à 3,7 % en isotope 235.

Une des transformations effectuées par l'usine de COMURHEX de Malvési est la réduction à l'état solide pulvérulent du trioxyde d'uranium en dioxyde d'uranium, qui a lieu vers 600-700°C dans des réacteurs de type four à lit coulant en sortie desquels est formé le tétrafluorure d'uranium. Dans le procédé industriel actuellement en place, le trioxyde d'uranium est obtenu par décomposition du diuranate d'ammonium, lui même synthétisé par précipitation d'une solution de nitrate d'uranyle hexahydraté. Pour des raisons d'ordre économique, éviter la fabrication du composé intermédiaire diuranate d'ammonium, simplifier le procédé et réduire les coûts de production, mais aussi d'ordre écologique, supprimer la production secondaire de nitrate d'ammonium et les rejets d'ammoniaque dans les évents, un nouveau procédé est étudié par la société COMURHEX ; il consiste à obtenir le trioxyde d'uranium par calcination directe du nitrate d'uranyle hexahydraté, et son développement est réalisé sur un pilote au sein du site de Malvési.

La présente étude s'inscrit dans le cadre de la mise en œuvre et de la faisabilité de ce nouveau procédé. En effet, il s'agit de pouvoir remplacer dans le four de fabrication du tétrafluorure d'uranium, un solide, le trioxyde d'uranium issu de la calcination de diuranate d'ammonium, par celui qui est obtenu par calcination du nitrate d'uranyle hexahydraté. Or, il est bien connu que la réactivité d'un solide dépend de son histoire, non seulement du fait de ses caractéristiques texturales mais encore de ses propriétés « intrinsèques », telles que la nature et la quantité des impuretés chimiques, la structure cristalline, les défauts de surface. Ce travail a donc pour but de caractériser la « réactivité » du trioxyde d'uranium vis-à-vis de la réduction ultérieure en dioxyde d'uranium par l'hydrogène, c'est-à-dire son aptitude à réagir, en précisant les différentes facettes de cette notion de « réactivité ». Pour cela, il s'appuie sur l'étude cinétique approfondie de cette réaction.

La transformation d'un solide en une autre phase fait intervenir deux processus de natures distinctes par les mécanismes mis en jeu et les zones réactionnelles concernées : la germination et la croissance. La germination est l'apparition de germes de la nouvelle phase et se produit à la surface du solide initial : la croissance est le développement de ces germes aux dépens de la phase solide initiale. La quantité de germes formés au cours du temps dépendra d'une part de la valeur de la vitesse spécifique de germination, qui est une caractéristique intensive et intrinsèque du solide liée essentiellement à sa structure, à la présence de défauts ponctuels, d'autre part de la surface disponible pour l'apparition de ces germes qui est une caractéristique extensive et géométrique et qui dépend en conséquence essentiellement de la forme et de la taille des grains. En ce qui concerne la croissance, les mêmes remarques peuvent être faites ; la croissance de la nouvelle phase dépendra d'une part de la réactivité de croissance, caractéristique intensive et intrinsèque du solide qui, comme la fréquence spécifique de germination, est liée aussi à sa structure cristalline, à la présence de défauts ponctuels, et d'autre part à la surface de l'interface où se déroule l'étape limitante du mécanisme réactionnel, cette grandeur extensive étant elle liée aux caractéristiques géométriques des grains du solide.

De manière générale, l'histoire vécue par la voie d'obtention d'un solide conditionne à la fois ses propriétés intensives et extensives, et en fin de compte sa « réactivité » propre. En conséquence, sa vitesse de transformation risque d'être modifiée de manière considérable et le problème qui se pose est d'en trouver la ou les causes : une perte de « réactivité » est-elle due seulement à un changement des propriétés extensives (surface spécifique par exemple), ou à une modification de nature intrinsèque (impuretés chimiques différentes) ?

Afin de répondre à cette question, nous avons cherché à modéliser la réaction principale se produisant dans la transformation du trioxyde d'uranium en dioxyde d'uranium, qui est la réduction de l'octooxyde de triuranium en dioxyde d'uranium, avec pour but la séparation des caractéristiques intensives et extensives de la « réactivité ». Ceci nous conduira à construire deux types de modèles : un modèle géométrique, visant à construire les lois donnant l'avancement de la réaction en fonction du temps, et deux modèles physico-chimiques, correspondant aux deux mécanismes de germination et de croissance. La modélisation physico-chimique offre l'intérêt de préciser, quand c'est possible, l'étape limitante de chacun des deux processus de germination et de croissance, et d'expliquer les

variations de leurs vitesses spécifiques respectives avec les contraintes expérimentales (température et pressions partielles des gaz hydrogène et vapeur d'eau).

Une fois les modèles établis et validés, les réactivités de germination et de croissance vis-à-vis de la réduction en dioxyde d'uranium par l'hydrogène de tout solide de type octooxyde de triuranium peuvent être en principe déterminées. Dans le cadre industriel de l'étude, cette méthode de caractérisation a été appliquée à l'étude d'un octoxyde de triuranium issu de la calcination de trioxyde d'uranium hydraté. En effet, des problèmes ont été mis en évidence lors du stockage du trioxyde d'uranium obtenu par ce nouveau procédé, car il s'hydrate lorsqu'il est laissé à l'air ambiant. La calcination du solide hydraté conduisant également à l'octooxyde de triuranium, la réactivité de ce dernier solide a pu être modifiée par ces transformations successives et en particulier lors de l'hydratation, aussi bien au niveau des caractéristiques extensives que de ses propriétés intrinsèques. En conséquence, sa réduction ultérieure en dioxyde d'uranium n'obéit pas forcément aux mêmes lois et mécanismes, ce qu'il faut également vérifier.

Afin d'atteindre l'ensemble des objectifs, cette étude s'articulera selon les chapitres suivants :

- Dans une première partie, nous ferons le point sur les données bibliographiques relatives aux transformations mises en jeu, réduction et hydratation du trioxyde d'uranium, ce qui nous permettra alors de définir les réactions étudiées. Ensuite, nous préciserons les bases théoriques de la modélisation des transformations des solides.

- La deuxième partie présente l'étude expérimentale et la modélisation cinétique de la réduction de l'octooxyde de triuranium par l'hydrogène dans des conditions où le solide initial n'a pas subi d'hydratation. A l'issue de cette partie, nous proposerons un modèle décrivant l'évolution de ce solide au cours du temps ainsi que les modèles physico-chimiques de germination et de croissance du dioxyde d'uranium.

- Dans une troisième partie, nous étudierons le chemin réactionnel d'hydratation du trioxyde d'uranium ainsi que les conséquences de cette transformation sur les

caractéristiques extensives de l'octooxyde de triuranium issu de la calcination du solide. Puis sera étudié le comportement de ce solide en réduction, afin de déterminer si les mécanismes sont les mêmes qu'en l'absence d'hydratation préalable, et d'en déduire les modifications éventuelles générées par l'hydratation sur les réactivités de croissance et de germination.

Chapitre I

Présentation de l'étude et définition des objectifs

Après avoir fait le point sur les données bibliographiques concernant la réduction et l'hydratation des oxydes d'uranium, nous présenterons les différents solides utilisés pour l'étude expérimentale. Puis, dans une dernière partie seront présentés les principes de la modélisation de la transformation d'un solide en réaction avec une phase gazeuse, principes que nous appliquerons à la cinétique de réduction de l'octooxyde de triuranium en dioxyde d'uranium dans le chapitre suivant.

1. Etude bibliographique

1.1. Les différentes variétés polymorphiques du trioxyde d'uranium

Le trioxyde d'uranium, de formule chimique UO_3, existe sous différentes formes cristallines dont l'obtention dépend essentiellement du mode de synthèse et du produit de départ utilisé. Les dénominations couramment utilisées pour les différencier, sont celles d'Hoekstra et Siegel [1] : cinq formes cristallines notées α, β, γ, ε et δ ont été étudiées. La littérature rapporte également l'existence de trioxyde d'uranium amorphe, et d'autres phases cristallisées obtenues par calcination du trioxyde d'uranium, telles l'octooxyde de triuranium, U_3O_8, et un oxyde intermédiaire de composition $UO_{2,9}$.

Les structures cristallines de la phase UO_3 α, de l'octooxyde de triuranium U_3O_8 et de l'oxyde de composition $UO_{2,9}$ étant très proches, nous avons choisi de regrouper ces trois solides.

1.1.1. Les phases UO_3 α ; $UO_{2,9}$ et U_3O_8

La phase UO_3 α est de couleur marron et sa structure cristalline a été indexée par une maille hexagonale de paramètres a = 3,971 Å et c = 4,17 Å, en 1948 par Zachariasen [2].

Pério [3] a confirmé cette structure en 1953. Mais Greaves et coll. [4] de même que Loopstra et coll. [5], proposèrent plus tard une maille orthorhombique de paramètres a = 6,84 Å ; b = 43,45 Å et c = 4,157 Å.

La phase UO_3 α a été synthétisée par diverses méthodes. Hoekstra et Siegel [1] l'ont obtenue par calcination de trioxyde d'uranium amorphe entre 470°C et 500°C sous une pression d'oxygène de 40 Atm. La phase UO_3 α a également été obtenue par calcination du nitrate d'uranyle hexahydraté [6].

La phase $UO_{2,9}$ est de couleur vert olive et sa structure cristalline a été indexée par une maille orthorhombique de paramètres a = 6,91 Å ; b = 3,92 Å et c = 4,16 Å [1]. Cet oxyde est obtenu comme intermédiaire lors de la calcination du trioxyde d'uranium amorphe [1], mais les conditions d'obtention de la phase $UO_{2,9}$ ne semblent pas avoir été déterminées de manière précise. Certains auteurs rapportent avoir observé la formation de cet intermédiaire lors de la calcination de trioxyde d'uranium cristallisé [7].

L'octooxyde de triuranium, U_3O_8, est obtenu par calcination du trioxyde d'uranium sous air et existe sous différentes formes cristallines.

La phase U_3O_8 α a été identifiée par Loopstra [8] comme orthorhombique, de paramètres a = 4,14 Å ; b = 11,96 Å et c = 6,76 Å. Loopstra [8] et Siegel [9] ont également identifié une phase U_3O_8 α', très semblable à la phase précédente. Hoekstra et coll. [10] ont caractérisé une forme haute température U_3O_8 β, de structure orthorhombique de paramètres a = 7,05 Å ; b = 11,42 Å et c = 8,29 Å.

On peut remarquer que les structures des différents oxyde d'uranium U_3O_8, $UO_{2,9}$ et UO_3 α, et par conséquent, leurs diffractogrammes des rayons X, sont très semblables, aussi bien en ce qui concerne la position des raies, que leurs intensités relatives. Cette similarité suggère l'existence d'une solution solide continue entre ces composés. De plus, certains auteurs rapportent avoir synthétisé la phase UO_3 α sous-stoechiométrique en oxygène [3], ce qui confirmerait cette hypothèse.

1.1.2. La phase UO_3 β

La phase UO_3 β, de couleur rouge orange, est obtenue par calcination du diuranate d'ammonium à 500°C. Sa structure cristalline a été déterminée par Debets [11] : la maille est monoclinique, de paramètres a = 10,34 ± 0,01 Å ; b = 14,33 ± 0,001 Å ; c = 3,910 ± 0,004 Å et β = 99,03° ± 0,01°.

1.1.3. La phase UO_3 γ

La phase UO_3 γ est de couleur jaune ; Hoekstra et Siegel [1] rapportent deux méthodes de préparation de cette phase : elle peut être obtenue par calcination du nitrate d'uranyle sous air ou en chauffant toute variété cristalline du trioxyde d'uranium à 650°C, sous une pression d'oxygène de 40 Atm. Sa structure cristalline a été étudiée par divers auteurs. Siegel et coll. [12] ont déduit de leurs travaux une maille orthorhombique de paramètres a = 13,01 Å ; b = 15,48 Å ; c = 7,50 Å. Lister et Richardson [11] proposèrent une structure monoclinique de paramètres a = 13,08 Å ; b = 15,48 Å ; c = 6,91 Å et β = 89,63°. Engmann et De Wolff [13] ont eux trouvé une structure tétragonale de paramètres a = 6,89 Å ; c = 19,94 Å et γ = 90,34 Å. Les travaux de Loopstra et coll. [14] montrent l'existence de différentes structures de la phase UO_3 γ en fonction de la température : la structure cristalline de la phase UO_3 γ n'est donc pas connue de manière certaine.

1.1.4. La phase UO_3 δ

La phase UO_3 δ a été étudiée par Wait et coll. [15]. Il s'agit d'un oxyde de couleur rouge foncé obtenu par calcination du monohydrate du trioxyde d'uranium dans l'air à 415°C. Sa composition serait en fait $UO_{2,82}$ et il n'a pas été possible d'obtenir des compositions plus proches de UO_3 que celle-là. Sa structure serait cubique de paramètre a = 4,416 + 0,005 Å.

1.1.5. La phase UO_3 ε

La phase UO_3 ε a été préparée et étudiée par Katz et Gruen [16] ; il s'agit d'un oxyde de couleur rouge brique obtenu par oxydation de l'octooxyde de triuranium, U_3O_8, par le dioxyde d'azote entre 250°C et 350°C. Cette phase a été peu étudiée et sa structure n'a pas été déterminée avec certitude.

1.1.6. Forme haute pression du trioxyde d'uranium

La littérature rapporte également l'existence d'une forme haute pression du trioxyde d'uranium, elle a été obtenue par Siegel et coll. [17] sous une pression de 30 kbar à une température de 1100°C. Siegel et coll. ont identifié sa structure cristalline par une maille orthorhombique de paramètres a = 7,511 ± 0,009 Å ; b = 5,466 ± 0,008 Å et c = 5,224 ± 0,008 Å.

1.2. La réduction par l'hydrogène du trioxyde d'uranium en dioxyde d'uranium

1.2.1. Bibliographie

Des études expérimentales de la réduction par l'hydrogène gazeux des oxydes d'uranium en dioxyde d'uranium ont été réalisées en analyse thermogravimétrique. Les différents oxydes étudiés sont le trioxyde d'uranium, l'octooxyde de triuranium, U_3O_8, et l'ennéaoxyde de tetrauranium, U_4O_9. La plupart des auteurs ont étudié la réduction directe du trioxyde d'uranium en dioxyde d'uranium et ont abordé l'influence de la température et de la pression partielle d'hydrogène. Nous avons choisi de présenter leurs résultats par ordre chronologique.

Aronson et Clayton [18] ont étudié la réduction par l'hydrogène de l'ennéaoxyde de tetrauranium de formule U_4O_9 en dioxyde d'uranium. Les expériences ont été effectuées dans une thermobalance, sous atmosphère réduite pour des températures comprises entre 400°C et

600°C et des pressions d'hydrogène de 2,7 kPa à 66,7 kPa. Les échantillons sont préparés selon le mode opératoire suivant : le dioxyde d'uranium est obtenu par réduction de trioxyde d'uranium préparé par décomposition du nitrate d'uranyle à 300°C. Puis, il est oxydé en l'ennéaoxyde de tetrauranium à des températures inférieures à 200°C.

Les auteurs ont étudié des échantillons d'ennéaoxyde de tetrauranium de surfaces spécifiques différentes. Des mesures de surface spécifique effectuées sur le dioxyde d'uranium obtenu après réduction à 410°C des divers oxydes étudiés donnent des valeurs de l'ordre de la surface initiale. Les courbes cinétiques présentent une première partie linéaire jusqu'à un degré d'avancement de 0,5 à 0,8 suivant le lot d'ennéaoxyde de tetrauranium étudié, puis une partie concave correspondant à une chute de la vitesse de la réaction. Une telle forme de courbe cinétique ne peut pas être interprétée par une diffusion limitante, ni par une réaction d'interface interne limitante (modèle du cœur rétrécissant). La surface externe étant sensiblement constante, une réaction d'interface externe limitante donnerait une courbe cinétique sensiblement linéaire, ce qui ne permet pas d'expliquer la totalité de la courbe cinétique. Cependant, les auteurs ont choisi d'interpréter les courbes par ce modèle et obtiennent ainsi les vitesses déduites de la pente de la droite dans le domaine linéaire. Ils interprètent la chute de vitesse en fin de réduction par la présence de plusieurs tailles de grains ; les grains de plus faibles rayons sont consommés plus rapidement que les gros grains, ce qui entraîne une chute de la surface réactionnelle lorsque ces grains sont consommés et par suite, une diminution de la vitesse. Une telle explication justifierait le fait que la chute de la vitesse de la réaction se produise pour des degrés d'avancement différents pour les différents lots étudiés.

Les auteurs ont étudié l'influence de la pression d'hydrogène et cherché une loi de type puissance, $P_{H_2}^n$ pour décrire cette influence. Ils n'ont pas réussi à interpréter l'ensemble de leurs résultats avec une valeur de n constante : pour des pressions d'hydrogène faibles, la valeur de la puissance serait 0,7 mais pour des fortes pressions, elle diminue jusqu'à 0,5. Ils proposent un mécanisme faisant intervenir quatre réactions d'interface externe et concluent que plusieurs de ces étapes doivent être considérées comme limitantes pour donner un loi de pression aussi complexe. Cependant, ils ne présentent aucune modélisation quantitative des lois de vitesse conduisant à leurs résultats expérimentaux. Ils ont déterminé l'énergie d'activation apparente de la réaction et ont obtenu une valeur de 105 kJ/mol.

De Marco et Mendel [19] ont étudié la réduction du trioxyde d'uranium par l'hydrogène gazeux. Le trioxyde d'uranium utilisé pour les expériences a été obtenu par calcination sous hélium du peroxyde d'uranium dihydraté, de formule chimique UO_4, $2H_2O$, pour des températures comprises entre 300°C et 400°C. La surface spécifique du trioxyde d'uranium obtenu est de 26 m^2/g.

La réduction a été étudiée pour des températures variant de 300°C à 400°C et des pressions partielles d'hydrogène de 25 à 10^2 kPa. Les courbes d'analyse thermogravimétrique présentent deux parties linéaires que les auteurs interprètent comme deux réactions successives qu'ils écrivent :

(1) $UO_3 + H_2 \rightarrow UO_{2,56}$

(2) $UO_{2,56} + H_2 \rightarrow UO_2$

Nous pouvons constater que $UO_{2,56}$ est en fait l'octooxyde de triuranium, U_3O_8, non stoechiométrique. Pour chacune des réactions, ils ont déterminé les énergies d'activation apparentes et calculé la dépendance de la vitesse de la réaction par rapport à la pression d'hydrogène. Pour chaque étape, ils écrivent la vitesse sous la forme $v = K P_{H_2}^n \ e^{-Ea/RT}$ sans avoir mis en évidence la séparation des variables température et pression ; ils obtiennent les valeurs de n et de l'énergie d'activation E_a suivantes :

- pour la première étape : $E_1 = 111,2$ kJ/mol et $n = 0,6$
- pour la seconde étape : $E_2 = 163$ kJ/mol et $n = 0,4$.

Par des raisonnements qualitatifs basés sur l'allure des courbes cinétiques, ils supposent que l'étape limitante, pour les deux réactions, est l'adsorption de l'hydrogène sur l'oxyde d'uranium.

Notz et Mendel [20] ont étudié la réduction du trioxyde d'uranium sous hydrogène gazeux. Le trioxyde d'uranium utilisé pour leurs expériences a été préparé par calcination du nitrate d'uranyle hexahydraté ; il s'agit de la forme cristallographique γ-UO_3.

Dans un premier temps, les auteurs ont étudié l'évolution de la surface spécifique au cours de la transformation. Des mesures de surface spécifique ont été effectuées par adsorption d'azote pour différentes valeurs du degré d'avancement. Partant d'un trioxyde d'uranium de surface 2,6 m^2/g, la surface spécifique chute à 2,1 m^2/g à un degré d'avancement de 0,2 et augmente légèrement à 2,2 m^2/g à un degré d'avancement de 0,7. Ces résultats sont reproductibles. Les auteurs interprètent cette légère augmentation de surface par un phénomène d'éclatement des grains.

Des analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées en cours de réaction et ont mis en évidence les phases trioxyde d'uranium, octooxyde de triuranium et dioxyde d'uranium.

L'étude de la réduction a été effectuée pour des températures variant de 450°C à 550°C et des pressions partielles d'hydrogène de 25 à 10^2 kPa. Ils ont mis en évidence les trois étapes suivantes, qu'ils écrivent :

(1) $UO_3 \rightarrow U_3O_{8+x}$

(2) $U_3O_{8+x} \rightarrow U_3O_{8-x}$

(3) $U_3O_{8-x} \rightarrow UO_2$

Nous pouvons remarquer que la deuxième étape ne correspond pas à une transformation de phase mais à une variation de la stoechiométrie de l'octooxyde de triuranium, U_3O_8. Les auteurs ont obtenu une grande variété d'allure de courbes cinétiques, dont certaines de type sigmoïde caractéristique d'un processus de germination-croissance, mais ils ne prennent pas en compte la germination dans leur raisonnement. Pour toutes les courbes expérimentales, la vitesse augmente en début de réaction ce qu'ils interprètent comme une mise en régime. Ils se sont intéressés aux courbes cinétiques présentant deux parties quasi-linéaires et ont déterminé la vitesse des réactions par mesure de la pente de ces deux parties.

Pour les étapes (1) et (3), ils ont exprimé les vitesses en fonction de la pression partielle d'hydrogène et de la température sous la forme $v = K P_{H_2}^n \ e^{-Ea/RT}$, sans avoir mis en évidence la séparation des variables température et pression.

Ils ont trouvé un ordre n approximativement égal à 0,8 et des énergies d'activation E_1 = 104 kJ/mol et E_3 = 125 kJ/mol pour les réactions (1) et (3) respectivement. L'ordre n n'est pas constant et augmente avec la température.

Les auteurs proposent une interprétation qualitative de la forme des courbes cinétiques mais aucun modèle quantitatif n'est donné. Leurs raisonnements sont d'ordre purement qualitatif. Ils interprètent les deux parties linéaires des courbes par des réactions d'interface externe limitantes et concluent qu'il s'agit vraisemblablement de l'adsorption d'hydrogène mais ils ne proposent pas de mécanisme physico-chimique permettant de valider cette affirmation. Ils ont également étudié la dépendance entre la vitesse de la réaction et la surface spécifique du trioxyde d'uranium et ont trouvé une vitesse proportionnelle à cette surface, ce qui est normal dans le cas d'une vitesse limitée par une réaction d'interface externe, dans l'hypothèse d'un volume molaire du produit formé identique à celui du produit de départ.

Morrow et coll. [21] ont étudié la réduction par l'hydrogène du trioxyde d'uranium de faible surface spécifique en dioxyde d'uranium. Le trioxyde d'uranium utilisé pour les expériences a été obtenu par décomposition du nitrate d'uranyle à 300°C. Trois lots d'échantillons ont été plus particulièrement étudiés ; la différence entre les lots provient essentiellement de la surface spécifique (0,17 ; 0,89 et 1,1 m^2/g) et de la présence ou non d'ions sulfate. L'étude a été réalisée en thermobalance sur des échantillons de 5g.

Par caractérisation des phases contenues dans un échantillon en cours de réaction, les auteurs ont constaté la formation intermédiaire de l'octooxyde de triuranium, U_3O_8.

Ils ont caractérisé les produits initiaux ainsi que le dioxyde d'uranium par mesure de surface spécifique par adsorption de krypton et ont déterminé des densités par pycnométrie hélium et porosimétrie mercure. La réduction du trioxyde d'uranium en dioxyde d'uranium s'accompagne d'une augmentation de la surface spécifique, avec ouverture de la porosité fermée qui devient accessible aux gaz au cours de la réduction.

Des analyses micrographiques effectuées sur des échantillons en cours de réaction montrent que la phase dioxyde d'uranium se forme à l'extérieur et se développe vers l'intérieur du trioxyde d'uranium.

Les courbes cinétiques obtenues présentent des allures différentes qu'ils relient à la surface spécifique du trioxyde d'uranium initial. Ils ont évalué la vitesse initiale de la réaction à partir des courbes cinétiques et cherché sa dépendance avec la surface spécifique et la pression d'hydrogène. Les auteurs ont ainsi trouvé une vitesse initiale proportionnelle à la surface spécifique.

Ils ont étudié l'influence de la pression d'hydrogène pour des pressions d'hydrogène de 13 à 10^2 kPa et ont trouvé une dépendance de type $P_{H_2}^{0,78}$ entre la pression d'hydrogène et la vitesse initiale de la réaction. Ils déduisent de ce résultat et de la proportionnalité entre vitesse initiale et surface spécifique que la réaction limitante est l'adsorption d'hydrogène. Cependant, l'interprétation des résultats est d'ordre qualitatif : aucun modèle n'est proposé et validé par confrontation aux résultats expérimentaux.

Dell et Wheeler [22] ont étudié la réduction du trioxyde d'uranium et de l'octooxyde de triuranium, U_3O_8, par l'hydrogène gazeux. Le trioxyde d'uranium a été obtenu par calcination du nitrate d'uranyle à 300°C. La réduction du trioxyde d'uranium a été étudiée entre 300°C et 600°C, sous balayage d'hydrogène pur. Cette transformation passe par la formation de l'octooxyde de triuranium, U_3O_8 ; les courbes cinétiques obtenues sont des sigmoïdes que les auteurs ont interprétées avec un modèle de coeur rétrécissant qu'ils ont appliqué entre des valeurs du degré d'avancement de 0,2 et 0,6. Il est certain qu'un tel modèle ne permet pas d'interpréter l'ensemble d'une courbe sigmoïde.

Les auteurs se sont aussi intéressés à la réduction de l'octooxyde de triuranium, U_3O_8, en dioxyde d'uranium. Ils ont obtenu l'octooxyde de triuranium par calcination du trioxyde d'uranium sous balayage d'azote, entre 700°C et 900°C, et ont étudié sa réduction entre 500°C et 600°C, pour diverses préparations de l'octooxyde de triuranium. Ils ont obtenu des courbes cinétiques linéaires ; ils ont déterminé l'énergie d'activation apparente de la réaction et ont trouvé 130 kJ/mol.

Heiskala [23] a étudié la réduction du trioxyde d'uranium, sous hydrogène gazeux et pour des températures variant de 575°C à 750°C. Le trioxyde d'uranium a été préparé par calcination du nitrate d'uranyle hexahydraté. La vitesse de la réaction est mesurée par détermination de la quantité de vapeur d'eau contenue dans les gaz en sortie. Contrairement

aux auteurs précédemment cités [2, 3, 4, 5], il n'a pas observé la formation de l'octooxyde de triuranium. Des analyses de diffraction des rayons X ont montré uniquement la présence des phases trioxyde d'uranium et dioxyde d'uranium. Il déduit curieusement de l'absence de composé intermédiaire que l'étape limitante est une réaction d'interface interne, c'est-à-dire situé à la limite entre les phases trioxyde d'uranium et dioxyde d'uranium. Il calcule la vitesse de la réaction dans cette hypothèse et en supposant un développement interne de la phase dioxyde d'uranium (modèle du cœur rétrécissant), cependant la courbe de variation de la vitesse expérimentale en fonction du degré d'avancement de la réaction ne correspond pas du tout au type de courbe obtenu par un tel modèle. En effet, les variations de la vitesse présentent une partie croissante jusqu'à un degré d'avancement de 0,3 puis un domaine dans lequel la vitesse est constante (entre 0,3 et 0,9) suivi d'une partie décroissante en fin de réduction. Le modèle du cœur rétrécissant donnant des courbes de vitesse fonction constamment décroissante avec le temps ne peut pas être retenue pour de tels résultats.

Une énergie d'activation apparente de 140 kJ/mol a été obtenue.

Le Page et Fane [24] ont étudié la réduction du trioxyde d'uranium sous hydrogène gazeux. Le trioxyde d'uranium a été obtenu par calcination du nitrate d'ammonium. L'étude a été réalisée sous balayage de mélange d'hydrogène et d'azote, pour des températures de 500°C à 650°C et différentes pressions d'hydrogène (15,2 kPa ; 32,4 kPa ; 71,9 kPa et 101,3 kPa).

La réduction fait intervenir deux réactions caractérisées par un changement de pente au niveau des courbes cinétiques. La première réaction correspond à la transformation du trioxyde d'uranium en octooxyde de triuranium, U_3O_8. Puis intervient la réduction de l'octooxyde de triuranium en dioxyde d'uranium. Les auteurs ont cherché à exprimer les vitesses des deux réactions qu'ils considèrent comme consécutives, car le changement de pente intervient pour une composition qui correspond à la transformation du trioxyde d'uranium en octooxyde de triuranium (les phases dioxyde et trioxyde d'uranium ne coexisteraient à aucun moment de la transformation), par une expression de la forme :

$$\frac{dX_B}{dt} = A(P_{H_2})^M.(1-X_B)^N.\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \qquad [I.1]$$

où : A : est une constante

P_{H_2} : est la pression partielle d'hydrogène

M : est l'ordre de réaction par rapport à la pression d'hydrogène

X_B : est la fraction de solide transformé

N : est l'ordre de la réaction par rapport à la fraction de solide transformé

E_a : est l'énergie d'activation de la réaction considérée

T : est la température absolue

L'expression obtenue fait apparaître une séparation des variables pression partielle, température et avancement.

La première réaction, transformation du trioxyde d'uranium en octooxyde de triuranium, s'effectue à une vitesse constante pour une température et une pression d'hydrogène fixées. La vitesse peut s'exprimer sous la forme :

$$\frac{dX_B}{dt} = A(P_{H_2})^{0,9}.\exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right)$$

Les auteurs ont donc trouvé une dépendance avec la pression d'hydrogène selon une loi en $P_{H_2}^{0,9}$. Ils ont mesuré une énergie d'activation E_1 de 44 kJ/mol.

Ayant trouvé une réaction d'ordre 0,9 par rapport à la pression d'hydrogène donc proche de 1 et une vitesse constante pour une pression d'hydrogène et une température fixée, les auteurs concluent que le processus limitant est une réaction d'interface externe et qu'il s'agit de l'adsorption d'hydrogène.

L'étude de la deuxième réaction, réduction de l'octooxyde de triuranium, U_3O_8, en dioxyde d'uranium, est plus complexe. Les auteurs ont cherché à exprimé la vitesse par une loi de type (I.1). Cependant, ils ne sont pas parvenus à trouver une valeur de N constante pour toutes les conditions expérimentales. La valeur de M, dépendance par rapport à la pression d'hydrogène, est de 0,9, identique à celle trouvée pour la réaction précédente, et l'énergie d'activation E_2 est de 88 kJ/mol.

Les valeurs trouvées pour N varient de 0,65 pour les températures et les pressions d'hydrogène les plus faibles, à 0 pour les plus fortes températures et pressions d'hydrogène. Les auteurs proposent des explications de ces valeurs pour les deux limites 0 et 0,65.

Une vitesse indépendante du degré d'avancement de la réaction (M = 0) peut être interprétée par une réaction limitante située à la surface du grain, supposée constante.

Pour une valeur de 0,65, un modèle de cœur rétrécissant, avec une réaction d'interface interne limitante, peut permettre d'interpréter ce résultat. Les auteurs concluent donc à un changement de régime avec la température et la pression d'hydrogène, mais ils n'interprètent pas les valeurs de M intermédiaires.

Enfin, **T. Gilardi** [25] a étudié la réduction par l'hydrogène de l'octooxyde de triuranium, U_3O_8, par analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée. Au cours des expériences, la vitesse de la réaction est maintenue constante en faisant varier la température. Les courbes de variations de la température en fonction du degré d'avancement montrent un domaine, entre un degré d'avancement 0,2 et 0,8, où la température est constante.

Des analyses par diffraction des rayons X des produits obtenus en cours de réduction lui ont permis de déterminer trois étapes. La première est une diminution de la stoechiométrie en oxygène de l'octooxyde de triuranium, U_3O_8, qui donne un oxyde non stoechiométrique de type U_3O_{8-x}. La deuxième est la transformation de cet oxyde en ennéaoxyde de tetrauranium, U_4O_9. Puis l'ennéaoxyde de tetrauranium est réduit en dioxyde d'uranium.

Des mesures de surface ont montré que la réduction s'accompagne d'une diminution de la surface spécifique. Par contre la ré-oxydation du dioxyde d'uranium conduit à l'octooxyde de triuranium, U_3O_8, de surface spécifique supérieure à celle de l'octooxyde de triuranium initial. Des micrographies montrent effectivement un éclatement des grains.

L'influence de la pression d'hydrogène a été abordée pour trois pressions différentes. En supposant que la vitesse est de la forme $v = A.P_{H_2}^n e^{-E/RT}$, il a trouvé un ordre n égal à 0,5 jusqu'à des pressions d'hydrogène de 60 kPa, puis un ordre n = 1,9 entre 60 kPa et l'atmosphère. La valeur trouvée pour l'énergie d'activation est de 153 kJ/mol.

1.2.2. Conclusion et définition de notre étude

Dans les références citées précédemment, les auteurs ont cherché à interpréter les variations de la vitesse de la réaction avec la pression d'hydrogène par une fonction de type $P_{H_2}^n$, dans laquelle pression partielle et température sont des variables séparées. Or, certains [24, 25] n'ont pas pu expliquer leurs résultats par une fonction de ce type et ont décomposé le domaine de pression en proposant un ordre n variable, sans interprétation ce qui limite leurs résultats. De plus, les auteurs ayant obtenu une valeur de n constante mais non entière n'ont pas proposé de mécanisme physico-chimique permettant d'interpréter la valeur obtenue. Aucun auteur n'a essayé d'utiliser une loi de type homographique $\left(aP/1+bP\right)$, déjà observée pour des réactions solide-gaz, et qui n'admet pas d'ordre par rapport à la pression d'hydrogène et dans laquelle les variables pression et température ne sont pas séparées.

La plupart des auteurs [18, 19, 20, 21] ont trouvé une étape limitante située à l'interface externe ; au contraire, deux [23, 24] proposent un modèle de cœur rétrécissant avec une étape limitante à l'interface interne. De façon générale, pour la plupart des travaux [19, 20, 21, 24], la courbe cinétique complète n'est pas interprétée et la vitesse de la transformation est mesurée par évaluation de la vitesse initiale [21] ou de la pente dans les cas où les auteurs ont obtenu des courbes linéaires [18, 19, 20, 24]. La détermination de la vitesse n'est donc pas rigoureuse et par suite, les valeurs obtenues pour les énergies d'activation apparentes sont discutables.

En conclusion, les résultats obtenus par la plupart des auteurs montrent que la réduction du trioxyde d'uranium passe par la formation d'une phase intermédiaire qui est l'octooxyde de triuranium de formule U_3O_8. En ce qui concerne l'existence d'un composé intermédiaire de type ennéaoxyde de tetrauranium, U_4O_9, cette phase a été observée par seulement deux auteurs [18, 25]. Des travaux effectués en microscopie électronique en transmission [26] ou en M. E. T. H. R [27], ont montrés que l'ennéaoxyde de tetrauranium présente une structure cubique de paramètre a = 21.9 Å [27] et qu'il s'agirait en fait d'un défaut ordonné du dioxyde d'uranium, ce dernier étant également cristallisé selon une maille cubique de paramètre a = 5,45 Å. Nous prendrons cependant soin de vérifier lors de notre étude que cette phase n'est pas formée au cours de la réduction.

Ne pouvant aborder précisément qu'une seule transformation à la fois, nous avons décidé d'étudier la réduction de l'octooxyde de triuranium, U_3O_8, par l'hydrogène gazeux. L'octooxyde de triuranium sera fabriqué dans la thermobalance, par calcination du trioxyde d'uranium sous balayage d'hélium et d'oxygène. Puis il sera réduit en dioxyde d'uranium sous balayage d'hélium et d'hydrogène, selon la réaction bilan :

$$U_3O_8 + 2H_2 = 3UO_2 + 2H_2O$$

Le but de notre étude est de proposer un modèle géométrique permettant d'interpréter les courbes cinétiques de réduction de l'oxyde U_3O_8. Puis une modélisation physico-chimique, comprenant deux modèles, un pour la croissance, l'autre pour la germination, sera entreprise afin de rendre compte des variations de la réactivité de croissance et de la fréquence spécifique de germination de la phase dioxyde d'uranium en fonction des pressions partielles d'hydrogène et de vapeur d'eau.

1.3. L'hydratation du trioxyde d'uranium : complexité du système UO_3/H_2O

1.3.1. Composés existant dans la littérature

Le système UO_3 - H_2O est complexe du fait de l'existence de plusieurs hydrates et de l'emploi de diverses nomenclatures pour les désigner. Les différences observées par les auteurs justifiant selon leurs critères un nom particulier pour les désigner peuvent être au niveau de leur structure critalline, leur composition ou leur décomposition thermique. Trois types d'hydrates du trioxyde d'uranium sont distingués : monohyte, dihydrate, hémihydrate.

Il convient de remarquer que le terme « hydrate » est impropre car seul le dihydrate présente les bandes de vibration de la molécule d'eau sur son spectre infrarouge [28]. Le monohydrate est en fait un hydroxyde d'uranyle ; une écriture plus correcte de ce composé est : $UO_2(OH)_2$. Le dihydrate est un hydroxyde d'uranyle hydraté que l'on peut écrire $UO_2(OH)_2, H_2O$.

1.3.2. Monohydrates du trioxyde d'uranium

La première étude effectuée sur les hydrates du trioxyde d'uranium a été menée par Vier [29]. Il distingue quatre monohydrates qu'il a noté UO_3, H_2O α, β, γ et δ.

Ces hydrates sont stables à la température ambiante.

UO_3, H_2O α et UO_3, H_2O β ont une structure orthorhombique, la différence entre les deux hydrates proviendrait du fait que UO_3, H_2O β posséderait une maille de taille légèrement supérieure à celle de UO_3, H_2O α.

UO_3, H_2O γ présente une structure hexagonale et possède un cliché de diffraction des rayons X très proche de celui des deux hydrates précédents, mais sa teneur en H_2O serait inférieure à 0,9 par atome d'uranium.

Dawson et coll. [30] n'ont identifié que deux monohydrates du trioxyde d'uranium, notés UO_3, H_2O I et UO_3, H_2O II.

Le composé UO_3, H_2O I, de couleur jaune a pour composition UO_3, 0,8 H_2O. Sa structure est orthorhombique, de paramètres a = 10,23 ± 0,01 Å ; b = 6,89 ± 0,01 Å ; et c = 4,28 ± 0,01 Å.

Ces auteurs attribuent le solide noté UO_3, H_2O I aux hydrates α et β distingués par Vier, la différence entre eux provenant vraisemblablement de variations dans la teneur en H_2O.

Le composé UO_3, H_2O II, de couleur jaune également, présente une structure orthorhombique de paramètres a = 5,638 ± 0,005 Å ; b = 6,273 ± 0,005 Å ; et c = 9,925 ± 0,005 Å, et est attribué à l'hydrate γ distingué par Vier. Sa composition serait exactement UO_3, $1H_2O$.

Dawson et coll. Distinguent un autre hydrate qu'ils ont appelé UO_3, H_2O III, mais ils n'ont pas pu l'identifier de manière certaine car ils ne l'ont jamais obtenu pur. Par la suite, dans la littérature les auteurs ont appelé la forme I de Dawson UO_3, H_2O α et la forme II UO_3, H_2O β d'où un risque de confusion entre les nomenclatures. Les travaux effectués par Wheeler et coll. [31], Hoekstra et Siegel [32], Cordfunke et Debets [33], Harris et Taylor [34] confirment l'existence des deux hydrates α et β. Harris et Taylor [34] ont montré que UO_3, H_2O β se transformait en UO_3, H_2O α sous l'augmentation de la pression appliquée au moyen d'une spatule. Taylor et Hurst [35] ont observé le même phénomène en refroidissant UO_3, H_2O β à la température de l'azote liquide. Cordfunke et Debets [33] ont également obtenu un hydrate qu'ils ont appelé UO_3, H_2O ε, qui nous paraît être identique à UO_3, H_2O III obtenu par Dawson et coll. [30]. Il s'agit d'un hydrate de couleur grise, obtenu comme impureté mélangée à UO_3, H_2O β lors de certaines expériences d'hydratation. Sa structure est monoclinique à faces centrées de paramètres a = 6,419 ± 0,002 Å ; b = 5,518 ± 0,002 Å ; c = 5,561 ± 0,002 Å et β = 112°46' ± 3'.

1.3.3. Dihydrates du trioxyde d'uranium

Vier [29] distingue deux variétés cristallines du dihydrate du trioxyde d'uranium :

- UO_3, $2H_2O$ α de structure quadratique à faces centrées
- UO_3, $2H_2O$ β de structure orthorhombique.

Ces deux phases seraient obtenues par hydratation de formes cristallines du trioxyde d'uranium différentes. Dawson et coll. [30] ont observé pour ces deux solides le même diffractogramme des rayons X. Debets et Loopstra [36] ont déduit de ce cliché une structure orthorhombique de paramètres a = 13,977 ± 0,004 Å ; b = 16,696 ± 0,004 Å ; c = 14,672 ± 0,004 Å.

Wheeler et coll. [31] ont distingué deux variétés du dihydrate qu'ils ont notées UO_3, $2H_2O$ α et UO_3, $2H_2O$ β. La forme UO_3, $2H_2O$ β n'est pas obtenue pure mais mélangée à la forme α par hydratation de certaines variétés de trioxyde d'uranium. Mais, selon les auteurs la

différence entre ces deux composés apparaît lors de leur décomposition thermique : la décomposition de UO_3, $2H_2O$ α débute à 160°C alors que UO_3, $2H_2O$ β se décompose dès 100°C. Une telle distinction reste très discutable, d'autant plus que les auteurs n'ont jamais pu isoler UO_3, $2H_2O$ β et que les diffractogrammes des rayons X sont identiques. Effectivement la différence de comportement en décomposition thermique pourrait bien être due à la présence d'une autre phase, par exemple amorphe, qui se décomposerait à 100°C.

1.3.4. Hémihydrate du trioxyde d'uranium

Cet hydrate n'est pas stable à température ambiante et se transforme en monohydrate en dessous de 300°C. Hoekstra et Siegel [32] ont trouvé une teneur en H_2O variant entre 0,35 et 0,5 par atome d'uranium et le considèrent comme $U_3O_8(OH)_2$. Sa structure est triclinique, de paramètres a = 6,802 Å ; b = 7,417 Å ; c = 5,556 Å ; α = 108,5°; β = 125,5° et γ = 88,2°.

1.4. Préparation des hydrates du trioxyde d'uranium

La littérature rapporte plusieurs méthodes de préparation des hydrates. La plupart de ces méthodes consistent en l'hydratation des différentes variétés cristallines du trioxyde d'uranium par l'eau liquide ou vapeur, à des températures pouvant varier de l'ambiante à des valeurs voisines de 300°C. Les conditions expérimentales, pression partielle en vapeur d'eau et température, ne sont pas toujours clairement spécifiées par les auteurs, de même que les conditions d'obtention du dihydrate ou du monohydrate. Aucun diagramme de stabilité des différentes phases, en fonction de la température et de la pression partielle de vapeur d'eau, n'a été établi.

1.5. Décomposition thermique des hydrates du trioxyde d'uranium

La décomposition thermique des hydrates du trioxyde d'uranium conduit dans tous les cas au trioxyde d'uranium UO_3 puis à l'octooxyde de triuranium U_3O_8 avec dans certains

cas la formation d'un composé intermédiaire $UO_{2,9}$. Cependant, les auteurs remarquent des différences en fonction de la nature de l'hydrate étudié : monohydrate, dihydrate ou hémihydrate, de sa méthode d'obtention, de sa structure cristalline.

Toutefois, il semble transparaître, à travers les divers travaux effectués, que la décomposition du dihydrate se déroule en deux temps [30, 32] une première déshydratation avant 200°C conduit au produit intermédiaire de composition UO_3, $0{,}8H_2O$, puis le trioxyde d'uranium est obtenu à des températures voisines de 400°C.

La déshydratation du monohydrate conduit au trioxyde d'uranium pour des températures voisines de 450°C, la plupart de l'eau est éliminée au dessus de 300°C. La décomposition de l'hémihydrate débute à 400°C et conduit au trioxyde d'uranium. Cependant, ces températures de décomposition sont à considérer avec une certaine réserve car les conditions expérimentales ne sont pas toujours précisées clairement par les auteurs. A notre connaissance, aucune étude ne semble avoir été effectuée en isotherme et sous une pression de vapeur d'eau fixée pendant la décomposition.

1.6. Conclusion de l'étude bibliographique et nouvelle nomenclature

Une première remarque sur la bibliographie de l'hydratation concerne la complexité et l'imprécision de la nomenclature utilisée pour désigner les différents composés. Il apparaît, tout d'abord, que les composés appelés dans la littérature « monohydrate du trioxyde d'uranium » contiennent en fait des ions hydroxyde, ce qui explique leur température de décomposition élevée. Il est dans ce cas plus correct de rendre compte de leur structure chimique par un nom plus approprié : par la suite, nous appellerons ces composés « hydroxyde d'uranyle ».

Concernant les solides dénommés monohydrate du trioxyde d'uranium, deux compositions différentes ont été observées : UO_3, H_2O et UO_3, $0{,}8H_2O$. Nous avons vu que ces solides correspondent plutôt à des composés de type hydroxyde d'uranyle. Le solide de composition UO_3, H_2O sera donc noté $UO_2(OH)_2$. Quant à celui de composition UO_3, $0{,}8H_2O$, nous proposons la notation $UO_{2,2}(OH)_{1,6}$ qui permet de respecter sa composition en rendant

compte de sa nature chimique. Les deux composés $UO_2(OH)_2$ et $UO_{2,2}(OH)_{1,6}$ diffèrent donc seulement par leur stoechiométrie.

Le composé appelé dans la littérature dihydrate du trioxyde d'uranium est en fait un hydrate de l'hydroxyde d'uranyle : il sera donc noté $UO_2(OH)_2$, H_2O. La distinction de deux composés différents dans la littérature paraît douteuse vu les caractérisations effectuées par les auteurs. En conséquence, un seul monohydrate de l'hydroxyde d'uranyle sera considéré. Enfin, en accord avec Hoekstra et Siegel [32], l'hémihydrate du trioxyde d'uranium UO_3, $0,5H_2O$ sera considéré comme un hydroxyde de l'octooxyde de triuranium, U_3O_8, et sera noté $U_3O_8(OH)_2$.

Le tableau ci-dessous résume la terminologie qui sera utilisée par la suite pour l'étude de l'hydratation du trioxyde d'uranium.

Composés distingués dans la littérature	terminologies employées dans la littérature	composés distingués	terminologies choisies
$UO_3,0,8H_2O$ α UO_3,H_2O β UO_3,H_2O ε	trioxyde d'uranium monohydraté	$UO_2(OH)_2$ $UO_{2,2}(OH)_{1,6}$	hydroxyde d'uranyle
$UO_3,2H_2O$ α $UO_3,2H_2O$ β	trioxyde d'uranium dihydraté	$UO_2(OH)_2, H_2O$	hydroxyde d'uranyle monohydraté
$UO_3,0,5H_2O$	hémihydrate du trioxyde d'uranium	$U_3O_8(OH)_2$	hydroxyde d'U_3O_8

Tableau I.1. : Nomenclature des oxydes d'uranium hydratés.

Il est important de remarquer que tous ces composés correspondent à de l'uranium au degré d'oxydation +VI et peuvent être écrits sous la formule générale $U_3O_{6+n}(OH)_{6-2n}$.

☛ La valeur n = 0 correspond à $U_3O_6(OH)_6$ ou $UO_2(OH)_2$

- La valeur n = 2 correspond à $U_3O_8(OH)_2$

- La valeur n = 0,6 correspond à $U_3O_{6,6}(OH)_{4,8}$ ou $UO_{2,2}(OH)_{1,6}$, soit la composition UO_3, $0,8H_2O$.

Il ressort de notre étude bibliographique que les conditions de synthèse et de décomposition des oxydes d'uranium hydratés sont rarement précisées. Il paraît donc nécessaire de déterminer les domaines thermodynamiques de stabilité (température et pression partielle de vapeur d'eau) des phases que nous allons rencontrer dans notre travail : trioxyde d'uranium, hydroxyde d'uranyle. Une étude précise, en analyse thermogravimétrique sous pression d'eau et température fixées, devrait permettre de vérifier expérimentalement la validité des domaines trouvés à partir des tables thermodynamiques.

Les objectifs de l'étude de l'hydratation du trioxyde d'uranium seront donc d'une part d'éclaircir les conditions d'obtention de différentes phases, hydroxyde d'uranyle, et aussi de déterminer le chemin réactionnel d'hydratation du trioxyde d'uranium.

2. Caractérisation des solides étudiés

L'ensemble de l'étude expérimentale a été réalisé à partir d'échantillons de trioxyde d'uranium fournis par la société COMURHEX. Quatre solides différents ont été étudiés : deux d'entre eux ont été synthétisés industriellement ; les deux autres ont été obtenus par calcination des deux produits précédents, dans un four sous air en laboratoire. Par la suite, nous désignerons par solide A1 et solide B1 les solides non calcinés, provenant de deux lots différents. Le solide noté solide A2 à été obtenu par calcination sous air du solide A1 à 350°C, pendant une quinzaine d'heures. Le solide noté solide B2 a été obtenu par calcination sous air du solide B1, à 400°C pendant une même durée. La différence entre les différents solides provient essentiellement de la teneur en nitrates. Des analyses par dosage ionométrique des nitrates effectuées par la société COMURHEX ont permis de déterminer les teneurs suivantes, résumées dans le tableau I.2 ci-après.

Solides Etudiés	Teneur en nitrates (en fraction massique)
Solide A1 : lot fourni en octobre 94	0,97 %
Solide A2 : obtenu par calcination du solide A1 à 350°C	0,40 %
Solide B1 : lot fourni en mai 95	0,26 %
Solide B2 : obtenu par calcination du solide B1 à 400°C	inférieure à 0,1 %

Tableau I.2 : Teneur en nitrates des différents solides étudiés.

2.1. Caractérisation des phases par diffraction des rayons X

Des analyses de phase ont été effectuées par diffraction des rayons X ; l'appareil utilisé est un diffractomètre Siemens D 5000 muni d'une anode de cuivre.

Les figures I.1, I.2, I.3 et I.4 représentent respectivement les diffractogrammes des solides A1, A2, B1, et B2. Dans tous les cas, les pics de diffraction observés correspondent à la phase UO_3 α (fiche JCPDS 31-1416) dont les raies ont été reportées sur les figures. La cristallisation du solide B1 est meilleure que celle du solide A1 : l'intensité maximale des pics est en effet de 800 coups pour le solide B1 comparée à une valeur de 200 coups pour le solide A1. La calcination n'a pas modifié la structure cristalline des solides A1 et B1 ; on peut cependant remarquer que la cristallisation du solide B2, obtenu après calcination à 400°C du solide B1, est moins bonne que celle du solide non calciné (figures I.3 et I.4).

Pour l'ensemble des solides étudiés, les pics de diffraction présentent un élargissement à la base, et le bruit de fond est important. Ces observations peuvent être interprétées par la présence d'un mélange de grains fins ou mal cristallisés, qui produiraient un bruit de fond intense ainsi qu'un halo autour des pics, et de grains plus gros produisant les pics plus fins.

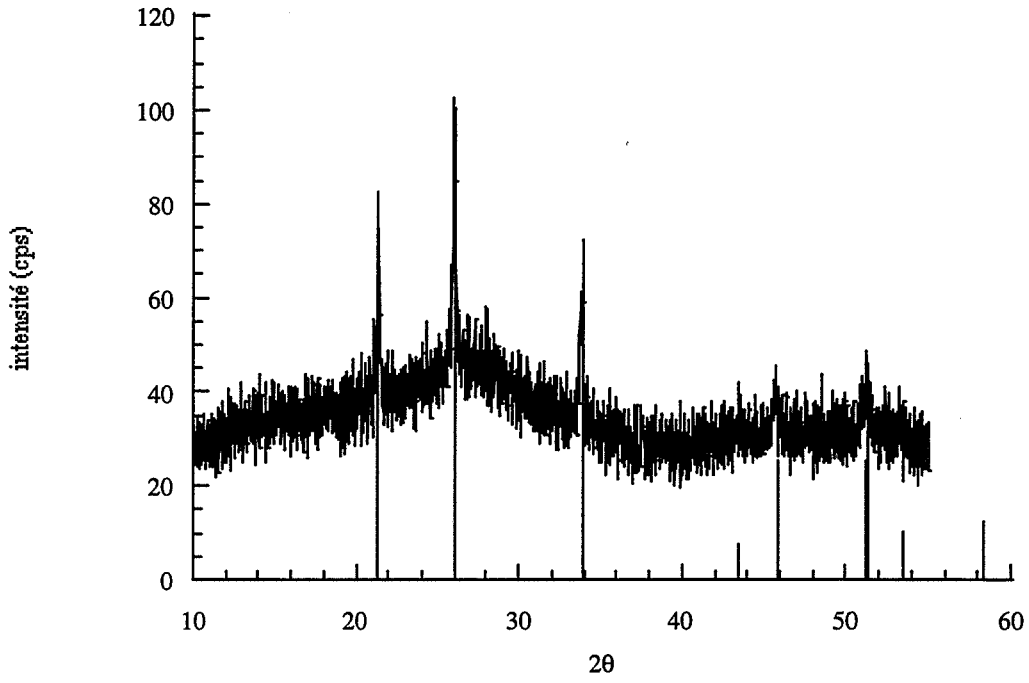


Figure I.1 : Diffractogramme des rayons X du solide A1.

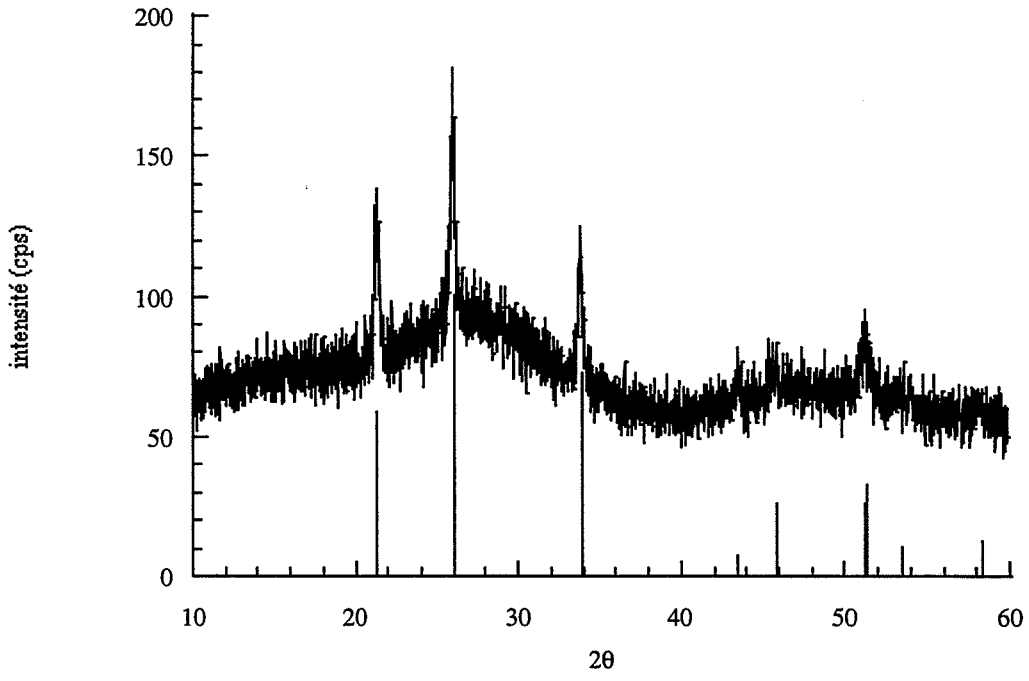


Figure I.2 : Diffractogramme des rayons X du solide A2.

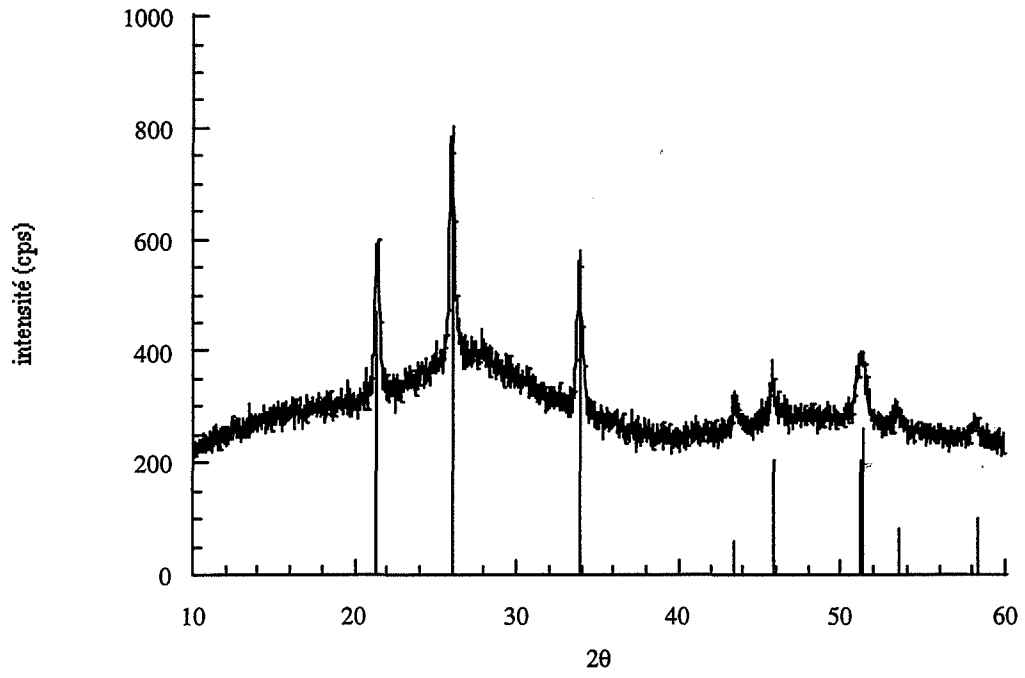


Figure I.3 : Diffractogramme des rayons X du solide B1.

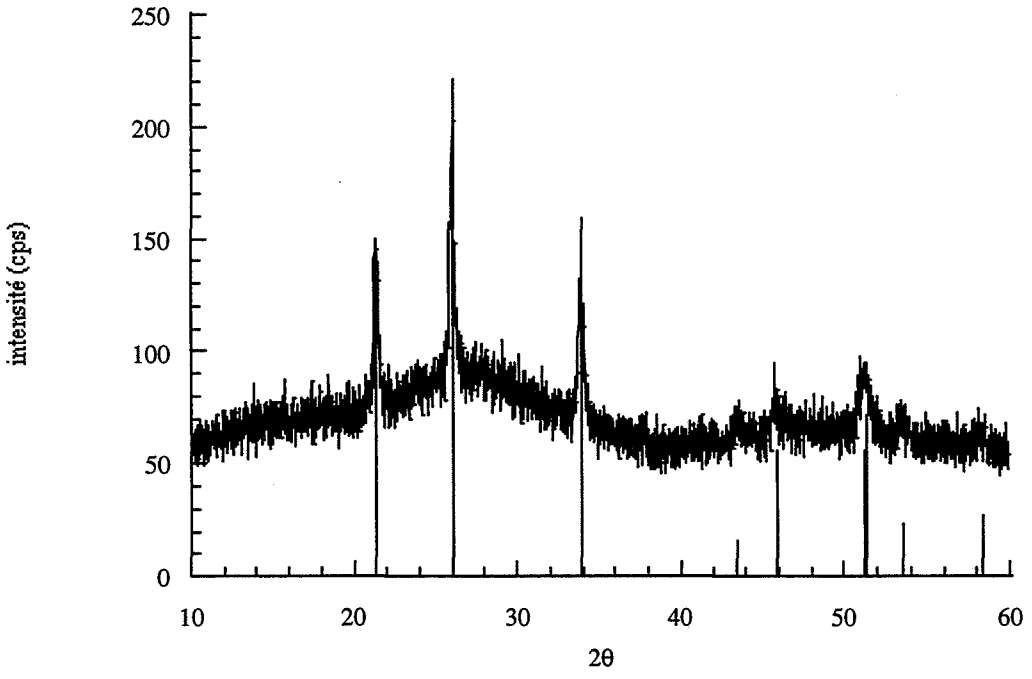


Figure I.4 : Diffractogramme des rayons X du solide B2.

2.2. Mesures de surface spécifique

Les surfaces spécifiques des solides ont été mesurées par la méthode BET, par adsorption d'azote, sur un appareil de type Micromériticcs ASAP 2000. Les valeurs obtenues sont de 15 m^2/g pour les solides A1 et A2, et de 20 m^2/g pour les solides B1 et B2, donc du même ordre de grandeur. Il est important de remarquer que la calcination ne modifie par la surface spécifique des solides initiaux.

La figure I.5 représente l'isotherme complète d'adsorption-déosprtion à la température de l'azote liquide pour le solide A1 ; l'hystéresis indique la présence de porosité dans le trioxyde d'uranium initial.

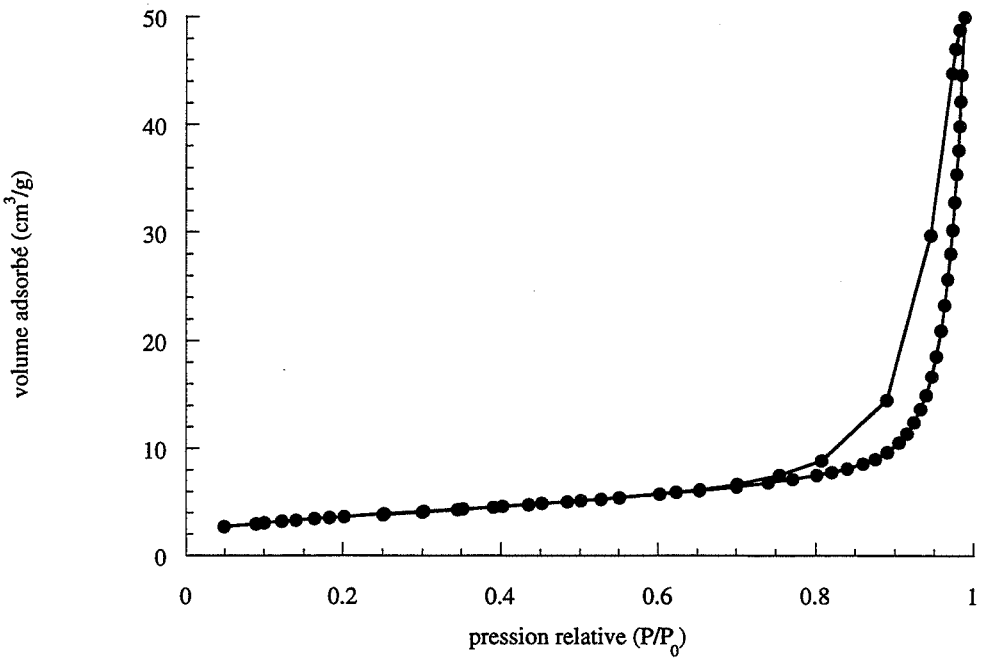


Figure I.5 : Isotherme d'adsorption-désorption à 77 K du solide A1.

A partir d'un modèle de grains sphériques non poreux, il est possible de calculer un ordre de grandeur de la taille moyenne des grains, correspondant à une telle surface, par la formule :

$$S = \frac{6}{\rho D}$$

où : S est la surface spécifique de la poudre,

ρ est la masse volumique du trioxyde d'uranium, d'environ 8 g/cm^3

D est le diamètre moyen des grains.

Le calcul donne une valeur du diamètre moyen des grains de 50 nm pour les solides A1 et A2, et de 40 nm pour les solides B1 et B2. Ces résultats sont en bon accord avec les observations faites à partir des diffractogrammes qui indiqueraient la présence possible de grains de petite taille.

2.3. Analyse thermogravimétrique et thermodésorption programmée

Les solides A1 et B1 ont été étudiés en analyse thermogravimétique sur une thermobalance de type SETARAM TAG 24 et en thermodésorption programmée, avec analyse des gaz émis par un spectromètre de masse de type BALZERS QME 112-2.

L'analyse thermogravimétrique permet de déterminer de manière précise les pertes de masse liées à l'évolution des solides au cours d'un traitement.

Les conditions expérimentales sont les suivantes : l'échantillon d'environ 20 mg est soumis à un fort balayage d'hélium (40 l/h) pendant 15 minutes pour purger l'installation. Puis, il est calciné sous balayage d'hélium, débit de 1 l/h, de 25°C à 800°C avec une vitesse de montée en température de 5°C/min. Au cours de la calcination est enregistrée la variation de la masse en fonction du temps.

L'analyse en thermodésorption programmée permet de connaître les départs gazeux provenant de l'évolution thermique d'un solide.

Les expériences ont été réalisées sur des échantillons de poudre d'environ 4 mg, placés sous vide et calcinés de la température ambiante à 850°C avec une vitesse de montée en température de 20°C/mn. Simultanément, les gaz émis sont analysés par un spectromètre

de masse. Les masses (m/e) 18, 30 et 32 pour l'eau, le monoxyde d'azote et le dioxygène respectivement ont été suivies. La confrontation des résultats d'analyse thermogravimétrique et de spectrométrie de masse permet d'attribuer les pertes de masse à des départs gazeux, pouvant provenir de la décomposition de groupements ioniques contenus dans le solide.

En ce qui concerne les solides obtenus après calcination, solides A2 et B2, seule une étude en thermodésorption programmée a été effectuée afin d'identifier les espèces qui ont été éliminées par la calcination.

2.3.1. Solide A1

La figure I.6 représente la courbe d'analyse thermogravimétrique obtenue avec la perte de masse et sa dérivée en fonction de la température pour le solide A1.

La courbe dérivée montre au moins trois transformations successives :

- de 100°C à 400°C : perte de masse continue,
- de 400°C à 500°C : perte de masse plus rapide avec changement de la pente,
- vers 525°C : transformation très rapide qui se traduit par un pic du signal dérivé.

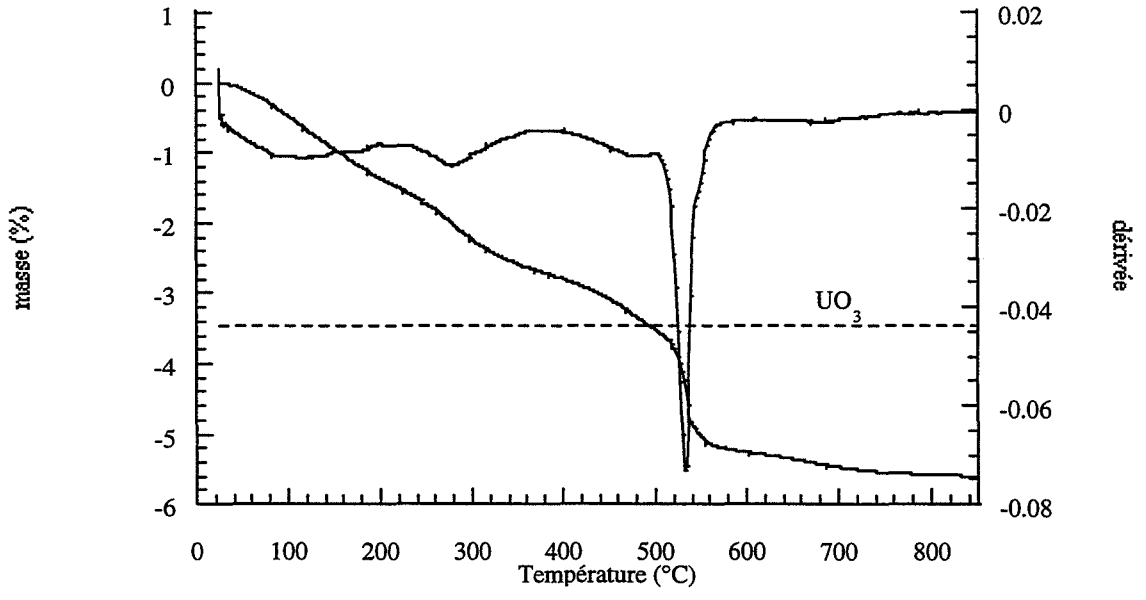


Figure I.6 : Courbe d'analyse thermogravimétrique du solide A1.

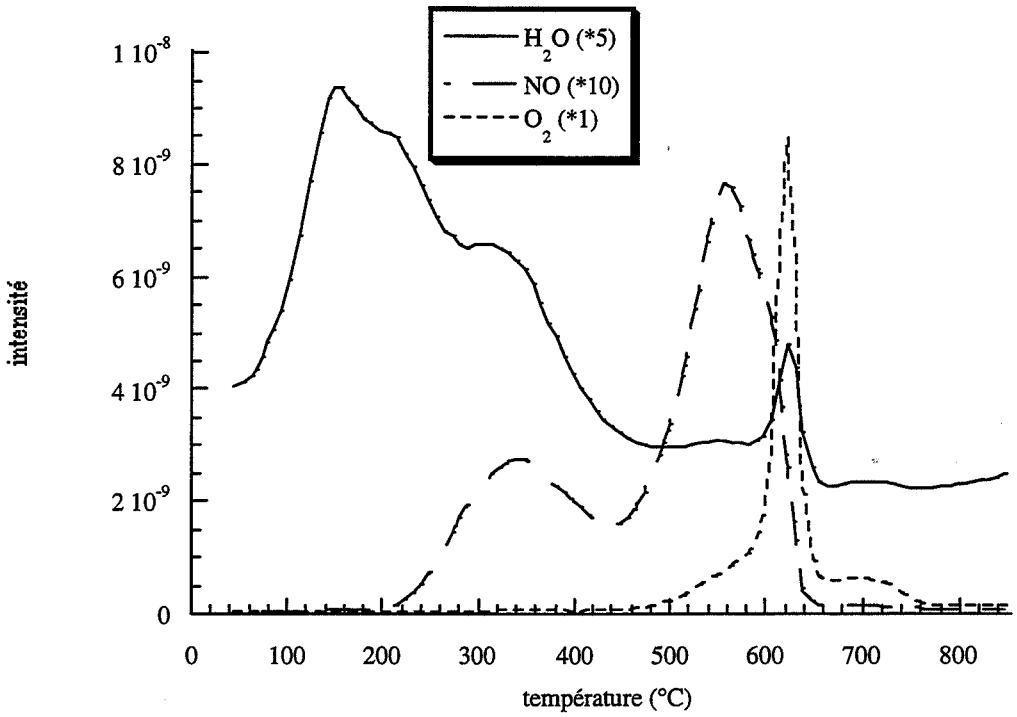


Figure I.7 : Thermodésorption programmée du solide A1. Départs d'eau, de monoxyde d'azote et de dioxygène.

Sur la figure I.6 a été représentée par une droite horizontale la perte de masse théorique qui conduirait au trioxyde d'uranium en supposant que le produit final est l'octooxyde de triuranium, U_3O_8. Le pic à 525°C correspond donc à la transformation du trioxyde d'uranium en octooxyde de triuranium.

L'analyse en thermodésorption programmée fournit les courbes de départs gazeux en fonction de la température qui sont représentées sur la figure I.7. Les variations des intensités des masses 18, 30 et 32 pour respectivement l'eau, le monoxyde d'azote et le dioxygène ont été tracées ; les coefficients multiplicatifs indiqués pour chaque masse permettent de déterminer leurs intensités relatives. Les conditions de calcination (atmosphère et montée en température) n'étant pas les mêmes que pour l'analyse thermogravimétrique, il est possible d'observer un décalage en température pour les pertes de masse et les départs gazeux analysés.

Toutefois, les observations suivantes peuvent être faites : entre 100°C et 400°C, se produisent plusieurs départs d'eau.

Les variations de la masse 30 montrent essentiellement deux départs de monoxyde d'azote : un départ entre 250°C et 400°C également accompagné d'un départ d'eau et un départ entre 500°C et 600°C.

L'oxyde d'azote est caractéristique de la décomposition des nitrates et les deux départs distincts de ce gaz indiquent la présence de deux sortes de nitrates.

Les nitrates se décomposant à haute température (550°C) sont vraisemblablement des nitrates en solution solide dans le trioxyde d'uranium.

Les nitrates se décomposant à une température plus faible proviendraient plutôt d'une autre phase de type nitrate d'uranyle hydraté. Cette phase se décompose en effet vers 300°C et sa décomposition se traduit par un départ d'eau et de monoxyde d'azote.

Un fort départ de dioxygène (masse 32) se produit vers 600°C ; ce départ correspond à la transformation du trioxyde d'uranium en octooxyde de triuranium, U_3O_8.

En reprenant la courbe d'analyse thermogravimétrique (figure I.6), on peut ainsi interpréter les pertes de masse :

- de 100°C à 400°C, départ d'eau et décomposition des nitrates du nitrate d'uranyle hydraté,
- de 400°C à 500°C, décomposition des nitrates en solution solide,
- à 525°C, départ de dioxygène correspondant à la réaction bilan :

$$3UO_3 = U_3O_8 + \frac{1}{2}O_2$$

La perte de masse totale est de 5,7 %. En supposant que le produit final est l'octooxyde de triuranium, U_3O_8, de masse molaire 842 g/mol, et en recalculant la masse molaire du solide initial, on déduit que le solide A1 contient des ions nitrate et de l'eau en proportion massique égale à 3,5 %. Ce résultat est cohérent avec les analyses de teneur en

nitrates qui ont permis d'estimer cette teneur à 1 %, donc inférieure à la proportion massique en ions nitrate et eau déduite de l'analyse thermogravimétrique.

2.3.2. Solide B1

La figure I.8 représente la courbe d'analyse thermogravimétrique obtenue par calcination du solide B1 de 25°C à 800°C, avec la perte de masse et sa dérivée, en fonction de la température. La figure I.9 représente les résultats de l'analyse du solide B1 par thermodésorption programmée.

Les variations des intensités des masses 18, 30 et 32 pour respectivement l'eau, le monoxyde d'azote et le dioxygène ont été tracées.

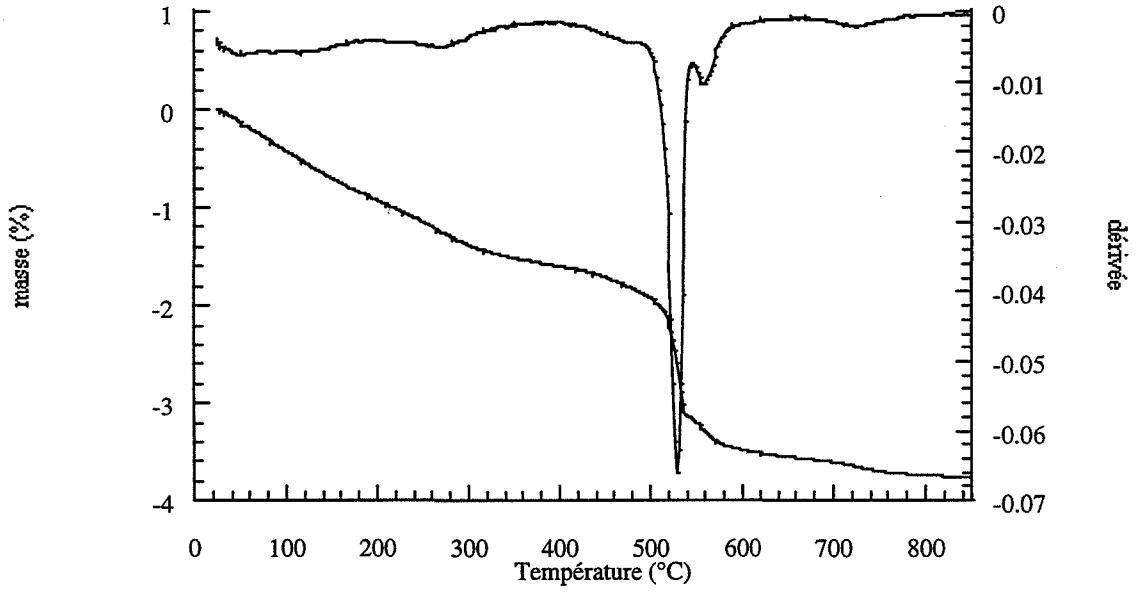


Figure I.8 : Courbe d'analyse thermogravimétrique du solide B1.

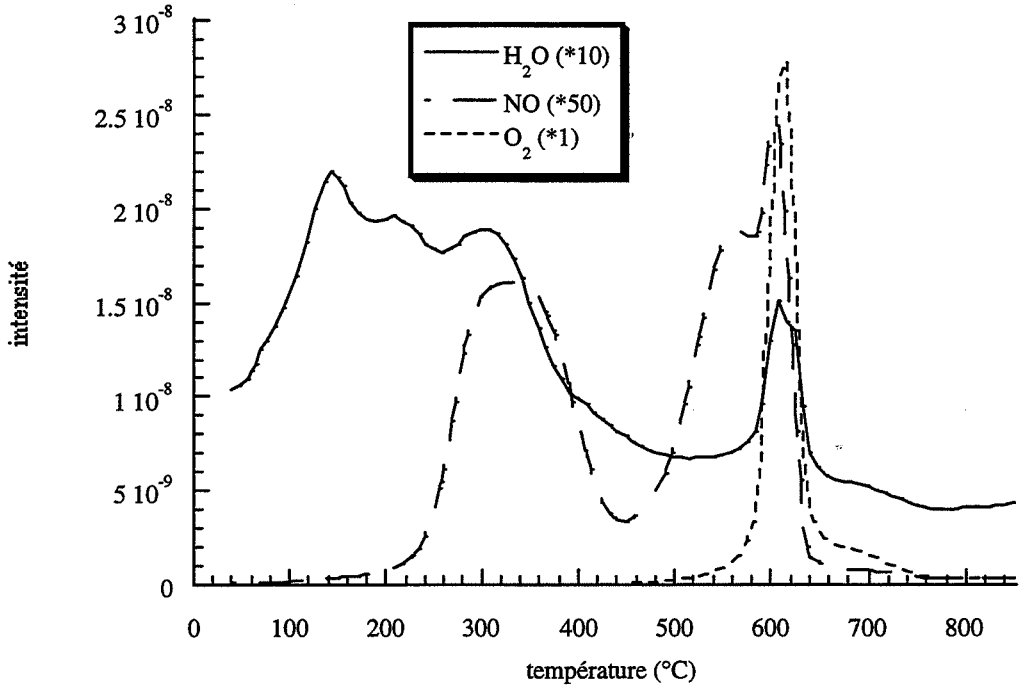


Figure I.9 : Thermodésorption programmée du solide B1. Départs d'eau, de monoxyde d'azote et de dioxygène en fonction de la température.

Concernant les départs de gaz et les pertes de masse, les mêmes remarques que pour le solide A1 peuvent être faites :

- de 100°C à 400°C, départ d'eau et décomposition des nitrates.
- de 400°C à 500°C, décomposition des nitrates
- à 525°C, départ de dioxygène correspondant à la réaction bilan :

$$3UO_3 = U_3O_8 + \frac{1}{2}O_2$$

Cependant, si la position des pics de départ de gaz et les pertes de masse se produisent aux mêmes températures que pour le produit précédent, les intensités relatives des départs gazeux et les pertes de masse sont différentes. En prenant pour référence la masse 32 en thermodésorption on remarque que l'intensité de la masse 18 correspondant à l'eau est de $1/10^e$ de la masse 32 pour le solide B1 contre $1/5^e$ pour le solide A1. L'intensité relative de la masse 30 est aussi plus faible : $1/50^e$ de la masse 32 pour le solide B1 par rapport à $1/10^e$

pour le solide A1. La perte de masse totale mesurée en analyse thermogravimétrique est de 3,7 %, plus faible que celle mesurée au cours de la calcination du solide A1. Le calcul de la proportion massique en eau et nitrates à partir de cette perte de masse donne une valeur de 1,9 %, ce qui explique les départs plus faibles d'eau et de monoxyde d'azote. Les analyses de teneur en nitrates permettaient également de prévoir une teneur en nitrates plus faible pour le solide B1. En conclusion, la différence entre les deux solides A1 et B1 provient essentiellement des différences en teneur en nitrates et eau.

2.3.3. Thermodésorption programmée des solides obtenus après calcination

2.3.3.1. Solide A2

La figure I.10 représente les variations relatives des intensités des masses 18, 30 et 32, correspondant respectivement aux départs d'eau, de monoxyde d'azote et de dioxygène en fonction de la température.

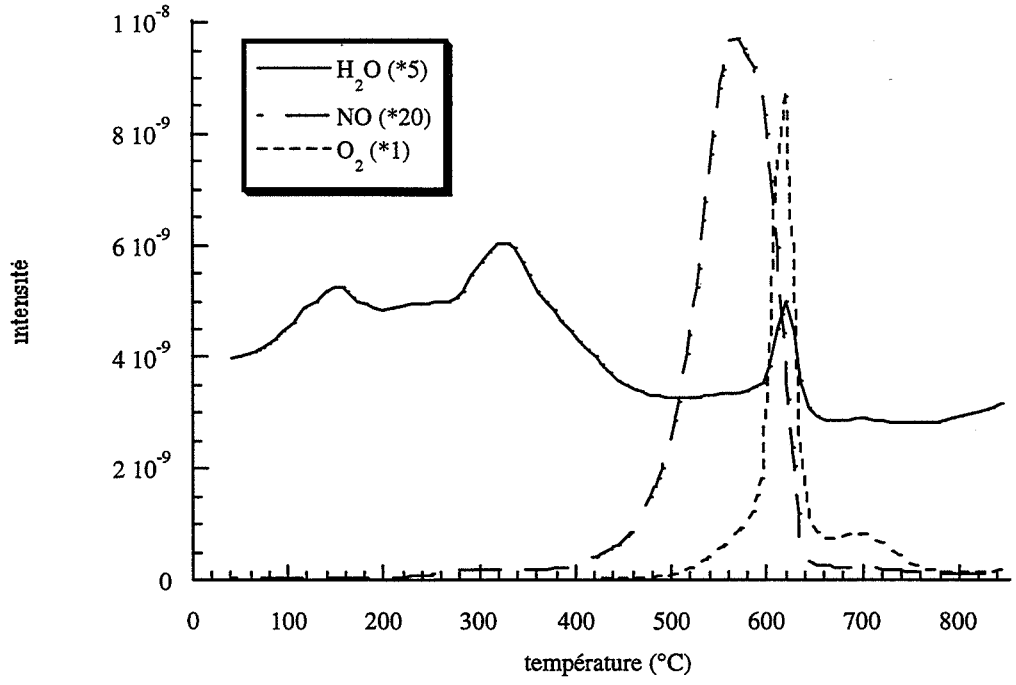


Figure I.10 : Thermodésorption programmée du solide A2. Départs d'eau, de monoxyde d'azote et de dioxygène en fonction de la température.

Comparativement aux mêmes gaz analysés au cours de la décomposition sous vide du solide avant calcination, solide A1 (figure I.6) on remarque une différence au niveau des départs d'eau et de monoxyde d'azote. La calcination a en effet permis d'éliminer une bonne partie de la phase nitrate d'uranyle hydraté présente dans le solide A1. Les départs d'eau analysés entre 100°C et 300°C sont plus faibles pour le solide A2, et le pic de départ de monoxyde d'azote entre 300°C et 400°C présent pour le solide A1 dû à la décomposition de cette phase, a été fortement atténué.

2.3.3.2. Solide B2

La figure I.11 représente les variations relatives des intensités des masses 18, 30 et 32, correspondant respectivement aux départs d'eau, de monoxyde d'azote et de dioxygène en fonction de la température.

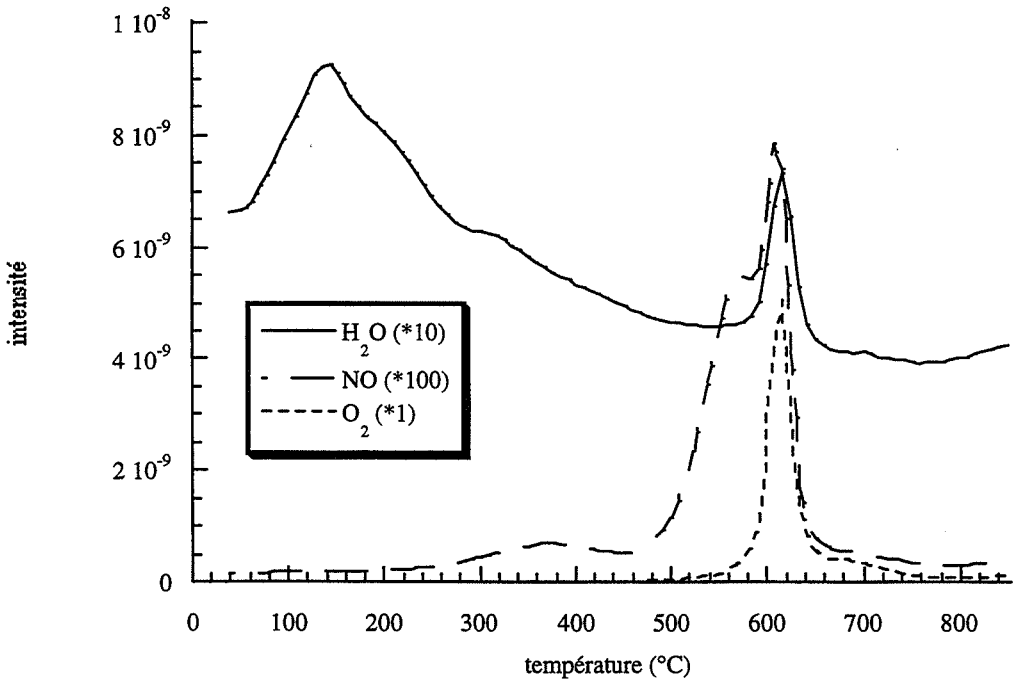


Figure I.11 : Thermodésorption programmée du solide B2. Départs d'eau, de monoxyde d'azote et de dioxygène en fonction de la température.

Les mêmes remarques peuvent être faites concernant la comparaison des solides B1 et B2. La comparaison des thermogrammes obtenus par analyse du solide B1 (figure I.9) à ceux du solide B2 (figure I.11), montre que la calcination a permis d'éliminer le nitrate d'uranyle hydraté. Les pics caractéristiques de la décomposition de cette phase : départs d'eau et de monoxyde d'azote vers 350°C, n'apparaissent plus sur le thermogramme du solide B2.

2.4. Conclusion

Nous pouvons résumer l'ensemble des résultats obtenus dans le tableau I.3, présenté ci-après.

Solides Etudiés	Teneur en nitrates (en fraction massique)	Phase identifiée	Surface spécifique	rayon moyen
Solide A1 : lot fourni en octobre 94	0,97 %	$UO_3\,\alpha$	15 m^2/g	50 nm
Solide A2 : obtenu par calcination du solide A1 à 350°C	0,40 %	$UO_3\,\alpha$	15 m^2/g	50 nm
Solide B1 : lot fourni en mai 95	0,26 %	$UO_3\,\alpha$	20 m^2/g	40 nm
Solide B2 : obtenu par calcination du solide B1 à 400°C	inférieure à 0,1 %	$UO_3\,\alpha$	20 m^2/g	40 nm

Tableau I.3 : Caractérisation des solides étudiés.

Les caractérisations effectuées sur les différents solides montrent que la différence existant entre eux est essentiellement une différence de teneur en nitrates et de la présence ou non de nitrate d'uranyle hydraté. De manière générale, cette phase est contenue de manière plus ou moins importante dans les solides A1 et B1, fournis directement par la société

COMURHEX. Après calcination, cette phase a été pratiquement éliminée, ce qui a été confirmé par l'étude en thermodésorption des solides A2 et B2.

L'analyse de phase par diffraction des rayons X a montré pour les quatre solides la présence de la phase UO_3 α. Les mesures de surfaces spécifiques ont permis de déterminer des surfaces du même ordre de grandeur pour l'ensemble des solides étudiés d'environ 15 m^2/g.

3. Principes de la modélisation de la cinétique d'une réaction

3.1. La transformation d'un solide en réaction avec une phase gazeuse

3.1.1. La germination et la croissance

La transformation d'une phase solide A en une autre phase solide B fait intervenir deux processus distincts : la germination de la nouvelle phase B et sa croissance aux dépens de la phase A.

La germination est la fabrication, aux dépens de la phase solide initiale, de petites étendues de la nouvelle phase issue de la réaction. Ces petites étendues sont appelées germes et ce phénomène se produit en général à la surface du solide initial.

La croissance est la progression d'une interface, soit l'interface entre les deux phases solides A et B, soit l'interface entre le solide B et la phase gazeuse. Cette progression entraîne la destruction du solide initial et le grossissement des germes de phase B formés.

Dans le cas général, on supposera que la germination se produit uniquement à la surface du grain. En ce qui concerne la croissance, la transformation de la phase solide A en B fait intervenir des étapes de type étapes interfaciales, et diffusion.

Deux types d'étapes d'interface peuvent être considérées : les étapes d'interface externe, c'est-à-dire situées à l'interface entre la phase B et la phase gazeuse, et les étapes d'interface interne, c'est-à-dire situées à l'interface entre les deux phases solides A et B. La

diffusion concerne le transport des espèces de l'interface interne vers l'interface externe ou dans l'autre sens, et également, le transport des espèces dans la phase gazeuse. La diffusion dans la phase gazeuse sera toujours négligée. Une ou plusieurs de ces réactions peuvent être limitantes. Dans ce qui suit, nous supposerons que la croissance de la phase B se déroule suivant un régime cinétique pur, c'est-à-dire qu'une seule étape est limitante, et nous nous placerons dans le cas où cette étape se déroule à une interface.

3.1.2. Expressions de vitesses

La germination et la croissance contribuent à la même réaction, qui est la transformation du solide A en solide B, et sont représentées par la même équation bilan. Cependant, ces deux processus mettent en jeu des surfaces réactionnelles distinctes et des mécanismes différents. Pour chacun d'eux, nous pouvons définir une vitesse spécifique surfacique, c'est-à-dire la vitesse de la réaction chimique par unité de temps et de surface concernée.

La figure I.12 représente un grain en cours de transformation, et permet de mettre en évidence les surfaces intervenant pour la germination et la croissance.

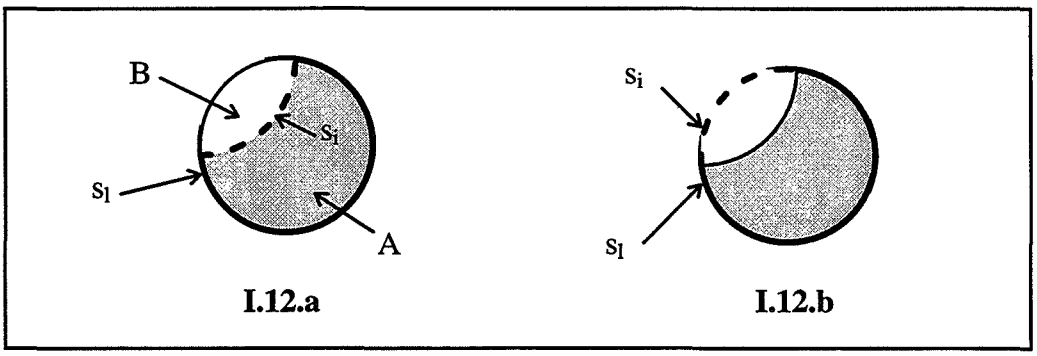


Figure I.12 : Grains en cours de transformation. Réaction d'interface interne (a) ou externe (b) limitante.

La surface notée s_i, est la surface de l'interface où a lieu la réaction limitante. Il peut s'agir de l'aire de l'interface interne (figure I.12.a) ou de l'interface externe (figure I.12.b).

La surface notée s_I, surface externe de la partie du grain non transformée, est la surface libre, c'est-à-dire la surface disponible pour la formation ultérieure de germes de la phase B.

Pour un ensemble de grains, il faut définir les grandeurs S_I et S_L qui correspondent à la somme des surfaces s_i et s_I respectivement à un instant donné de la transformation.

Nous pouvons alors définir les vitesses spécifiques surfaciques de croissance et de germination de la réaction, notées respectivement v et v_g, qui s'expriment en $mol.s^{-1}.m^{-2}$. Ces deux vitesses peuvent être définies à l'aide de la vitesse globale de la transformation et des surfaces S_I et S_L. En effet, l'avancement de la réaction noté ξ, exprimé en mole, provient de la contribution de la quantité de nouvelle phase B formée par le processus de germination et par le processus de croissance. En terme de vitesse, ce phénomène se traduit par :

$$\left(\frac{d\xi}{dt}\right)=\left(\frac{d\xi}{dt}\right)_g+\left(\frac{d\xi}{dt}\right)_c \qquad [I.2]$$

où : $\left(\frac{d\xi}{dt}\right)_g$ est la contribution à la vitesse due à la germination,

$\left(\frac{d\xi}{dt}\right)_c$ est la contribution à la vitesse due à la croissance,

$\left(\frac{d\xi}{dt}\right)$ est la vitesse globale de la réaction, (exprimée en $mol.s^{-1}$) appelée vitesse absolue.

Les vitesses spécifiques surfaciques v et v_g sont définies par :

$$v=\frac{1}{S_I}\left(\frac{d\xi}{dt}\right)_c \qquad [I.3]$$

et :

$$v_g = \frac{1}{S_L}\left(\frac{d\xi}{dt}\right)_g \qquad [I.4]$$

Une autre grandeur peut être introduite pour définir la germination. Il s'agit de la vitesse numérique de germination ou fréquence spécifique de germination notée γ qui s'exprime en nombre de germes formés par unité de temps et de surface. Si on désigne par n_c le nombre de molécules contenues dans un germe, par N la constante d'Avogadro, γ s'exprime à partir de v_g par la relation :

$$\gamma = \frac{N}{n_c} v_g \qquad [I.5]$$

En toute rigueur, la vitesse absolue de la réaction est donnée par la relation [I.2] qui peut aussi s'écrire :

$$\frac{d\xi}{dt} = vS_I + v_g S_L \qquad [I.6]$$

En fait, la germination produit des germes de très petites dimensions. En terme de vitesse absolue (quantité de matière de solide B produite), la contribution de la germination peut être négligée et l'expression [I.6] peut être simplifiée :

$$\frac{d\xi}{dt} = vS_I \qquad [I.7]$$

Cette approximation ne signifie pas que l'on néglige la germination car la valeur de la surface interfaciale S_I à chaque instant dépend des germinations antérieures.

Dans l'hypothèse d'un processus de croissance limité par une réaction d'interface, on remarque que la vitesse spécifique surfacique est indépendante du temps. Ceci ne serait pas vrai si la croissance était limitée par une étape de diffusion. Nous conviendrons d'appeler réactivité de croissance la vitesse spécifique surfacique de croissance et de la noter Φ [37]. La vitesse absolue varie alors comme le produit de Φ par une fonction d'espace E dépendant du temps :

$$\frac{d\xi}{dt} = n_A(0)\,\Phi\,E \qquad [I.8]$$

où $n_A(0)$ est le nombre de mole de A initial.

Dans le cas d'une diffusion limitante, la fonction d'espace comprend aussi un terme qui provient du flux de diffusion [37].

On peut également définir la réactance $\Re$ comme la dérivée du degré d'avancement par rapport au temps. Le degré d'avancement, noté α, est en effet défini par :

$$\alpha = \frac{1}{n_A(0)}\xi \qquad [I.9]$$

D'après l'équation [I.8], la réactance $\Re$ est alors égale à :

$$\Re = \Phi\,E \qquad [I.10]$$

$\Re$ s'exprime en s^{-1}.

3.1.3. Les différents modes de transformation

Les processus de germination et de croissance étant de nature différente, les vitesses spécifiques surfaciques de chacun d'eux ne suivent pas forcément les mêmes lois de variations avec les paramètres intensifs, pressions partielles de gaz et température. L'ensemble de la transformation résulte de la combinaison de ces deux phénomènes ; nous distinguons différents modes de transformation en fonction du temps qui sépare deux germinations comparé au temps mis pour consommer un grain par croissance.

Le temps mis pour consommer complètement un grain, noté t_l, est de l'ordre de :

$$\frac{r_0}{V_{m_A}\Phi} \qquad [I.11]$$

où r_0 est le rayon initial d'un grain (en m), supposé sphérique, et Vm_A le volume molaire de la phase solide initiale A (en m^3/mol).

Le temps séparant deux germinations successives pour un grain, à l'instant initial, est de l'ordre de :

$$\frac{1}{4\pi r_0^2 \gamma} \qquad [I.12]$$

Si le temps entre deux germinations est suffisamment long pour permettre à un grain d'être consommé complètement, on dira que l'on a un cas limite de croissance instantanée.

Ce cas correspond à :

$$\frac{1}{4\pi r_0^2 \gamma} >> \frac{r_0}{V_{m_A}\Phi} \qquad [I.13]$$

Introduisons le paramètre A défini par :

$$A = \frac{4\pi r_0^3 \gamma}{V_{m_A}\Phi} \qquad [I.14]$$

Le cas limite de croissance instantanée correspond à :

$$A << 1 \qquad [I.15]$$

Si le temps entre deux germinations est très petit devant le temps mis pour consommer complètement un grain, on dira que l'on a un cas limite de germination instantanée.

Ce cas correspond à :

$$\frac{1}{4\pi r_0^2 \gamma} << \frac{r_0}{V_{m_A} \Phi} \qquad [I.16]$$

ou également à :

$$A >> 1 \qquad [I.17]$$

Dans le cas où ces deux temps sont du même ordre de grandeur, nous sommes en présence d'un cas complexe de germination-croissance, où les deux phénomènes se produisent simultanément tout au long (ou au moins pendant un long moment) de la transformation. Ce cas correspond à :

$$\frac{1}{4\pi r_0^2 \gamma} \cong \frac{r_0}{V_{m_A} \Phi} \qquad [I.18]$$

ou à :

$$A \cong 1 \qquad [I.19]$$

Représentons un ensemble de grains en cours de réaction, en fonction du mode de transformation.

☛ **Cas limite de croissance instantanée :**

Dans ce cas, dès qu'un germe est formé, le grain est immédiatement transformé dans son ensemble. La figure I.13 représente un schéma possible de l'état de la poudre à un instant quelconque.

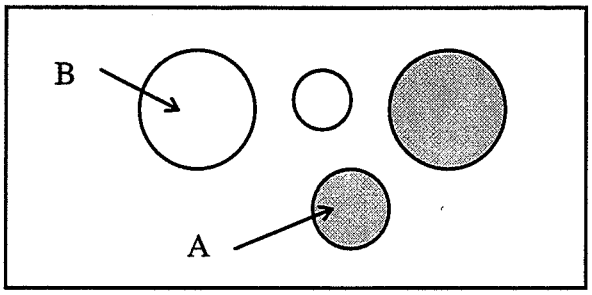


Figure I.13 : Ensemble de grains en cours de transformation selon un processus de croissance instantanée.

Il n'existe que des grains complètement transformés (grains sur lesquels est apparu un germe de solide B et qui ont été instantanément transformés par la croissance de ce germe), et des grains non attaqués.

☛ **Cas limite de germination instantanée :**

Dans ce cas, tous les grains de la poudre sont instantanément recouverts de germes sur l'ensemble de leur surface. La figure I.14 représente un schéma possible de l'état de la poudre en cours de transformation, à un instant quelconque.

Aucun grain ne présente de surface libre pour la formation de nouveaux germes. Les grains de plus petite taille sont complètement transformés ; les grains plus gros sont recouverts d'une couche de la nouvelle phase.

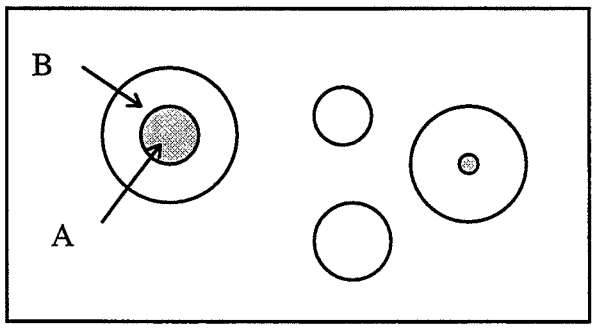


Figure I.14 : Ensemble de grains en cours de transformation selon un processus de germination instantanée.

Lorsque la transformation se déroule selon un processus de germination-croissance, il est possible de distinguer deux cas.

➘ ***Processus de germination-croissance isotrope :***

Dans ce cas, à l'instant initial, des germes vont apparaître sur certains grains du solide A, puis grossir avec la même vitesse dans toutes les directions, pendant que d'autres germes vont apparaître sur les surfaces libres des grains.

La figure I.15 illustre un état possible d'un ensemble de grains en cours de transformation à un instant quelconque.

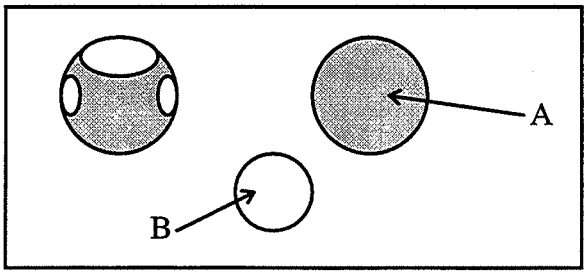


Figure I.15 : Ensemble de grains en cours de transformation selon un processus de germination-croissance isotrope.

Nous voyons qu'il est possible de rencontrer simultanément des grains non attaqués, des grains complètement transformés et des grains en cours de transformation. Ce cas correspond à une généralisation du modèle de Mampel qui a été appliqué récemment à la décomposition du carbonate de calcium [38].

Dans tous les cas précédents, nous avons supposé que la croissance se faisait avec une vitesse isotrope c'est-à-dire identique dans les trois directions. Un cas particulier que l'on peut considérer comme intermédiaire entre les cas limites et le cas de germination-croissance isotrope, est le cas où la réactivité de croissance est anisotrope, c'est-à-dire très rapide dans les directions tangentes à l'interface par rapport à celle de la direction radiale. Ce cas est appelé germination-croissance anisotrope.

➘ ***Processus de germination-croissance anisotrope :***

Dans ce cas, dès qu'un germe est formé sur un grain, celui-ci est instantanément recouvert d'une couche de la nouvelle phase car la croissance tangentielle est instantanée. La figure I.16 représente un ensemble de grains en cours de transformation à un instant quelconque.

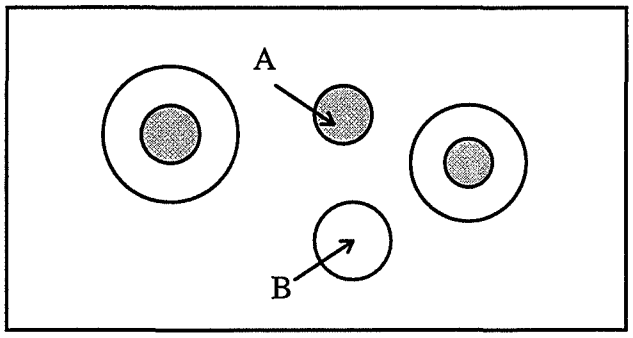


Figure I.16 : Ensemble de grains en cours de transformation selon un processus de germination-croissance anisotrope.

Nous pouvons trouver des grains non attaqués, des grains complètement transformés, qui sur lesquels les germes sont apparus plus tôt, et des grains présentant une couche de la nouvelle phase, en cours de croissance.

3.1.4. Sens de développement de la nouvelle phase

La transformation du solide A en B se fait aux dépens de la phase A, et par progression d'une interface. Deux possibilités peuvent être rencontrées concernant cette progression.

La progression de l'interface A/B peut se faire vers l'intérieur du grain, c'est ce que l'on appelle la croissance à développement interne (figure I.17a). Mais, la progression peut être celle de l'interface B/gaz et donc se faire vers l'extérieur du grain ce qui correspond à un cas de développement externe (figure I.17b).

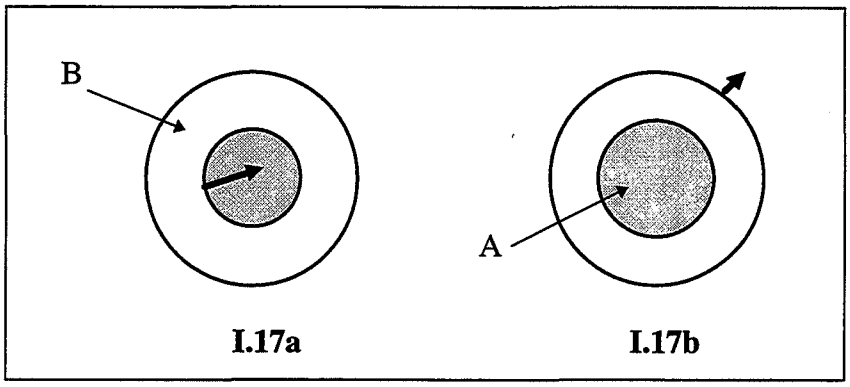


Figure I.17 : Transformation d'un solide dans le cas d'un développement interne (a) ou externe (b) de la nouvelle phase.

3.2. Construction des lois d'évolutions du système

Tout d'abord, il convient de s'assurer que le système est bien le siège d'une seule réaction chimique dont le bilan est connu. En cas de doute, il est possible de vérifier par l'expérience que la réaction est unique [37].

Modéliser une transformation, c'est construire une description physique qui permettra de rendre compte des variations expérimentales de l'avancement et de la vitesse en fonction des différentes variables qui sont le temps et les contraintes physico-chimiques expérimentales température et pressions partielles des gaz.

Une hypothèse importante de la modélisation est que la réactivité de croissance et la fréquence spécifique de germination ne dépendent que des paramètres intensifs, pressions partielles des gaz et température. La construction complète du modèle implique donc trois modélisations élémentaires :

- déterminer la loi donnant les variations de la fréquence de germination en fonction des variables physico-chimiques,

- déterminer la loi donnant les variations de la réactivité de croissance en fonction des variables physico-chimiques,

- exprimer la vitesse absolue en fonction du temps c'est-à-dire trouver la fonction d'espace adaptée à la réaction étudiée.

Les réponses aux deux premières questions sont obtenues par des modélisations physico-chimiques mettant en jeu des étapes réactionnelles élémentaires (adsorption, désorption, diffusion ...) de chacun des deux processus en y faisant intervenir des espèces intermédiaires, en général des éléments de structure du solide.

La réponse à la troisième question relève de la modélisation géométrique mettant en évidence les variations des surfaces réactionnelles S_I et S_L en fonction du temps.

En fonction du mode de la transformation, cas limite ou cas complexe, du sens de développement de la nouvelle phase et de l'étape limitant la croissance, les courbes cinétiques et les courbes de vitesse obtenues seront d'allures différentes.

3.2.1. Construction de la loi cinétique de la transformation isotherme isobare

Dans le cas de la transformation d'un solide non poreux, la forme des courbes cinétiques et des courbes de vitesse permet de distinguer deux familles de courbes expérimentales, caractéristiques du mode de la transformation :

- le cas où la transformation se déroule en cas limite, ce qui signifie qu'un des deux processus, germination ou croissance, peut être considéré comme instantané,

- le cas où interviennent à la fois les vitesses de germination et de croissance.

3.2.1.1. Cas limites

3.2.1.1.1. Croissance instantanée

Dans le cas d'une croissance instantanée, la poudre n'est constituée que de grains non attaqués et de grains complètement transformés (figure I.13).

La vitesse absolue de la transformation est proportionnelle à la surface totale des grains non attaqués. La fréquence de germination étant constante, égale à γ, la vitesse absolue

est proportionnelle au nombre de germes formés entre les instants t et t + dt, qui vaut $\gamma S_L(t)$. Or, la surface $S_L(t)$ est une fonction décroissante, qui est égale initialement à la surface totale de la poudre et vaut zéro en fin de réaction, lorsque tous les grains sont transformés.

Les courbes de variations de la vitesse en fonction du temps ou du degré d'avancement seront donc constamment décroissantes pour une transformation suivant un processus de croissance instantanée.

3.2.1.1.2. Germination instantanée

Si la germination est instantanée, tous les grains seront recouverts d'une couche de la nouvelle phase (figure I.14). Si on appelle τ l'instant de la naissance d'un germe, pour tous les germes, leur instant de naissance correspond à l'instant $\tau = 0$. La vitesse absolue de la transformation $d\xi/dt$ est donc égale au produit de la réactivité de croissance par l'aire de l'interface où a lieu la réaction limitante :

$$\frac{d\xi}{dt} = \Phi S_I(t,0) \qquad [I.20]$$

En fait, la surface S_I ne peut que croître ou décroître ou rester constante en fonction du temps, ce qui conduit à une vitesse absolue soit constamment croissante, soit constamment décroissante, soit constante.

Dans ce cas encore, la courbe de vitesse est monotone et la courbe cinétique ne présente pas de point d'inflexion. La nature de la réaction limitante est très importante pour la détermination de la courbe cinétique obtenue.

En effet, comparons les lois de variations de la réactance en fonction du degré d'avancement obtenues dans le cas d'une germination instantanée, avec développement interne de la phase B formée, limité par une réaction d'interface soit interne, soit externe. La poudre est supposée constituée de grains sphériques de rayon initial r_0.

Dans le cas d'une réaction limitante située à l'interface interne, modèle connu sous le nom de « cœur rétrécissant » [39], la réactance $\Re$ peut s'exprimer en fonction du degré d'avancement α suivant :

$$\Re = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{3V_{m_A}\Phi}{r_0}(1-\alpha)^{2/3} \qquad [I.21]$$

Définissons maintenant la vitesse réduite par rapport au degré d'avancement 0,5, notée $\omega_{0,5}$. Cette vitesse réduite est obtenue en divisant la réactance $\Re$ par sa valeur prise pour le degré d'avancement α égal à 0,5 soit :

$$\omega_{0,5}(\alpha) = \frac{\dfrac{d\alpha}{dt}}{\left(\dfrac{d\alpha}{dt}\right)_{0,5}} \qquad [I.22]$$

On peut remarquer que la vitesse absolue $d\xi/dt$, la réactance $\Re$ et la vitesse réduite sont d'après leurs définitions [I.10], [I.22], à tout instant proportionnelles et suivent en conséquence des variations en fonction du temps et du degré d'avancement de la réaction du même type.

Dans le cas du « cœur rétrécissant », l'expression de la vitesse réduite en fonction du degré d'avancement est donnée par :

$$\omega_{0,5}(\alpha) = 2^{2/3}(1-\alpha)^{2/3} \qquad [I.23]$$

La figure I.18 représente l'allure des variations de la vitesse réduite en fonction du degré d'avancement obtenues pour une transformation se déroulant selon un processus de germination instantanée, avec développement interne de la nouvelle phase limité par une réaction d'interface interne. Comme le prévoit la loi de vitesse trouvée [I.23], une telle transformation conduit à une vitesse constamment décroissante, ce qui est prévisible car la surface de l'interface interne ne fait que décroître au cours de la réaction.

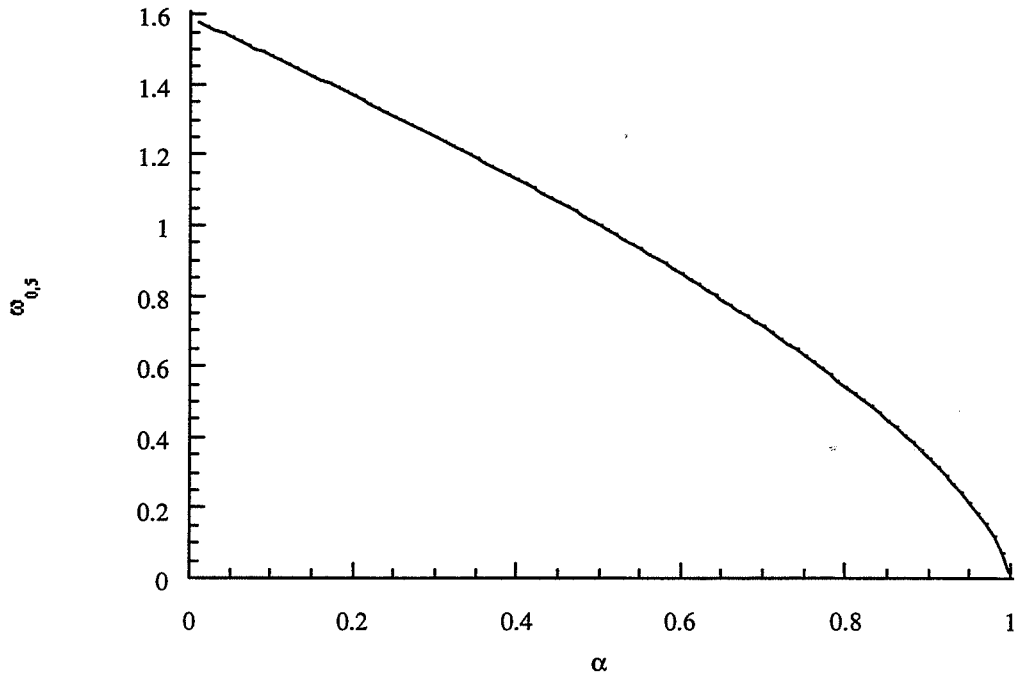


Figure I.18 : Courbe de vitesse obtenue pour un modèle de germination instantanée, développement interne limité par une réaction d'interface interne.

Dans le cas d'une réaction limitante située à l'interface externe (cf. Annexe I), la réactance de la transformation $\Re$ peut s'exprimer en fonction du degré d'avancement α suivant :

$$\Re = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{3V_{m_A}\Phi}{r_0}(1+(Z-1)\alpha)^{2/3} \qquad [I.24]$$

La valeur Z est le coefficient d'expansion volumique. Il s'agit du rapport des volumes molaires des phases finale et initiale.

$$Z = \frac{V_{m_B}}{V_{m_A}} \qquad [I.25]$$

où Vm_B est le volume molaire de la phase solide B produite par la réaction (en $m^3.mol^{-1}$).

Dans ce cas, l'expression de la vitesse réduite en fonction du degré d'avancement est :

$$\omega_{0,5}(\alpha) = \left[\frac{2(1+(Z-1)\alpha)}{Z+1}\right]^{2/3} \qquad [I.26]$$

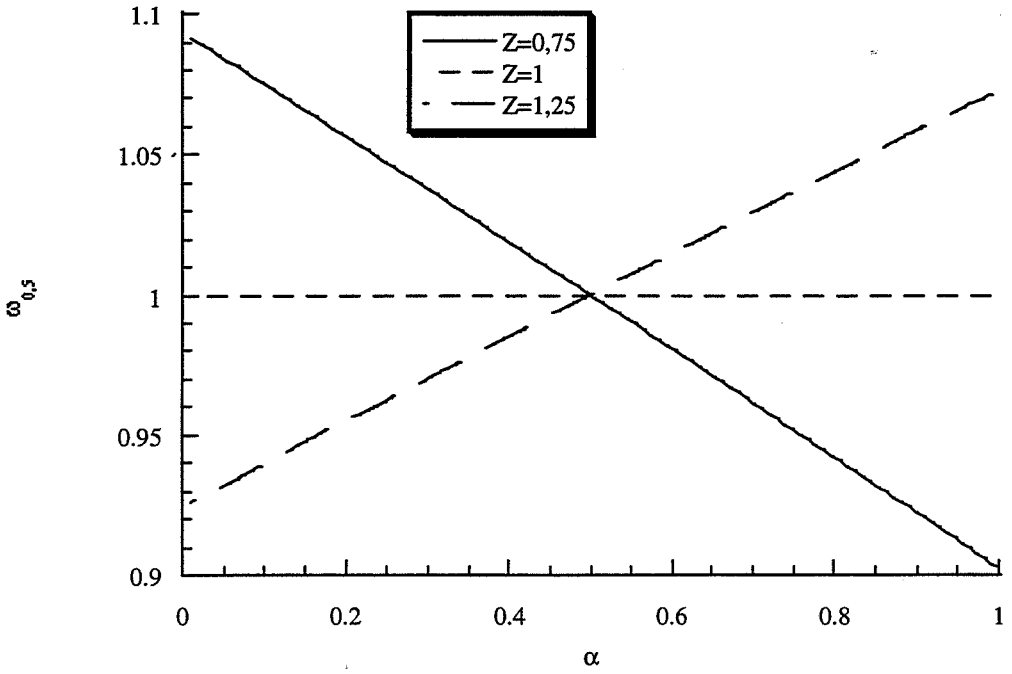


Figure I.19 : Courbes de vitesse obtenues pour un modèle de germination instantanée développement interne limité par une réaction d'interface externe, pour différentes valeurs de Z.

Sur la figure I.19 ont été représentées les variations de la vitesse réduite en fonction du degré d'avancement pour différentes valeurs de Z. Nous voyons que les courbes de vitesse peuvent soit croître si Z est supérieur à 1, soit décroître si Z est inférieur à 1, soit rester constantes pour la valeur particulière de Z égale à 1. Ces évolutions de la vitesse réduite en fonction de Z sont logiques compte tenu de l'évolution de la géométrie d'un grain. La réaction limitante étant une réaction d'interface externe, l'aire interfaciale caractéristique pour la réaction sera l'aire de l'interface externe c'est-à-dire la surface des grains. Une valeur de Z supérieure à 1 indique que la transformation d'un grain de solide A en B va s'accompagner d'une augmentation du volume et de la surface du grain et va conduire à une vitesse absolue

croissante, la vitesse absolue étant égale au produit de la réactivité de croissance par l'aire de la surface externe.

Dans le cas où Z est inférieur à 1, la transformation du solide A en solide B s'accompagne d'une diminution du volume des grains, et par conséquent de la surface des grains. La vitesse absolue va donc décroître.

Le cas particulier où Z est égal à 1 correspond à un volume des grains constant au cours de la transformation, donc une surface externe constante et par suite une vitesse absolue constante.

En conclusion, une transformation se déroulant en cas limite, qu'il s'agisse d'un cas de germination instantanée ou de croissance instantanée, conduit nécessairement à des courbes cinétiques sans point d'inflexion et des courbes de vitesse monotones. Nous avons vu que dans le cas d'une croissance instantanée, la vitesse absolue est toujours décroissante car la surface disponible pour la formation de nouveaux germes ne fait que décroître.

Dans le cas d'une germination instantanée, les courbes de vitesse peuvent être soit croissantes, soit décroissantes, soit indépendantes de l'avancement donc du temps.

3.2.1.2. Cas complexe

☛ **Germination-croissance :**

Dans le cas d'une transformation se déroulant suivant un cas complexe, c'est-à-dire avec une compétition des processus de germination et de croissance, la loi globale de la transformation doit intégrer les deux processus, aussi bien du point de vue de leurs vitesses spécifiques surfaciques que des zones réactionnelles intervenant pour chacun d'eux. Rappelons que nous avons choisi pour la croissance une étape limitante d'interface.

Nous choisirons de suivre l'évolution de la transformation par l'évolution du volume V_B du solide B issu de la réaction, son volume molaire étant Vm_B. Considérons un germe j de solide B né à un instant τ sur un grain.

Désignons par $s_p(t,\tau)$ l'aire à l'instant t de la surface liée à l'étape limitant la croissance du germe né à l'instant τ et par Φ la réactivité de croissance. La variation de volume due à la croissance du germe j est donnée par :

$$\frac{dV_j}{dt} = V_{m_B} \Phi s_p(t,\tau) \qquad [I.27]$$

Le volume développé à l'instant t par ce germe sera :

$$V_j = V_{m_B} \int_\tau^t \Phi s_p(t,\tau).dt \qquad [I.28]$$

Or, entre les instants τ et $\tau+d\tau$, il se forme non pas un germe mais dN_τ germes sur la surface libre de germination notée $S_L(\tau)$ à l'instant τ, et pour l'ensemble de la poudre. Il en résulte :

$$dN_\tau = \gamma S_L(\tau)\, d\tau \qquad [I.29]$$

Le volume de solide B à l'instant t, issu de tous les germes nés entre les instants τ et $\tau+d\tau$ est donc :

$$V_\tau = \gamma S_L(\tau) \int_\tau^t \Phi V_{m_B}\, s_p(t,\tau).dt \qquad [I.30]$$

Pour obtenir le volume total de solide B à l'instant t, formé par la croissance de tous les germes nés entre 0 et t, il suffit d'intégrer l'expression précédente sur tous les âges de naissance de germes, soit :

$$V_B = \int_o^t \left[\gamma S_L(\tau) \int_\tau^t \Phi V_{m_B} \, s_p(t,\tau) \right] d\tau \qquad [I.31]$$

Pour recalculer l'avancement de la réaction, il faut diviser le volume de solide B par son volume molaire Vm_B. On obtient après simplification, pour une transformation isotherme, isobare :

$$\xi = \gamma \Phi \int_o^t \left[S_L(\tau) \int_\tau^t s_p(t,\tau) \right] d\tau \qquad [I.32]$$

Par dérivation sous le signe somme, on obtient l'expression de la vitesse absolue qui après simplification peut s'écrire :

$$\frac{d\xi}{dt} = \gamma \Phi \int_o^t S_L(\tau) \, s_p(t,\tau) \, d\tau \qquad [I.33]$$

Dans ce cas, la vitesse peut également s'écrire comme le produit de la réactivité de croissance par l'aire de la surface liée à la réaction limitante. Si on note S_I cette surface totale, on a en effet :

$$S_I(t) = \gamma \int_o^t S_L(\tau) \, s_p(t,\tau) \, d\tau \qquad [I.34]$$

et :

$$\frac{d\xi}{dt} = \Phi S_I(t) \qquad [I.35]$$

Dans la littérature, des modèles ont été développés pour décrire la transformation d'un solide selon un processus de germination-croissance.

Le modèle de Mampel [40], décrivant la transformation d'un solide selon un processus de germination-croissance isotrope, est certainement un des plus connus. Ce modèle conduit à des courbes cinétiques de forme sigmoïde et à des courbes de vitesse présentant un

maximum (figure I.20). Ce modèle fait intervenir un paramètre noté A, défini par la relation [I.14] :

$$A = \frac{4\pi r_0^3 \gamma}{V_{m_A} \Phi} \qquad [I.14]$$

La position du maximum de courbes de vitesse varie en fonction de la valeur de A.

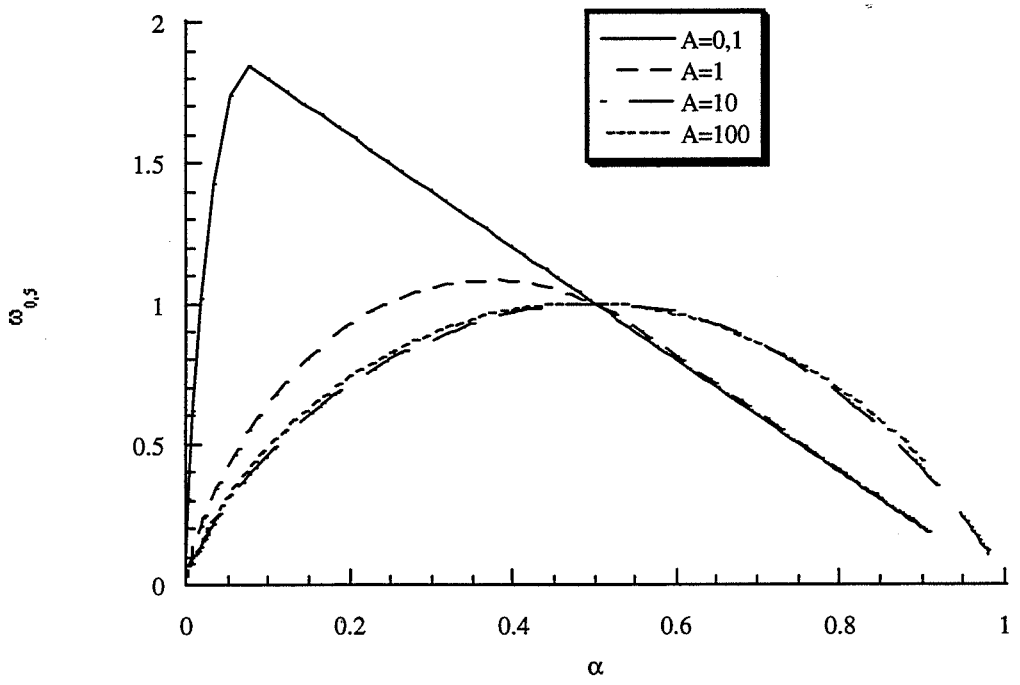


Figure I.20 : Courbes de vitesse dans le cas du modèle de Mampel calculé pour différentes valeurs du paramètre A.

Le modèle de Mampel a été appliqué à la décomposition de l'hydroxycarbonate de cérium en oxyde de cérium [41].

Le modèle de Mampel suppose que tous les grains ont le même comportement au cours de la transformation. Ce modèle a été généralisé au cas où les grains peuvent avoir des comportements différents, le modèle résultant, appelé « Mampel généralisé » a été appliqué pour interpréter la transformation du carbonate de calcium en oxyde de calcium [38]. Jacobs et Tompkins [42] ont développé des modèles décrivant la transformation d'un solide selon un processus de germination-croissance, mais leur interprétation ne tient pas compte de la surface

disponible pour la formation de nouveau germes, pour calculer le nombre de germes formés en fonction du temps. Un modèle dit de germination-croissance anisotrope a également été développé et appliqué à la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté en sulfate de lithium anhydre [43].

Dans le cas étudié [43], le développement de la phase solide formée se fait vers l'intérieur du grain et l'étape limitante est une étape d'interface externe. Les variations de la vitesse réduite en fonction du degré d'avancement obtenues par un tel modèle sont représentées sur la figure I.21, dans le cas de la transformation de grains sphériques.

Les courbes présentent un maximum, dont la position évolue en fonction du même paramètre A défini par la relation [I.14].

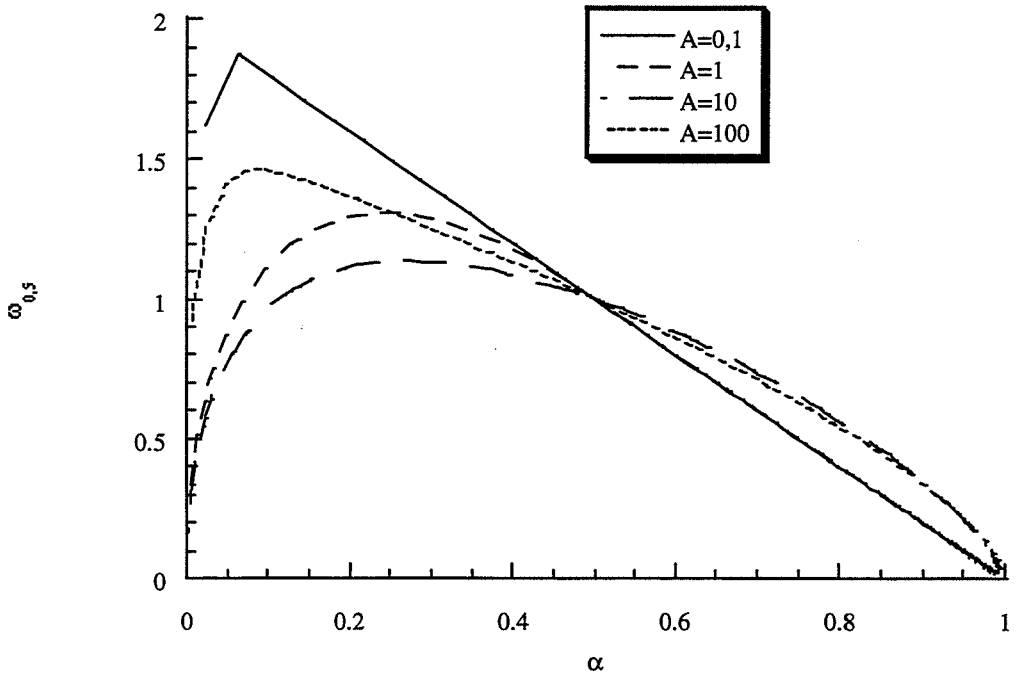


Figure I.21 : Courbes de vitesse dans le cas du modèle de germination-croissance anisotrope avec développement interne limité par une réaction d'interface interne, pour des grains sphériques, calculé pour différentes valeurs du paramètre A.

3.2.2. Le choix du modèle géométrique

L'étude générale précédente de l'allure des courbes cinétiques et des courbes de vitesse montre une chose essentielle : une transformation se déroulant en cas limite, c'est-à-dire au cours de laquelle la croissance ou la germination peut être considérée comme instantanée, conduit à des courbes cinétiques sans point d'inflexion, ou de manière équivalente, à des courbes de vitesse absolue en fonction du degré d'avancement monotones. Dans la plupart des cas, une transformation caractérisée par des courbes de vitesse présentant un maximum relève d'un processus de germination-croissance. Il sera dans ce cas nécessaire de déterminer Φ, la réactivité de croissance et γ, la fréquence spécifique de germination, et leurs lois de variations en fonction des paramètres physico-chimiques, température et pressions partielles des gaz.

4. Conclusion : définition des objectifs de l'étude

L'étude bibliographique a permis de définir de manière précise les réactions à étudier. D'une part, une étude de la réduction de l'octooxyde de triuranium, U_3O_8 en dioxyde d'uranium, sera entreprise. Les problèmes liés au stockage du trioxyde d'uranium ont nécessité une étude de l'hydratation du trioxyde d'uranium en hydroxyde d'uranyle. Concernant la réduction de l'octooxyde de triuranium, l'équation bilan est :

$$U_3O_8 + 2H_2 = 3UO_2 + 2H_2O$$

Les objectifs de notre étude sont de proposer un modèle géométrique, suivant les hypothèses et les principes exposés précédemment, permettant d'interpréter les courbes cinétiques et de comprendre les mécanismes intervenant au cours de la transformation de la poudre. Puis, deux modèles permettant d'expliquer les variations de la réactivité de croissance et de la fréquence spécifique de germination en fonction de pressions partielles des gaz seront proposés. Cette étude fera l'objet du deuxième chapitre.

La réaction d'hydratation du trioxyde d'uranyle ne fera pas l'objet d'une étude aussi approfondie. Le but essentiel sera de déterminer les conditions thermodynamiques dans lesquelles le trioxyde d'uranium s'hydrate, et de préciser les transformations morphologiques que l'hydratation entraîne sur la poudre.

Ensuite sera étudiée la réduction de l'octooxyde de triuranium, U_3O_8, obtenu après déshydratation de trioxyde d'uranium hydraté. Les courbes cinétiques obtenues seront étudiées et confrontées au modèle proposé pour interpréter les courbes de réduction d'un solide n'ayant pas subi d'hydratation. Il sera ainsi possible de déterminer si les modifications engendrées par l'hydratation sont uniquement d'ordre morphologique ou si la réactivité chimique intrinsèque du solide a été modifiée : c'est-à-dire, les valeurs de la fréquence spécifique de germination et de la réactivité de croissance.

Chapitre II

La réduction par l'hydrogène de l'octooxyde de triuranium, U_3O_8, en dioxyde d'uranium UO_2

D'après les conclusions de l'étude bibliographique du chapitre précédent, la réduction du trioxyde d'uranium se décompose en deux réactions, avec la formation du composé intermédiaire octooxyde de triuranium, U_3O_8. Ne pouvant étudier de manière rigoureuse qu'une seule réaction, nous avons choisi d'étudier la réduction par l'hydrogène de l'octooxyde de triuranium, U_3O_8, en dioxyde d'uranium, UO_2.

Ce chapitre comporte tout d'abord les résultats de l'étude expérimentale de la réduction de l'octooxyde de triuranium par l'hydrogène, avec étude de l'influence des pressions partielles des gaz hydrogène et vapeur d'eau, et de l'influence de la température de réduction. Puis, une modélisation de cette réaction sera entreprise suivant les principes exposés précédemment. Cette modélisation doit permettre de proposer un mécanisme pour la croissance et pour la germination afin d'interpréter les variations de la réactivité de croissance et de la fréquence spécifique de germination en fonction des pressions partielle des gaz et de la température.

1. Etude expérimentale de la réduction par l'hydrogène de l'octooxyde de triuranium, U_3O_8

1.1. Définition des conditions d'obtention de l'octooxyde de triuranium

L'ensemble de l'étude expérimentale a été réalisé à partir d'échantillons de trioxyde d'uranium fournis par la société COMURHEX. Ces échantillons ont été caractérisés et les résultats des analyses ont été présentés au cours du précédent chapitre. Ces résultats ont montré que la calcination du trioxyde d'uranium pour des températures supérieures à 600°C conduit à la transformation du trioxyde d'uranium en octooxyde de triuranium, U_3O_8. De plus, cette calcination permet d'éliminer les impuretés contenues dans le trioxyde d'uranium, ions nitrate et eau. L'étude de la réduction a été effectuée à partir du solide B1.

Ce produit a été tout d'abord transformé en octooxyde de triuranium, U_3O_8, par calcination sous mélange d'hélium et d'oxygène, réalisée in situ dans la thermobalance avant d'effectuer la réduction par l'hydrogène pour éviter des problèmes de reproductibilité liés au stockage de l'octooxyde de triuranium.

L'essentiel des expériences a été réalisé sur un solide obtenu à 800°C, sous une pression d'oxygène de 50,6 kPa.

1.2. Etude thermodynamique de la réaction de réduction par l'hydrogène et définition des conditions expérimentales

Pour fixer des conditions expérimentales dans lesquelles la réduction par l'hydrogène de l'octooxyde de triuranium en dioxyde d'uranium soit thermodynamiquement possible, une étude thermodynamique a été menée pour savoir dans quels domaines de température et de pressions partielles des gaz intervenant dans la réaction les phases octooxyde de triuranium et dioxyde d'uranium sont stables.

L'équation bilan de la réaction est :

$$U_3O_8 + 2H_2 = 3UO_2 + 2H_2O \qquad [II.1]$$

La variance de la réaction est de 2 ; il suffit donc de fixer deux paramètres intensifs pour déterminer les conditions d'équilibre, par exemple de fixer une pression partielle de gaz et la température. L'enthalpie libre associée à la réaction est donnée par la relation :

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln\left(\frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2}\right) \qquad [II.2]$$

où R est la constante des gaz parfaits égale à 8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$; $\Delta G°$ est l'enthalpie libre standard de la réaction exprimée en $J.mol^{-1}$; P_{H_2O} et P_{H_2} sont les pressions partielles des gaz vapeur d'eau et hydrogène respectivement.

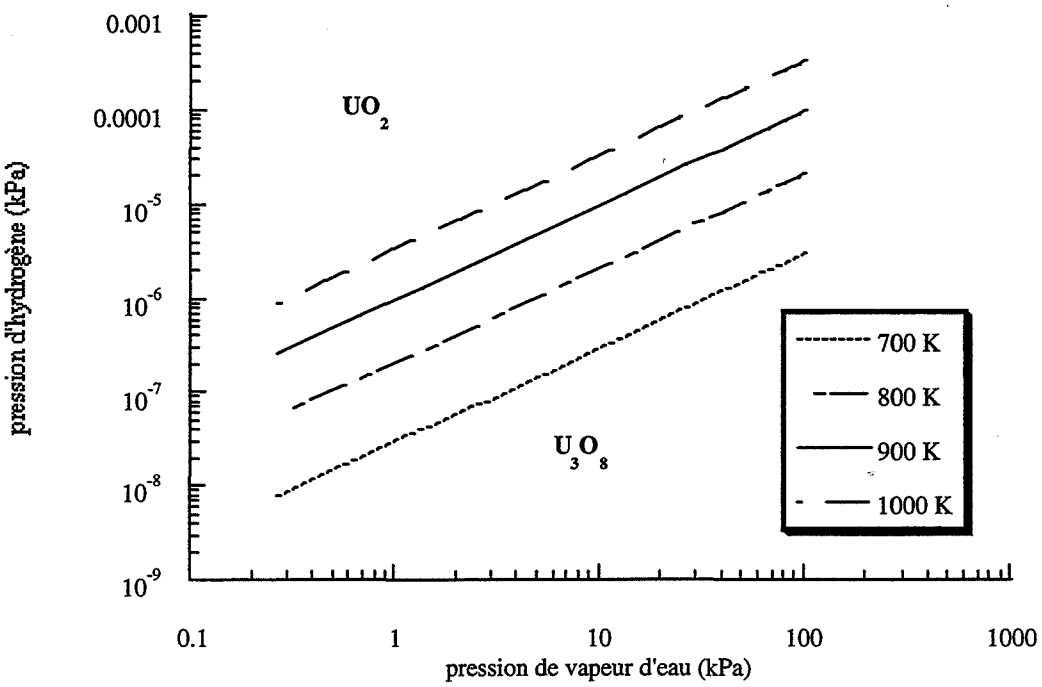


Figure II.1 : Diagramme thermodynamique de stabilité des phases U_3O_8 et UO_2 dans le système pressions partielles de vapeur d'eau et d'hydrogène et à différentes températures.

La figure II.1 représente les variations de la pression d'hydrogène à l'équilibre en fonction de la pression de vapeur d'eau pour quatre température différentes : 700°K, 800°K, 900°K et 1000°K. Quelle que soit la valeur de la pression d'eau imposée entre 1 et 10^3 kPa, la pression d'hydrogène à l'équilibre est très faible, inférieure à 10^{-2} kPa. Par conséquent, dans le domaine de température de réduction étudié expérimentalement, entre 500°C et 600°C, la réaction est thermodynamiquement possible en présence d'hydrogène. De plus, dans les conditions expérimentales de l'étude, nous pourrons considérer que la réaction est très loin de l'équilibre thermodynamique.

1.3. Montage expérimental

L'ensemble de l'étude expérimentale de la réduction de l'octooxyde de triuranium, U_3O_8, à été réalisé par analyse thermogravimétrique, avec une thermobalance de type « SETARAM TAG 24 ». La figure II.2 représente un schéma du dispositif expérimental et permet d'illustrer la description du montage.

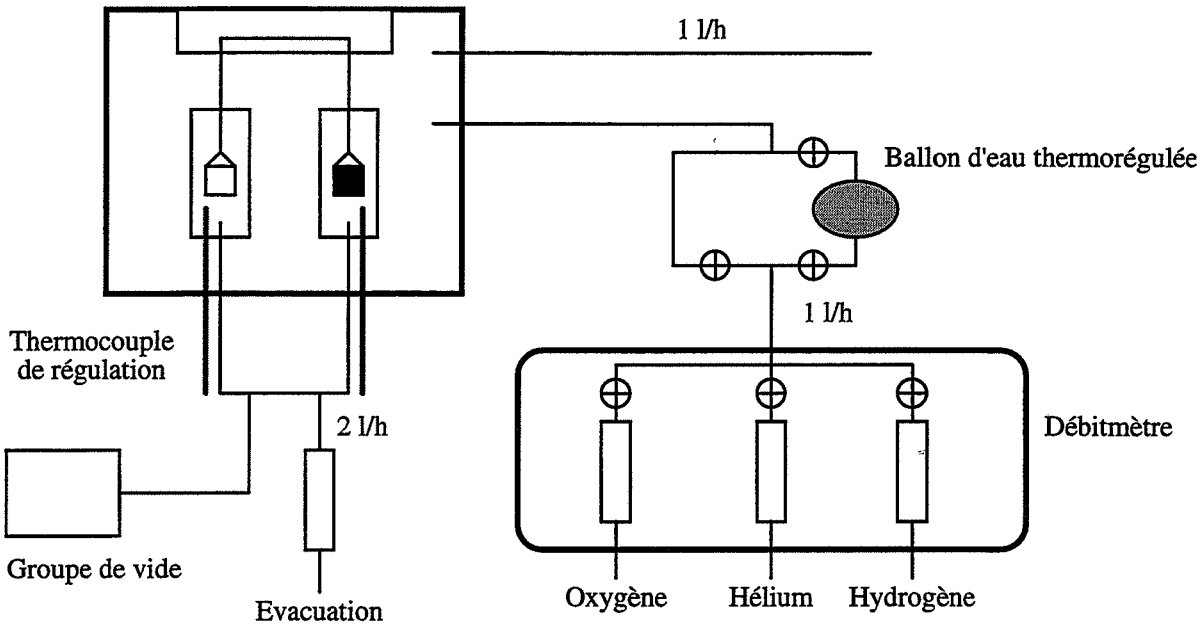


Figure II.2 : Dispositif expérimental.

L'échantillon de poudre de trioxyde d'uranium d'environ 20 mg, est placé dans un creuset en alumine et chauffé par un four. Les expériences sont réalisées sous balayage gazeux, sous pression atmosphérique. Les gaz sont introduits par deux entrées :

- une entrée « gaz porteur » par laquelle est introduit de l'hélium, avec un débit de 1l/h,

- une entrée « gaz auxiliaire » pour les autres gaz nécessaires aux expériences.

Le débit total des gaz introduits par cette entrée est également de 1l/h ; le mélange gazeux se compose d'hélium, d'hydrogène ou d'oxygène. La composition du mélange est fixée par des débitmètres massiques, qui permettent ainsi de fixer la pression partielle de chaque gaz au cours des expériences. Grâce à un système de vannes, le mélange peut traverser ou non un ballon d'eau thermorégulé, ce qui permet d'imposer la pression de vapeur d'eau pendant l'étape de réduction.

Le débit total des gaz en sortie de la thermobalance est de 2l/h et est mesuré par un débitmètre massique de contrôle.

L'ensemble des expériences présentées a été réalisé à partir de trioxyde d'uranium ; le produit est tout d'abord calciné sous hélium et oxygène à une température supérieure à 600°C, pour le transformer en octooxyde de triuranium, U_3O_8. Puis il est réduit en dioxyde d'uranium sous hélium, hydrogène et vapeur d'eau. Un groupe de vide permet de purger l'installation entre les introductions des différents gaz.

Au cours des expériences, les variations de la masse de l'échantillon sont enregistrées par acquisition informatique. Connaissant le bilan massique de la réaction, les variations du degré d'avancement en fonction du temps, $\alpha(t)$, peuvent être calculés à partir de la masse de l'échantillon selon la relation :

$$\alpha(t) = \frac{m(t) - m_i}{m_f - m_i} \qquad [II.3]$$

où :
- m_i est la masse initiale de l'échantillon,
- m_f est la masse final de l'échantillon,
- $m(t)$ est la masse de l'échantillon à un instant t.

Les courbes cinétiques sont ainsi obtenues et sont exploitées par la modélisation.

1.4. Influence de la pression d'oxygène et de la température sur la stoechiométrie de l'octooxyde de triuranium

Dans la littérature, certains auteurs rapportent l'existence de composés non stoechiométriques de type U_3O_{8+x} ou U_3O_{8-x}. Il convient donc en premier lieu de vérifier la stoechiométrie de l'octooxyde de triuranium obtenu par calcination du trioxyde d'uranium. Deux contraintes importantes peuvent modifier sa stoechiométrie : la température et la pression partielle d'oxygène.

1.4.1. Influence de la pression partielle d'oxygène

Dans une première série d'expériences, le trioxyde d'uranium a été calciné à différentes températures puis la pression d'oxygène a été changée au cours de la calcination pour étudier les variations de la masse. Trois températures de calcination ont été étudiées : 700°C, 800°C et 900°C et les valeurs de la pression d'oxygène imposée varient de 5 kPa à 50 kPa.

Les figures II.3, II.4 et II.5 représentent les variations relatives de la masse en fonction du temps pour les températures respectives de 700°C, 800°C et 900°C. Les valeurs de la pression d'oxygène imposées sont indiquées sur les différentes figures.

Les variations de masse observées lorsque la pression d'oxygène varie sont faibles, et on ne peut pas définir véritablement de relation avec la variation et la pression imposée. Cependant, une non-stoechiométrie en oxygène de l'octooxyde de triuranium donnerait une faible variation de masse. Le calcul de la variation relative de la masse entre des oxydes de composition U_3O_8 et $U_3O_{8,1}$ donne une valeur de 0,19 %, variation qui n'est pas observée sur les courbes expérimentales. Par la suite, nous négligerons donc les variations de stoechiométrie de l'octooxyde de triuranium aux températures de 700°C, 800°C et 900°C.

1.4.2. Influence de la température

L'octooxyde de triuranium obtenu par calcination du trioxyde d'uranium, est ensuite placé à une température inférieure à sa température d'obtention pour être réduit. Cette descente en température s'effectue sous oxygène et il est possible qu'une oxydation de ce solide se produise, ou tout au moins une variation de sa stoechiométrie. Pour cela, il convient d'étudier comment évolue la masse de l'octooxyde de triuranium lorsque la température diminue, tout en maintenant une pression d'oxygène constante. La figure II.6 représente la variation relative de la masse de l'octooxyde de triuranium sous une pression d'oxygène de 44 kPa lorsque la température diminue de 800°C à 510°C.

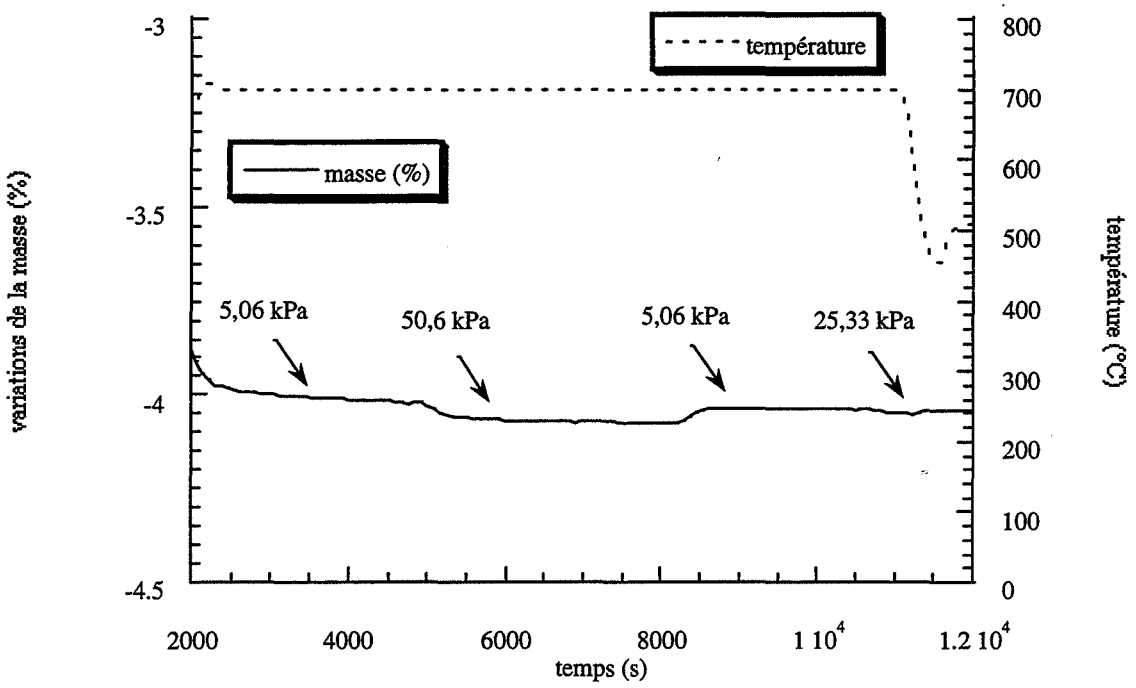


Figure II.3 : Influence de la pression d'oxygène sur la stoechiométrie de l'octooxyde de triuranium ; température de calcination : 700°C.

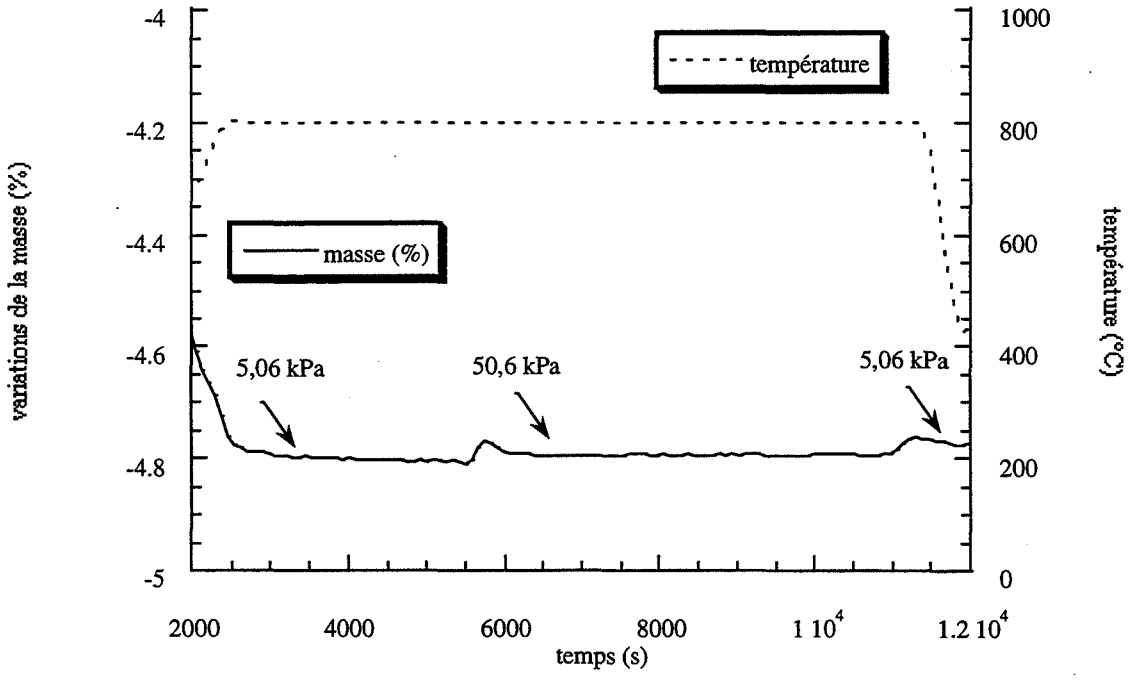


Figure II.4 : Influence de la pression d'oxygène sur la stoechiométrie de l'octooxyde de triuranium ; température de calcination : 800°C.

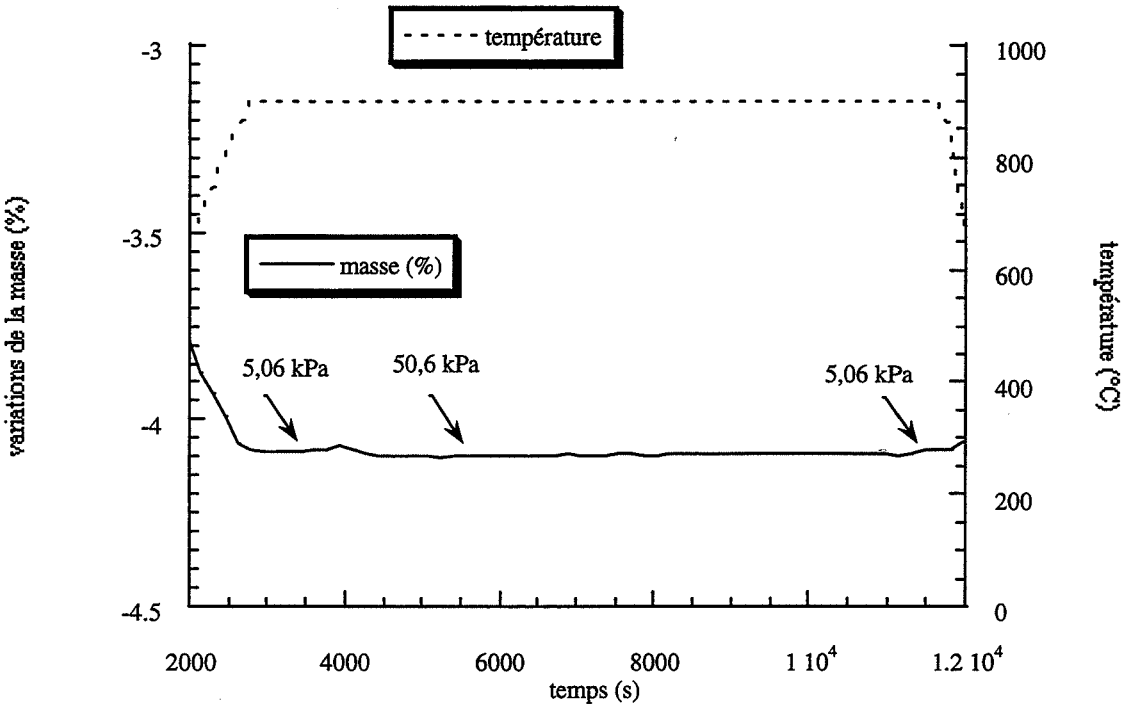


Figure II.5 : Influence de la pression d'oxygène sur la stoechiométrie de l'octooxyde de triuranium ; température de calcination : 900°C.

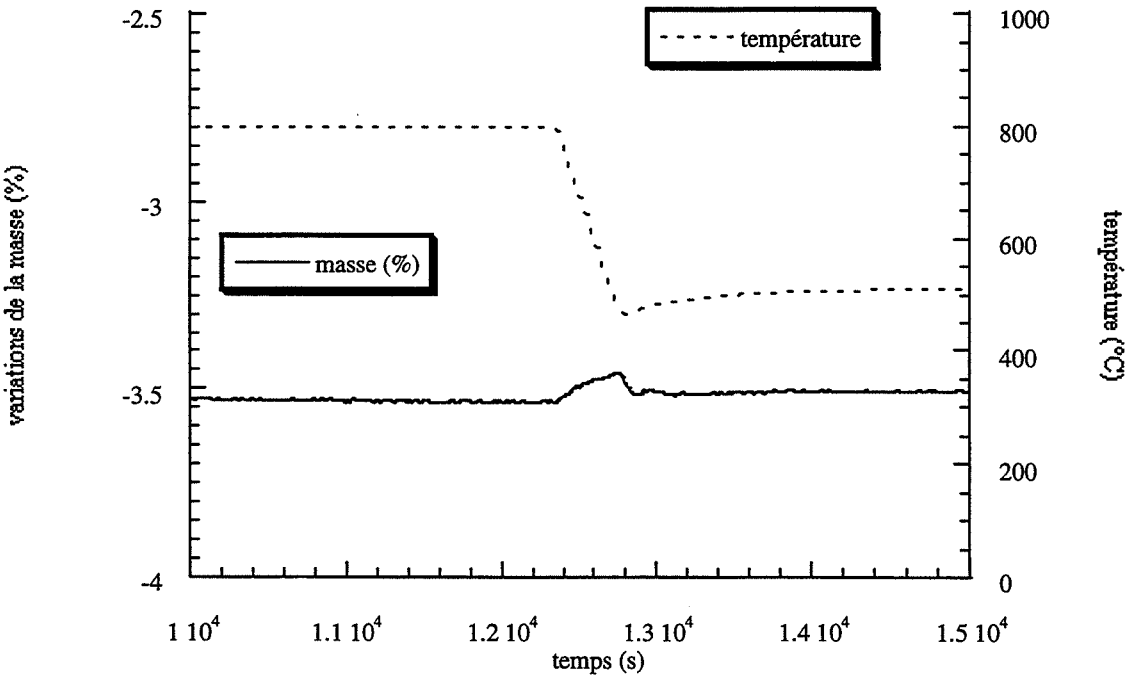


Figure II.6 : Influence de la température sur la stoechiométrie de l'octooxyde de triuranium.

La phase thermodynamiquement stable à 510°C sous 44 kPa d'oxygène devrait être le trioxyde d'uranium. Cependant, la prise de masse observée est très faible, de l'ordre de 0,05 %, insuffisante pour que la transformation totale en trioxyde d'uranium soit possible. Il est donc envisageable qu'une oxydation superficielle de l'octooxyde de triuranium se produise : en surface des grains, il peut se former une couche très mince de trioxyde d'uranium.

1.5. Courbes cinétiques

1.5.1. Mode opératoire

L'ensemble des expériences présentées a été effectué à partir d'échantillons de 20 mg de poudre de trioxyde d'uranium, selon le mode opératoire suivant :

- Le trioxyde d'uranium est calciné pendant 3 heures, à 800°C sous balayage d'oxygène et d'hélium, la pression d'oxygène étant fixée à 50,6 kPa. Cette calcination permet d'obtenir l'octooxyde de triuranium, U_3O_8.

- Après calcination à 800°C, la température est abaissée à 510°C, sous le même mélange gazeux. Après purge de l'installation, l'octooxyde de triuranium est réduit. Les conditions de cette première réduction sont gardées identiques pour toutes les expériences, de manière à obtenir un produit ayant toujours les mêmes caractéristiques. La pression d'hydrogène et la pression d'eau sont fixées aux valeurs respectives de 4,4 kPa et 0,3 kPa.
  Comme nous le justifierons par la suite, il s'est avéré nécessaire d'effectuer deux réductions successives avec une étape d'oxydation du dioxyde d'uranium obtenu à l'issu de la première réduction pour permettre la deuxième.

- Lorsque la première réduction est terminée, ce qui est observé par le suivi de la courbe cinétique, le dioxyde d'uranium est immédiatement réoxydé en octooxyde de triuranium. Cette oxydation est effectuée à la même température, 510°C, par simple changement de l'atmosphère gazeuse après purge de l'installation.

Le mélange gazeux est alors constitué d'hélium et d'oxygène avec une pression d'oxygène de 50,6 kPa. En fait, il serait possible d'oxyder le dioxyde d'uranium jusqu'au composé UO_3 qui est thermodynamiquement stable dans ces conditions de température et de pression. Expérimentalement, l'oxydation s'arrête au composé U_3O_8, la prise de masse enregistrée ne correspond effectivement pas à la transformation du dioxyde d'uranium en trioxyde d'uranium.

- A l'issue de l'étape d'oxydation, l'octooxyde de triuranium obtenu est à nouveau réduit. L'étude expérimentale de l'influence de la température et des pressions partielles d'hydrogène et de vapeur d'eau a été effectuée sur les courbes cinétiques de deuxième réduction. Quatre températures de réduction ont été étudiées : 510°C, 550°C, 575°C et 600°C.

  En ce qui concerne la pression d'hydrogène, le domaine de pression exploré va de 1 à 40 kPa. Pour des raisons pratiques, le domaine des pressions d'eau étudié est plus restreint et va de 0,3 à 0,7 kPa.

1.5.2. Comparaison des courbes cinétiques de première et deuxième réduction de l'octooxyde de triuranium

La perte de masse théorique de la réaction est de 3,8 % ; pour l'ensemble des expériences effectuées , aussi bien concernant une première ou deuxième réduction, la perte de masse expérimentale est très proche de cette valeur, mais légèrement plus forte, comprise entre 3,8 et 3,9 %.

La figure II.7 représente les courbes cinétiques obtenues pour une première et une deuxième réduction effectuées dans les mêmes conditions physico-chimiques, à 510°C, sous une pression d'hydrogène de 4,4 kPa et une pression d'eau de 0,3 kPa.

La deuxième réduction est plus rapide que la première ; la courbe est quasiment linéaire alors que la courbe cinétique de première réduction est plus incurvée. Les courbes cinétiques de deuxième réduction ont pu être interprétées par un modèle géométrique simple, en ne considérant qu'une seule taille de grains. Ce modèle sera présenté dans la partie

suivante. En ce qui concerne les courbes cinétiques de première réduction, elles n'ont pas pu être interprétées par un modèle géométrique simple. Nous avons donc choisi de modéliser les courbes cinétiques de deuxième réduction et d'étudier l'influence des pressions partielles des gaz et de la température sur les courbes cinétiques de deuxième réduction. Cette interprétation devrait nous permettre de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la réduction de l'octooxyde de triuranium.

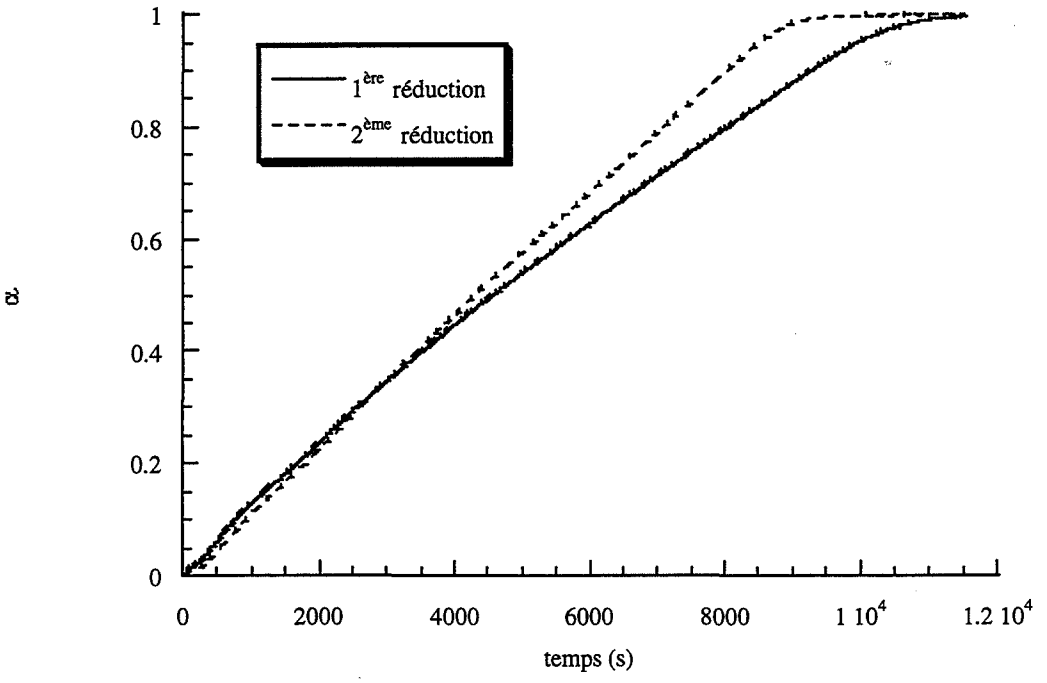


Figure II.7 : Comparaison des courbes cinétiques de première et deuxième réduction de l'octooxyde de triuranium à 510°C, sous une pression d'hydrogène de 4,4 kPa et une pression de vapeur d'eau de 0,3 kPa.

1.5.3. Caractérisation des oxydes intermédiaires

Il paraît nécessaire, avant toute chose, de caractériser les produits initiaux de la réduction, c'est-à-dire, l'octooxyde de triuranium obtenu après calcination à 800°C et l'octooxyde de triuranium obtenu après réoxydation du dioxyde d'uranium.

1.5.3.1. Caractérisation des phases cristallines

Les figures II.8 et II.9 représentent respectivement les diffactogrammes des rayons X des octooxydes de triuranium obtenus par calcination à 800°C et après oxydation du dioxyde d'uranium issu de la première réduction. Dans les deux cas, la seule phase identifiée est la phase U_3O_8-α (fiche JCPDS 31.1424). Les deux produits présentent donc la même structure cristalline. On peut remarquer un meilleur rapport signal sur bruit pour l'oxyde obtenu par calcination (figure II.8).

1.5.3.2. Mesures des surfaces spécifiques

Des mesures de surfaces spécifiques ont été effectuées sur l'octooxyde de triuranium obtenu par calcination in situ du trioxyde d'uranium à 800°C et l'octooxyde de triuranium obtenu par oxydation du dioxyde d'uranium issu de la première réduction. Les analyses ont été effectuées sur un appareil de type « Micromeritics ASAP 2000 », par adsorption de krypton. La surface spécifique de l'oxyde obtenu par oxydation du dioxyde d'uranium est de 2,3 m^2/g, légèrement supérieure à celle de l'oxyde obtenu par calcination du trioxyde d'uranium, égale à 2 m^2/g. La précision sur les mesures de surface a été estimée à $\pm$ 5 % de la valeur mesurée (estimation à partir de la reproductibilité des mesures). L'augmentation de la surface spécifique au cours du cycle de réduction-oxydation successive a été déjà observé par Gilardi [25] lors de son étude de la réduction de l'octooxyde de triuranium. A partir d'un modèle de grains sphériques pour un solide non poreux, il est possible de calculer un ordre de grandeur du rayon moyen des grains correspondant à une telle surface par la formule :

$$S = \frac{6}{\rho D} \qquad [II.4]$$

où S est la surface spécifique de la poudre, ρ, la densité de l'octooxyde de triuranium, de 8,4 cm^3/g et D le diamètre moyen des grains. Le calcul donne une valeur du rayon moyen de 0,18 µm pour l'octooxyde de triuranium obtenu par calcination et de 0,16 µm pour l'octooxyde de triuranium obtenu par oxydation du dioxyde d'uranium.

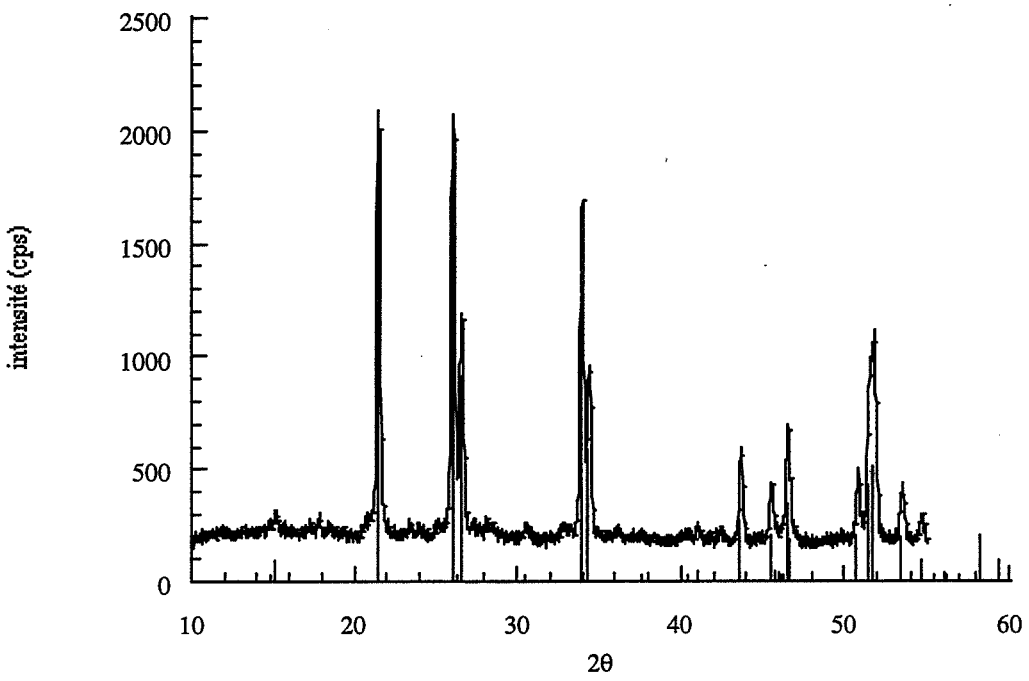


Figure II.8 : Diffactogramme des rayons X de l'octooxyde de triuranium obtenu par calcination du trioxyde d'uranium à 800°C.

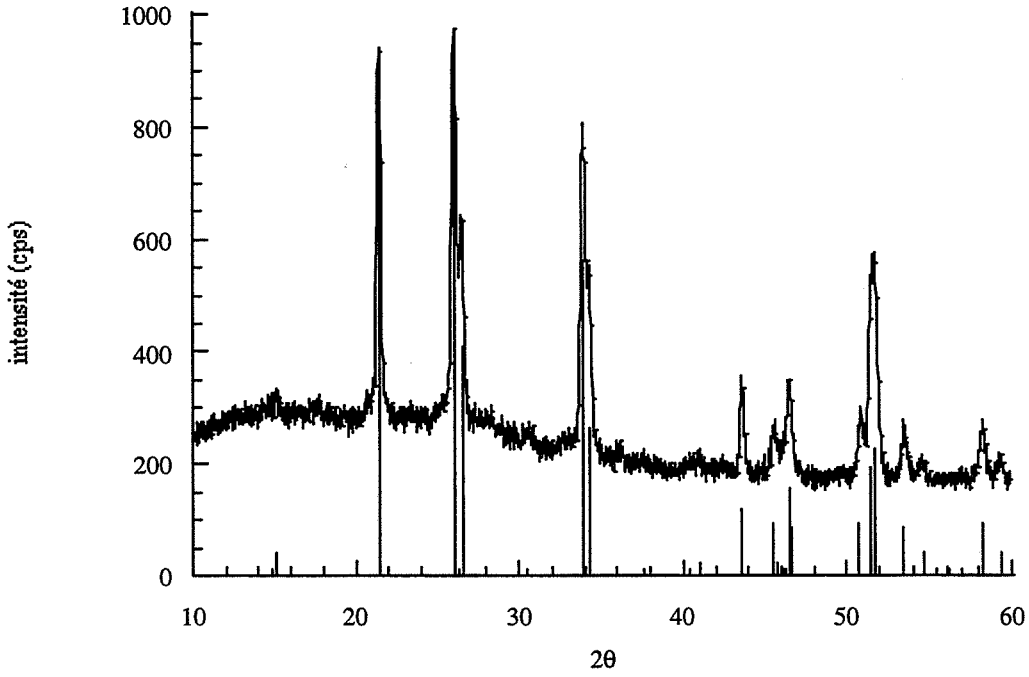


Figure II.9 : Diffactogramme des rayons X de l'octooxyde de triuranium obtenu par oxydation du dioxyde d'uranium.

Le diamètre initial des grains de trioxyde d'uranium étant environ 40 nm, la calcination entraîne un grossissement des grains qui se traduit par une chute de la surface spécifique.

En conclusion, les solides octooxyde de triuranium obtenus par calcination ou par oxydation après une première réduction, présentent des propriétés semblables au niveau de leur structure cristalline. Leurs surfaces spécifiques sont du même ordre de grandeur, mais légèrement différentes.

1.5.4. Influence de la pression d'hydrogène sur les vitesses de deuxième réduction de l'octooxyde de triuranium

L'essentiel de l'étude de l'influence de la pression d'hydrogène a été effectué à 510°C, pour une dizaine de pressions différentes variant de 1 à 40 kPa. C'est à partir de ces expériences qu'ont été déduits les mécanismes physico-chimiques de croissance et de germination de la réduction qui seront présentés ultérieurement. Aux autres températures, seules trois pressions d'hydrogène ont été étudiées pour vérifier la validité de ces deux modèles.

La figure II.10 représente l'ensemble des courbes cinétiques de deuxième réduction obtenues à 510°C, sous une pression de vapeur d'eau de 0,3 kPa et pour des pressions d'hydrogène variant de 1 à 40 kPa. La reproductibilité des courbes cinétiques est très bonne ; les deux expériences réalisées sous une pression d'hydrogène de 2,2 kPa ont permis d'obtenir des courbes cinétiques quasiment identiques. Les courbes cinétiques obtenues sous faibles pressions d'hydrogène, inférieures à 5 kPa, sont en apparence pratiquement linéaires. Toutefois, l'observation plus précise des courbes cinétiques sous fortes pressions d'hydrogène (figure II.11), supérieures à 12 kPa, révèle la présence d'un point d'inflexion ; ce phénomène est observé lorsque les processus de germination et de croissance sont en compétition.

L'hydrogène a un effet accélérateur sur la réduction, la réaction est en effet plus rapide lorsque la pression d'hydrogène augmente.

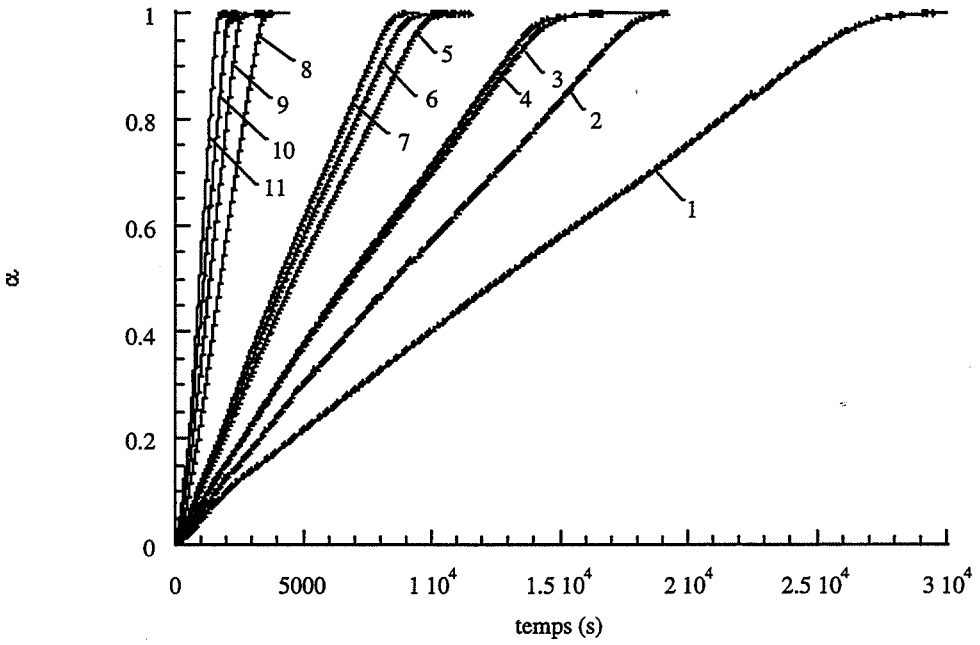


Figure II.10 : Courbes cinétiques de deuxième réduction de l'octooxyde de triuranium à 510°C ; influence de la pression d'hydrogène : (1) 1,1 kPa ; (2) 1,6 kPa ; (3-4) 2,2 kPa ;.(5) 3,3 kPa ; (6) 4,3 kPa ; (7) 3,8 kPa ; (8) 12,7 kPa ; (9) 19,2 kPa ; (10) 25,3 kPa ; (11) 38 kPa.

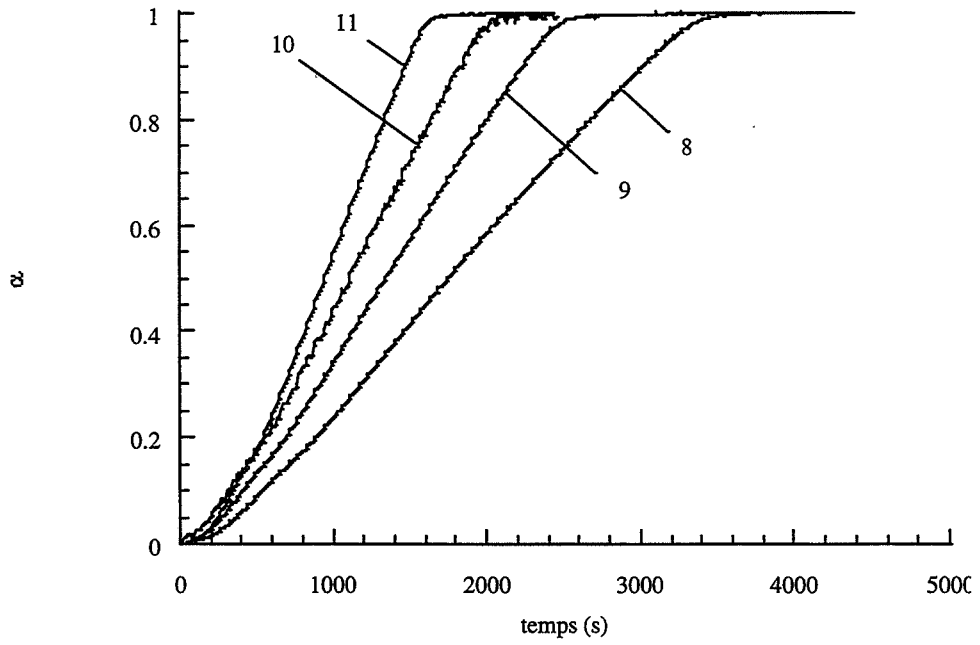


Figure II.11 : Influence de la pression d'hydrogène sur les courbes cinétiques de deuxième réduction de l'octooxyde de triuranium : influence de la pression d'hydrogène : (8) 12,7 kPa ; (9) 19,2 kPa ; (10) 25,3 kPa ; (11) 38 kPa.

1.5.5. Influence de la pression de vapeur d'eau sur les vitesses de deuxième réduction de l'octooxyde de triuranium

La vapeur d'eau est un gaz produit par la réaction et peut donc avoir un effet sur la cinétique, c'est pourquoi son influence a été étudiée. Pour des raisons pratiques , le domaine exploré est restreint, pour éviter les problèmes de condensation sur les parois froides de la thermobalance.

L'influence de la pression de vapeur d'eau a été étudiée pour trois valeurs : 0,3 kPa, 0,5 kPa et 0,7 kPa qui sont égales ou supérieures à la pression partielle en vapeur d'eau générée par la réaction. La figure II.12 représente les courbes cinétiques obtenues.

Les expériences réalisées ne montrent pas de différence significative permettant de déduire un effet de la vapeur d'eau sur la cinétique de réduction. Les courbes cinétiques se situent, en effet, dans les limites de reproductibilité des expériences. Ce résultat permet de déduire que la pression de vapeur d'eau n'a pas d'influence sur la cinétique de réduction de l'octooxyde de triuranium.

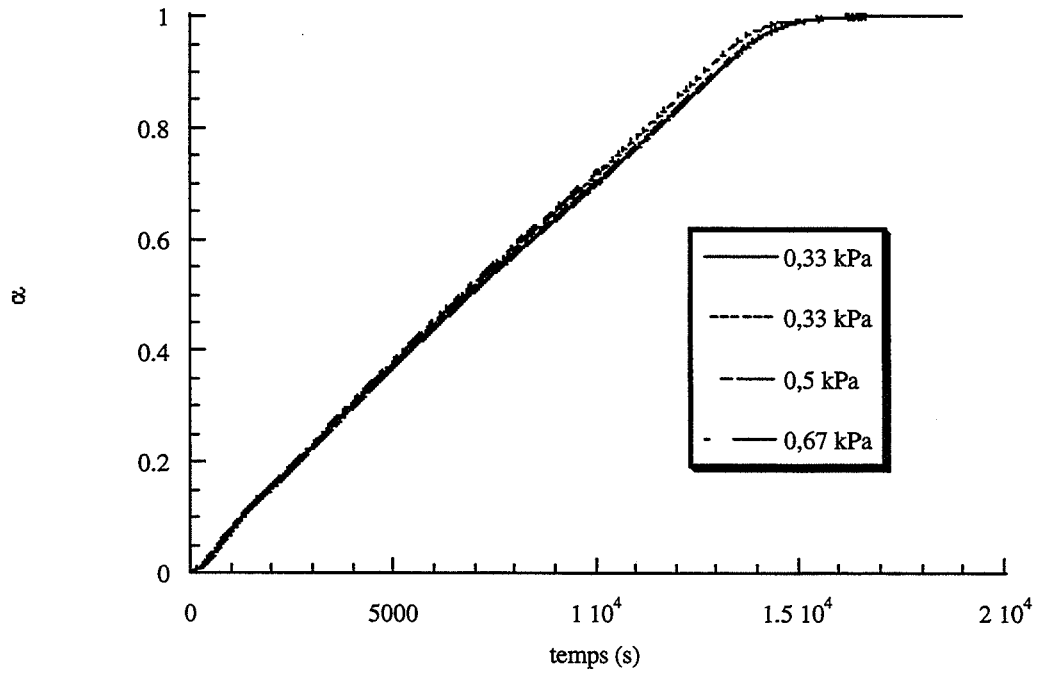


Figure II.12 : Influence de la pression de vapeur d'eau sur les courbes cinétiques de deuxième réduction de l'octooxyde de triuranium à 510°C.

1.5.6. Influence de la température de réduction de l'octooxyde de triuranium

Des expériences ont été réalisées à des températures de réduction plus élevées, de 550°C, 575°C et 600°C. Pour chacune des températures, trois pressions d'hydrogène ont été étudiées : 2,2 kPa, 6,6 kPa et 13,3 kPa. Les courbes cinétiques obtenues sous les trois pressions d'hydrogène aux températures 550°C, 575°C et 600°C sont reportées respectivement sur les figures II.13, II.14 et II.15.

Pour les différentes températures étudiées, l'hydrogène présente un effet accélérateur sur la réaction, dans le domaine exploré. La température, pour une pression d'hydrogène fixée, a également un effet accélérateur sur la cinétique.

Concernant l'allure des courbes cinétiques, des analogies avec les courbes obtenues sous forte pression d'hydrogène à 510°C et les courbes obtenues sous forte température peuvent être remarquées.

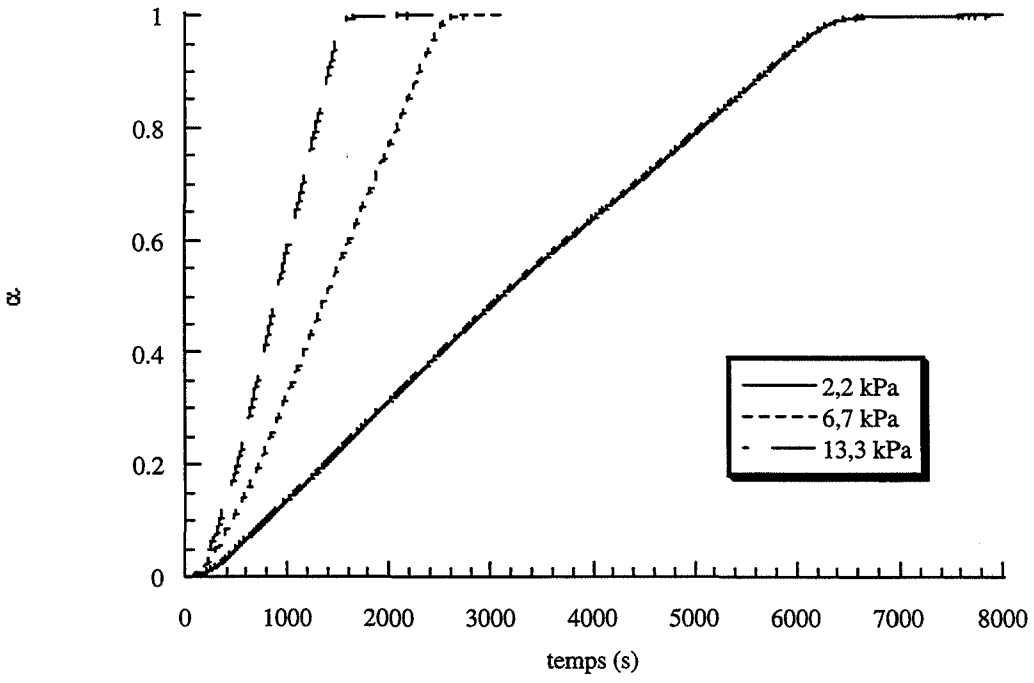


Figure II.13 : Courbes cinétiques de deuxième réduction de l'octooxyde de triuranium à 550°C.

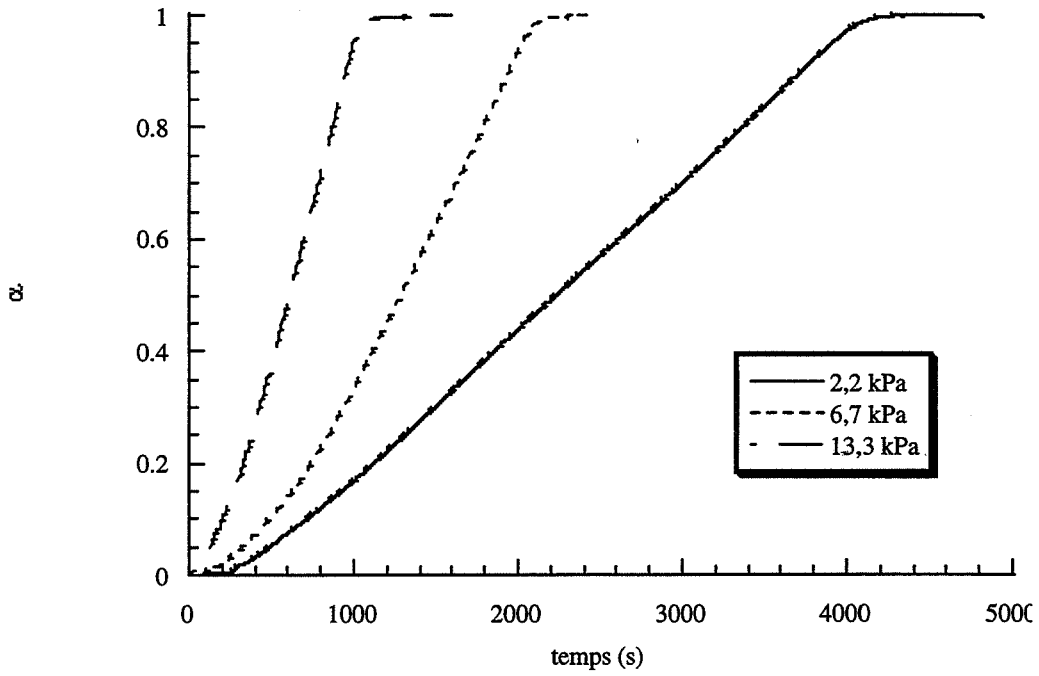


Figure II.14 : Courbes cinétiques de deuxième réduction de l'octooxyde de triuranium à 575°C.

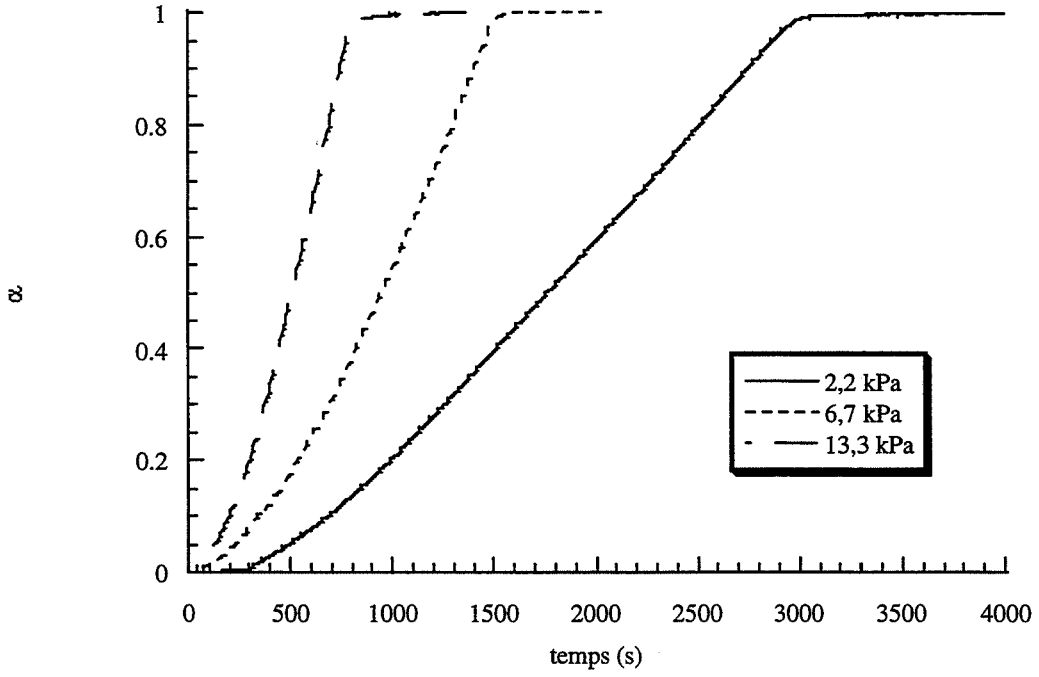


Figure II.15 : Courbes cinétiques de deuxième réduction de l'octooxyde de triuranium à 600°C.

Il apparaît en effet que, à 550°C, sous une pression d'hydrogène de 2,2 kPa, la courbe cinétique est quasiment linéaire. Mais, lorsque la réaction est plus rapide, soit parce que la pression d'hydrogène est plus élevée, soit parce que la température est plus forte, l'allure des courbes évolue vers des formes sigmoïdes.

Ce phénomène est encore plus marqué sur les courbes de vitesse qui seront présentées dans le paragraphe suivant.

1.6. Allure des courbes de vitesse

Pour étudier la transformation de manière plus précise et construire un modèle cinétique, il est préférable de travailler sur les courbes de variations de la vitesse réduite en fonction du degré d'avancement, la vitesse réduite ayant été définie au chapitre I. Ces courbes permettent en effet de situer les maxima de la vitesse, donc les points d'inflexion de la courbe de variation du degré d'avancement en fonction du temps. Les courbes de variations de la vitesse réduite présentées ont été obtenues par dérivation de la courbe degré d'avancement en fonction du temps suivant un programme de calcul de dérivation du logiciel « Kaleidagraph ».Pour comparer les courbes obtenues pour différentes pressions d'hydrogène et températures, la vitesse expérimentale a été réduite par rapport à sa valeur au degré d'avancement 0,5, c'est à dire que l'ensemble des valeurs expérimentales de la vitesse a été divisé par la valeur prise au degré d'avancement 0,5 (cf. chapitre I, § 3.2.2.).

Cette vitesse sera notée $\omega_{0,5}$, analogue à celle définie au chapitre précédent par la formule [I.22] lors de l'étude théorique.

1.6.1. Courbes de vitesse à 510°C

La figure II.16 représente les variations de la vitesse réduite en fonction du degré d'avancement, pour des deuxièmes réductions effectuées à 510°C. Nous avons représenté l'évolution des courbes en fonction de la pression d'hydrogène.

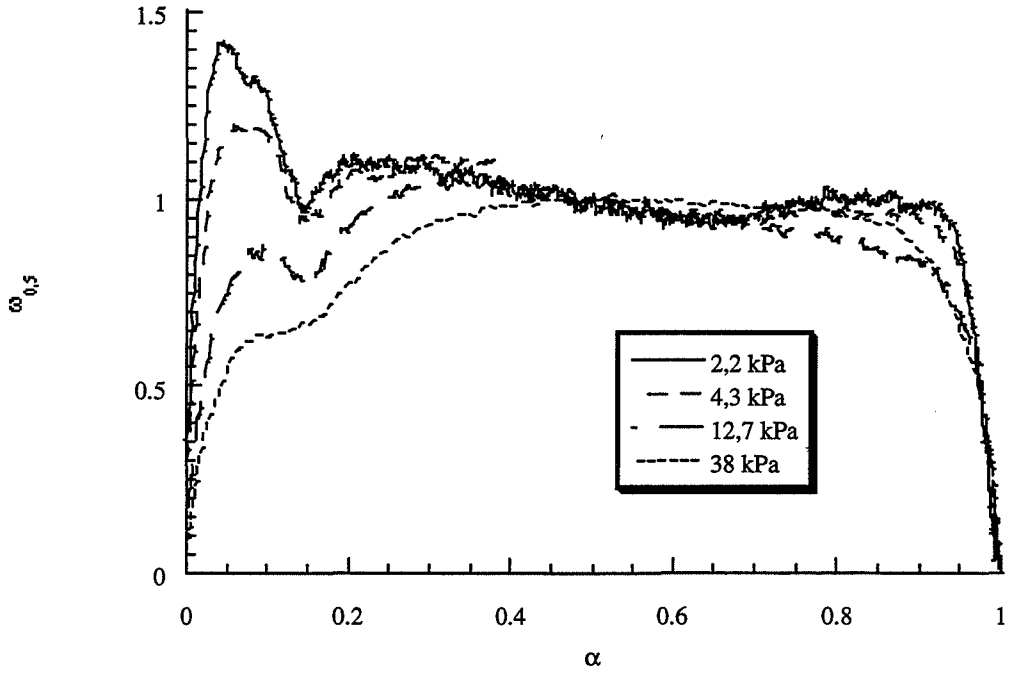


Figure II.16 : Variations des vitesses réduites en fonction du degré d'avancement à 510°C pour différentes pressions d'hydrogène.

Deux parties peuvent être nettement distinguées :

- La réaction démarre très rapidement et un premier maximum, dont l'intensité varie, est observé pour un degré d'avancement d'environ 0,1. Ce maximum est de moins en moins marqué lorsque la pression augmente.

- A partir d'une valeur du degré d'avancement d'environ 0,2, la vitesse augmente à nouveau jusqu'à un deuxième maximum dont la position varie avec la pression d'hydrogène, puis elle décroît jusqu'à la fin de la réaction, sauf aux faibles pressions d'hydrogène (2,2 kPa et 4,3 kPa) où une légère augmentation de la vitesse est observée en fin de réaction.

1.6.2. Courbes de vitesse obtenues à des températures supérieures à 510°C

Les figures II.17 et II.18 et II.19 représentent les variations de la vitesse réduite en fonction du degré d'avancement obtenues à des températures de réduction respectives de

550°C, 575°C et 600°C. Nous avons, pour chaque température, représenté l'évolution de l'allure des courbes de variations de la vitesse réduite en fonction du degré d'avancement pour différentes pressions d'hydrogène.

Des analogies peuvent être faites avec les courbes obtenues à 510°C :

- A 550°C et 575°C, nous retrouvons les deux parties observées sur les courbes de vitesse à 510°C, premier maximum entre 0 et 0,2, et diminution de la vitesse et à nouveau augmentation conduisant à un second maximum.
  Mais, pour toutes les courbes, une augmentation progressive de la vitesse jusqu'à la fin de la réaction est observée à partir d'une valeur du degré d'avancement d'environ 0,65.

- A 600°C, les courbes ne présentent plus le premier maximum, sans doute à cause de la rapidité de la réaction. La courbe obtenue sous la plus faible pression d'hydrogène (2,2 kPa) présente une augmentation de la vitesse en fin de réaction. Les deux courbes obtenues sous les plus fortes pressions d'hydrogène (6,7 et 13,3 kPa) sont constamment croissantes jusqu'à la fin de la réaction.

1.6.3. Démarche de l'interprétation des courbes de vitesse

Tout d'abord, la présence de maxima sur les courbes de vitesse indique que très probablement la transformation se déroule selon un processus de germination-croissance, ce dont le modèle devra tenir compte.

La présence de plusieurs maxima paraît impossible à interpréter en supposant qu'il ne se produise strictement qu'une seule réaction. En effet, parmi les modèles à notre connaissance, ne tenant compte que d'une seule réaction, aucun ne donne des courbes présentant plusieurs maxima. Nous négligerons le premier maximum observé sur les courbes de vitesse, ainsi que l'augmentation de vitesse observée aux températures de réduction élevées et nous tenterons d'interpréter la deuxième partie de la courbe dont l'importance varie avec la température de réduction par un modèle à une seule réaction.

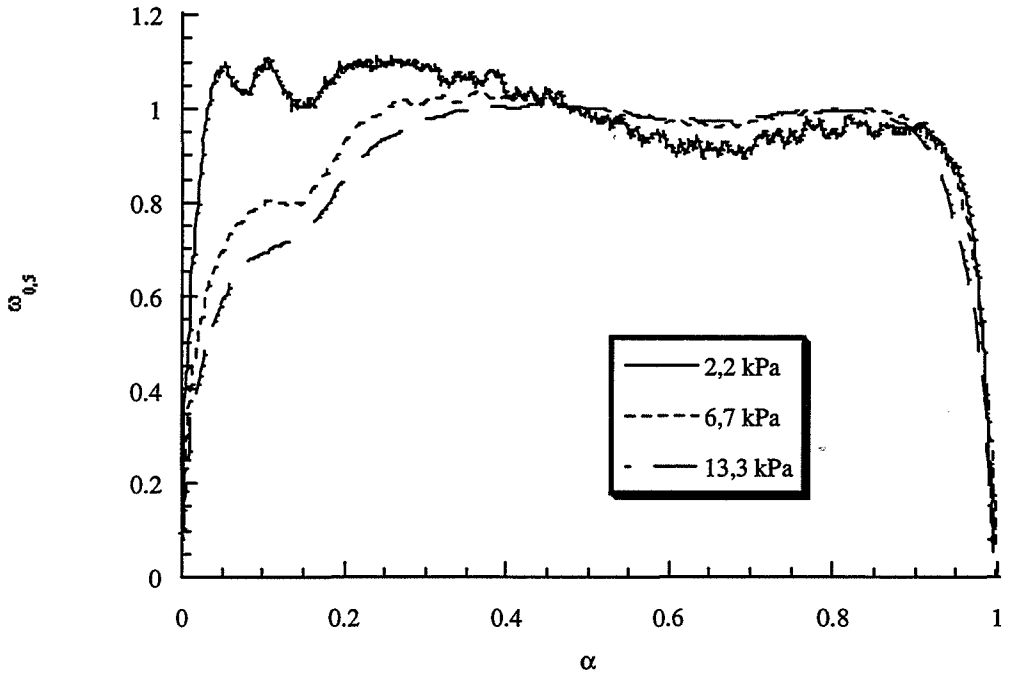


Figure II.17 : Variations de la vitesse réduite en fonction du degré d'avancement à 550°C pour différentes pressions d'hydrogène.

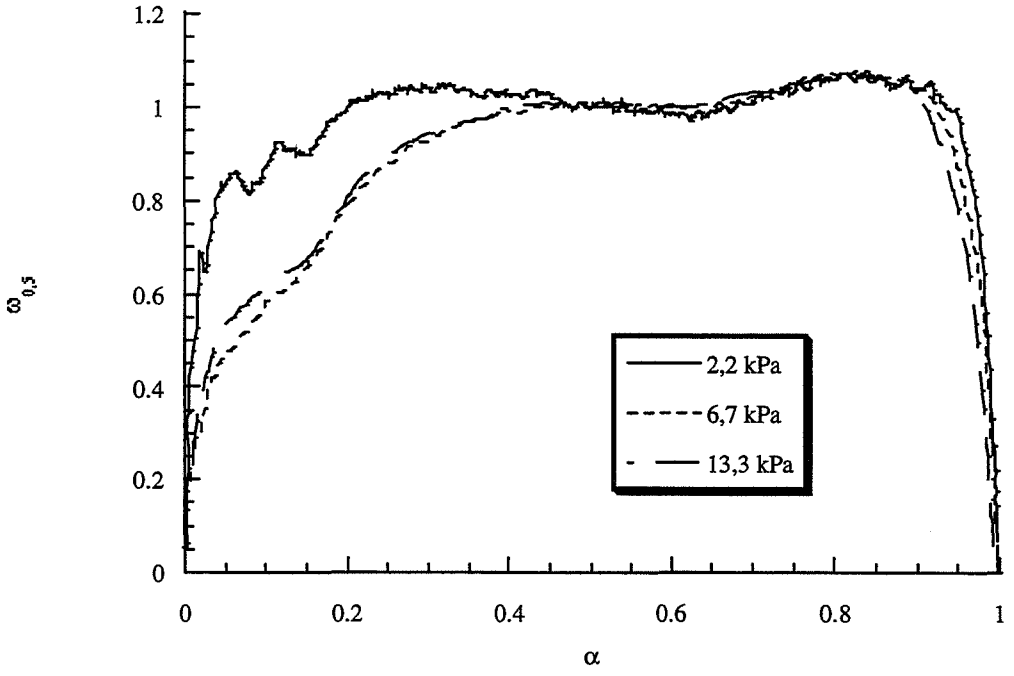


Figure II.18 : Variations de la vitesse réduite en fonction du degré d'avancement à 575°C pour différentes pressions d'hydrogène.

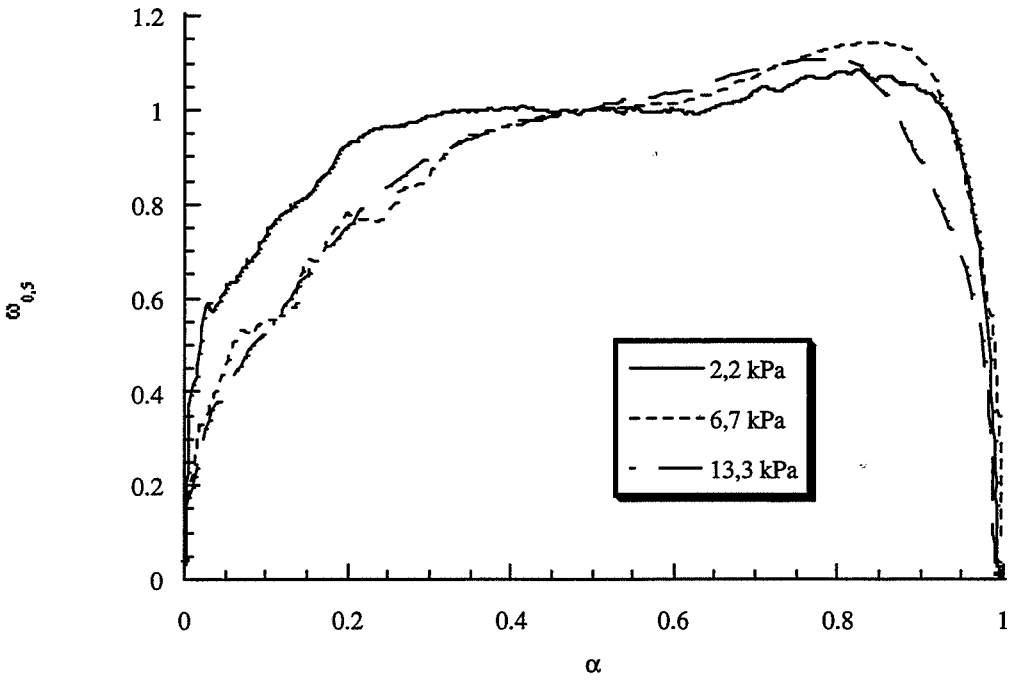


Figure II.19 : Variations de la vitesse réduite en fonction du degré d'avancement à 600°C pour différentes pressions d'hydrogène.

Nous validerons tout d'abord notre modèle par confrontation aux courbes obtenues à 510°C, sur un domaine de degré d'avancement de 0,2 jusqu'à la fin de la réaction. Puis, pour les températures de réduction plus élevées, nous interpréterons la partie de la courbe comprise entre des degrés d'avancement de 0,2 à 0,7. Le modèle géométrique permettra d'obtenir les valeurs de la réactivité de croissance et de la fréquence spécifique de germination, et leurs variations avec la température de réduction et la pression partielle d'hydrogène. L'ensemble de ces résultats, ainsi que le modèle géométrique et les modèles physico-chimique, seront présentés dans la deuxième partie.

Enfin, nous proposerons une explication à la présence des autres maxima sur les courbes de vitesse.

2. Modélisation des courbes cinétiques

Les expériences ont permis d'obtenir les courbes cinétiques (degré d'avancement en fonction du temps) puis par dérivation et élimination de la variable « temps », les variations de la réactance avec le degré d'avancement pour différentes conditions de température et de pression partielle d'hydrogène. L'allure des courbes ainsi obtenues révélant la présence de plusieurs domaines, de par l'existence d'au moins deux maxima, suggère la présence de réactions parallèles. Bien évidemment, la modélisation d'un cas aussi complexe ne peut pas être abordée de manière simple, tout au moins dans un premier temps. C'est pourquoi, nous avons choisi de nous limiter à une seule réaction en négligeant les variations de la vitesse dues à toute autre réaction ; il s'agit de la réduction de l'octooxyde de triuranium en dioxyde d'uranium, dont l'équation bilan s'écrit :

$$U_3O_8 + 2H_2 = 3UO_2 + 2H_2O$$

Cette simplification n'est toutefois pas abusive dans la mesure où elle ne restreint que légèrement le domaine de degrés d'avancement à interpréter, et elle est justifiée par le fait que le bilan massique expérimental est très proche du bilan massique théorique de cette réaction, d'au maximum 3,9 % au lieu de 3,8 %.

2.1. Modèle géométrique

2.1.1. Présentation du modèle géométrique

La poudre d'octooxyde de triuranium sera considérée comme constituée de grains sphériques, de même rayon r_0 dont la valeur de 0,16 µm a été obtenue à partir des mesures de surface spécifique présentées au paragraphe 1.5.3.2.

Compte tenu de l'allure des courbes de variations de la vitesse en fonction du degré d'avancement présentées précédemment, il apparaît nettement que ni le modèle de Mampel, ni le modèle de germination-croissance anisotrope avec développement interne limité par une réaction d'interface interne, ne peuvent être retenus. En effet, les courbes de vitesse en fonction du degré d'avancement obtenues pour ces deux modèles ont été présentées au

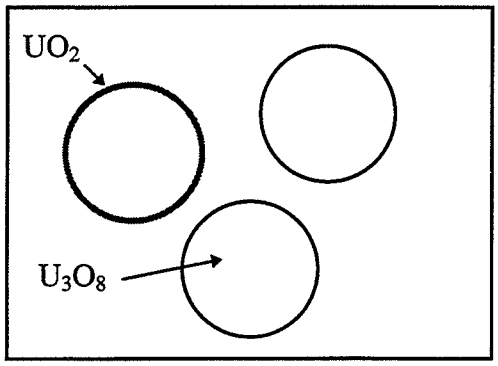
chapitre précédent (figures I.19 et I.20) ; leurs allures sont très différentes des courbes expérimentales que nous avons obtenues (figures II.16, II.17, II.18 et II.19).

Le modèle géométrique qui nous a permis de décrire la transformation est un modèle de germination-croissance anisotrope, dans lequel le développement de la nouvelle phase, dioxyde d'uranium, se fait vers l'intérieur du grain et l'étape limitant la croissance est une étape d'interface externe.

Rappelons les hypothèses d'un tel modèle et leurs conséquences sur la transformation d'un ensemble de grains. La germination de la phase dioxyde d'uranium se produit en surface des grains d'octooxyde de triuranium avec une fréquence spécifique de germination γ qui est un nombre de germes par seconde et par m^2 de surface des grains d'octooxyde de triuranium. La croissance tangentielle est supposée instantanée, c'est-à-dire que dès qu'un germe de dioxyde d'uranium se forme à la surface d'un grain, celle-ci est instantanément recouverte d'une couche de cette phase car la vitesse de croissance tangentielle est très grande par rapport à la vitesse de croissance radiale. La phase UO_2 se développe ensuite vers l'intérieur du grain, avec une réactivité de croissance correspondant à l'étape élémentaire supposée limitante. Dans le modèle choisi, cette étape limitante est une réaction se produisant à l'interface externe, c'est-à-dire la surface de grains qui sont recouverts par la couche de dioxyde d'uranium. Ceci sera confirmé par la modélisation physico-chimique qui rend compte des variations de la réactivité de croissance, Φ, avec les pressions partielles d'hydrogène et de vapeur d'eau.

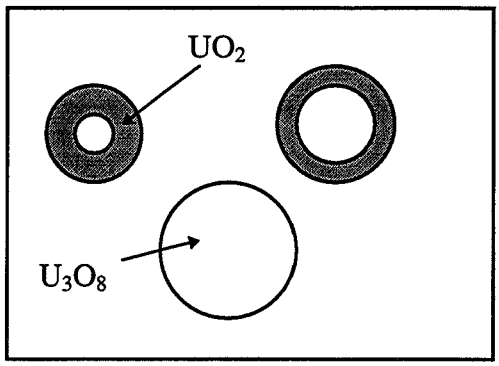
La figure II.20 permet d'illustrer l'état des grains de la poudre au cours de la transformation à un instant très proche de l'instant initial et à un instant t quelconque.

A un instant très proche de l'instant initial (figure II.20a), la poudre comporte des grains non attaqués, sur lesquels aucun germe n'a été formé, et des grains recouverts d'une fine couche de dioxyde d'uranium formée par croissance tangentielle instantanée d'un germe sur le grain. A un instant t quelconque (figure II.20b), la poudre peut présenter des grains d'octooxyde de triuranium non attaqués, et des grains partiellement, voire complètement transformés. Les grains sont recouverts d'une couche de dioxyde d'uranium d'autant plus épaisse qu'ils ont été attaqués plus tôt.



Instant initial + ε

figure 20a



Instant t quelconque

figure 20b

Figure II.20 : Evolution de la poudre au cours de la transformation selon un modèle de germination-croissance anisotrope développement interne limité par une réaction d'interface externe.

2.1.2. Mise en équation du modèle

Les calculs complets correspondant au modèle, ainsi que les expressions de la vitesse et du degré d'avancement de la réaction en fonction du temps sont présentés en annexe II. Nous nous contentons ici d'expliquer comment ces expressions ont été obtenues et ensuite, au paragraphe suivant, comment la comparaison entre le modèle et l'expérience peut être effectuée.

Si nous reprenons l'expression de la vitesse de la réaction obtenue pour un processus de germination-croissance, au chapitre I, paragraphe 3.2.2.2, en l'appliquant au cas présent, nous obtenons :

$$\frac{d\xi}{dt} = \gamma\Phi\int_o^t S_L(\tau)s_e(t,\tau)d\tau \qquad [II.5]$$

où :
- ☛ γ est la fréquence spécifique de germination de la phase UO_2 exprimée en nombre de germes par unité de surface et par unité de temps.
- ☛ Φ est la réactivité de croissance de la phase UO_2 exprimée en nombre de mole par unité de surface et par unité de temps.

γ et Φ sont indépendants du temps pour des conditions physico-chimiques fixées, pendant la réaction.

- $S_L(\tau)$ est la surface libre pour la germination du dioxyde d'uranium à l'instant τ, c'est-à-dire pour le présent modèle, la surface totale de tous les grains sur lesquels aucun germe de dioxyde d'uranium n'est apparu.
- $s_e(t, \tau)$ est la surface où se produit l'étape limitante qui est celle de l'interface externe, prise à un instant t, pour un grain qui a été attaqué en dioxyde d'uranium à un instant τ.

D'après les hypothèses du modèle, il apparaît nettement que les germes de dioxyde d'uranium se forment à des dates τ différentes et que les grains se transforment ensuite à la même vitesse de manière similaire. Par conséquent, à partir d'un certain temps, la poudre comportera des grains complètement transformés et des grains en cours de transformation. Il est nécessaire alors d'enlever, dans l'expression de la vitesse, la contribution des grains complètement transformés. Pour cela, introduisons le temps t_f, temps nécessaire pour transformer complètement un grain à partir du moment où il a été attaqué. En supposant que les premiers germes apparaissent à l'instant 0, entre 0 et t_f aucun grain n'est complètement transformé ; l'expression de la vitesse est :

Pour $t < t_f$:

$$\frac{d\xi}{dt} = \gamma\Phi\int_o^t S_L(\tau)s_e(t,\tau)d\tau \qquad [II.6]$$

Par contre, pour des temps $t > t_f$, les grains sur lesquels le dioxyde d'uranium est apparu entre 0 et $(t-t_f)$ sont complètement transformés. Il est nécessaire d'enlever leur contribution à la vitesse, ce qui donne :

Pour $t > t_f$:

$$\frac{d\xi}{dt} = \gamma\Phi\int_o^t S_L(\tau)s_e(t,\tau)d\tau - \gamma\Phi\int_o^{t-t_f} S_L(\tau)s_e(t,\tau)d\tau$$

ce qui s'écrit encore :

$$\frac{d\xi}{dt} = \gamma\Phi\int_{t-t_f}^{t} S_L(\tau)s_e(t,\tau)d\tau \qquad [II.7]$$

Il faut donc calculer les expressions de $S_L(\tau)$, $s_e(t, \tau)$ et de t_f. Les calculs sont présentés en Annexe II. Pour $S_L(\tau)$, l'expression suivante est obtenue :

$$S_L(\tau) = 4\pi r_0^2 \exp\left(-4\pi r_0^2 \gamma\tau\right) \qquad [II.8]$$

où r_0 est le rayon initial des grains et N_0 est le nombre total de grains.

Le calcul de $s_e(t,\tau)$ conduit à l'expression suivante :

$$s_e(t,\tau) = 4\pi r_0^2\left[1-(1-Z)\frac{Vm_{U_3O_8}\Phi}{3r_0}(t-\tau)\right]^2 \qquad [II.9]$$

où $Vm_{U_3O_8}$ est le volume molaire de l'octooxyde de triuranium, U_3O_8, égal à 100,3 cm^3/mol.

Z est le coefficient d'expansion volumique, il est défini comme le rapport des volumes molaires des phases finales et initiales ramenés à une mole d'uranium, c'est-à-dire :

$$Z = \frac{3Vm_{UO_2}}{Vm_{U_3O_8}} \qquad [II.10]$$

où Vm_{UO_2} est le volume molaire du dioxyde d'uranium, égal à 24,6 cm^3/mol.

La valeur théorique de Z calculée avec les valeurs de Vm_{UO_2} et $Vm_{U_3O_8}$ précédentes est 0,75. Une valeur de Z inférieure à 1 signifie que la transformation s'accompagne d'une diminution de volume, la nouvelle phase formée ayant un volume molaire plus faible que la phase initiale. Cette contraction de volume est responsable de la variation de la surface

externe, qui dans ce cas diminue lorsque le grain d'octooxyde de triuranium se transforme en dioxyde d'uranium. On peut remarquer d'ailleurs que pour une valeurs de Z égale à 1, l'expression de $s_e(t, \tau)$ est alors réduite à $4\pi r_0^2$ qui est la surface externe d'un grain, et qui reste constante pendant toute la transformation.

Le temps t_f nécessaire pour transformer complètement un grain a été calculé en annexe, on obtient l'expression suivante :

$$t_f = \frac{Z^{1/3} - 1}{Z - 1} \frac{3r_0}{Vm_{U_3O_8} \Phi} \qquad [II.11]$$

L'expression de la réactance, dérivée du degré d'avancement par rapport au temps, s'obtient à partir de l'expression de la vitesse absolue de la réaction $d\xi/dt$ en la divisant par M_0, nombre initial de moles d'uranium utilisées pour l'expérience.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{M_0} \frac{d\xi}{dt} \qquad [II.12]$$

La comparaison des courbes théoriques calculées par le modèle aux courbes expérimentales est facilitée par l'introduction de nombres sans dimension, qui permettent ensuite de calculer les valeurs de Φ et γ correspondant à l'expérience étudiée si celle-ci est en bon accord avec le modèle.

Ainsi, nous introduisons le temps réduit θ, défini par :

$$\theta = \frac{Vm_{U_3O_8} \Phi}{3r_0} t \qquad [II.13]$$

et pour les âges de naissance des germes, τ, un âge sans dimension, η, défini de manière analogue par :

$$\eta = \frac{Vm_{U_3O_8}\Phi}{3r_0}\tau \qquad [II.14]$$

Nous faisons intervenir le nombre sans dimension A défini au chapitre précédent [I.14], appelé paramètre du modèle, qui dans ce cas s'exprime de la manière suivante :

$$A = \frac{4\pi r_0^3 \gamma}{\frac{Vm_{U_3O_8}}{3}\Phi} \qquad [II.15]$$

Les expressions de θ, η et A données correspondent à la géométrie de notre modèle, grains sphériques de rayon r_0. Dans le cas d'une autre géométrie, ces expressions diffèrent de celles proposées, tout en gardant une forme semblable.

Le temps t_f est remplacé par le temps réduit θ_f qui est :

$$\theta_f = \frac{Vm_{U_3O_8}\Phi}{3r_0} t_f = \frac{Z^{1/3} - 1}{Z - 1} \qquad [II.16]$$

Dans ce nouveau système, avec les changements de variables t en θ et τ en η, la réactance théorique sera exprimée par $d\alpha/d\theta$ et le degré d'avancement par $\alpha(\theta)$.

$d\alpha/d\theta$ s'exprime en fonction de $d\alpha/dt$ et de $d\xi/dt$:

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = \frac{d\alpha}{dt}\frac{dt}{d\theta} = \frac{3r_0}{Vm_{U_3O_8}\Phi}\frac{d\alpha}{dt}$$
$$\frac{d\alpha}{d\theta} = \frac{3r_0}{Vm_{U_3O_8}\Phi}\frac{1}{M_0}\frac{d\xi}{dt} \qquad [II.17]$$

Il faut exprimer $s_e(t,\tau)$ et $S_L(\tau)$ en fonction des variables réduites θ, η et A, ce qui conduit aux expressions suivantes :

$$s_e(\theta,\eta) = 4\pi r_0^2\left[1-(1-Z)(\theta-\eta)\right]^2 \qquad [II.18]$$

et :

$$S_L(\eta) = 4\pi r_0^2\ N_0\ \exp(-A\eta) \qquad [II.19]$$

En reportant ces expressions $s_e(\theta, \eta)$ et $S_L(\eta)$ dans l'expression de la vitesse, on obtient les lois de variations $d\alpha/d\theta$ et $\alpha(\theta)$ sur les deux intervalles $\theta<\theta_f$ et $\theta>\theta_f$. La loi $\alpha(\theta)$ est obtenue par intégration de la vitesse $d\alpha/d\theta$. Après calcul et simplification, on obtient les expressions suivantes :

Si $\theta < \theta_f$:

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = 3A\int_o^\theta\left[1+(Z-1)(\theta-\eta)\right]^2 e^{-A\eta}d\eta \qquad [II.20]$$

et :

$$\alpha(\theta) = 3A\int_o^\theta\left[\int_o^\theta\left[1+(Z-1)(\theta-\eta)\right]^2 e^{-A\eta}d\eta\right]d\theta \qquad [II.21]$$

Si $\theta > \theta_f$:

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = 3A\int_{\theta-\theta_f}^\theta\left[1+(Z-1)(\theta-\eta)\right]^2 e^{-A\eta}d\eta \qquad [II.22]$$

et :

$$\alpha(\theta) = \alpha(\theta_f)+3A\int_{\theta_f}^\theta\left[\int_{\theta-\theta_f}^\theta\left[1+(Z-1)(\theta-\eta)\right]^2 e^{-A\eta}d\eta\right]d\theta \qquad [II.23]$$

Les formules développées obtenues après intégration sont données dans l'annexe II. Il est important de remarquer que le changement de variable effectué a permis d'éliminer Φ et γ; seuls θ et A interviennent dans les formules. Il faut maintenant utiliser ces fonctions théoriques, exprimées en fonction des variables réduites θ et A afin de les comparer aux courbes expérimentales et obtenir les valeurs de Φ et γ. Ceci sera l'objet du paragraphe suivant.

2.1.3. Comparaison des courbes théoriques aux courbes expérimentales

Les comparaisons ont été effectuées en utilisant un logiciel, « CIN », dans lequel des modèles sont programmés la vitesse $d\alpha/d\theta$ et le degré d'avancement α en fonction de θ, paramétrés par A.

La démarche de la confrontation des fichiers expérimentaux aux fichiers théoriques est la suivante.

Il est tout d'abord nécessaire de définir la vitesse réduite par rapport à un degré d'avancement fixé ; pour nos expériences et notre modèle, nous avons choisi le degré d'avancement 0,5. Cette vitesse réduite, notée $\omega_{0,5}$ est tracée en fonction du degré d'avancement et est définie par :

$$\omega_{0,5}(\alpha) = \frac{\left(\frac{d\alpha}{d\theta}\right)}{\left(\frac{d\alpha}{d\theta}\right)_{0,5}} \qquad [II.24]$$

Cette définition concerne les courbes théoriques calculées par le modèle. Cependant, il est important de remarquer que la vitesse réduite $\omega_{0,5}$ est aussi égale au rapport de la dérivée de l'avancement par rapport au temps expérimental t sur la même dérivée calculée au degré d'avancement 0,5 défini au chapitre I. En effet :

$$\omega_{0,5}(\alpha) = \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)\left(\frac{dt}{d\theta}\right)}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{0,5}\left(\frac{dt}{d\theta}\right)} = \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{0,5}}$$

La vitesse expérimentale $\left(d\alpha/dt\right)$ est déterminée pour chaque expérience par dérivation de la courbe intégrale $\alpha(t)$. En divisant par sa valeur pour $\alpha = 0,5$, on obtient la courbe $\omega_{0,5}(\alpha)$ expérimentale.

Les courbes $\omega_{0,5}(\alpha)$ expérimentales et théoriques, calculées en fonction de A et θ, peuvent alors être comparées. Le paramètre A est modifié par une méthode d'essai et erreur pour ajuster au mieux la courbe expérimentale. Quand l'accord entre théorie et expérience est bon pour une valeur de A déterminée, il doit exister une corrélation entre θ, temps réduit du modèle et t temps expérimental, θ ayant été défini par l'équation [II.13] :

$$\theta = \frac{Vm_{U_3O_8}\Phi}{3r_0}t \qquad [II.13]$$

La valeur de la pente de la droite de corrélation obtenue en traçant θ en fonction de t fournit la valeur $Vm_{U_3O_8}\Phi/3r_0$; $Vm_{U_3O_8}$ et r_0 étant des valeurs connues, la valeur de Φ peut être déduite du calcul de la corrélation.

La valeur de γ est déduite de celles de Φ et A en utilisant l'équation de définition de A [II.15].

Le changement de variable θ et t dans l'expression du degré d'avancement théorique permet de tracer la courbe théorique $\alpha(t)$ qui peut être comparée à la courbe expérimentale.

Le logiciel « CIN » comporte un programme qui permet de calculer la corrélation entre θ et t, et effectue le changement de variable. Pour chaque expérience, le modèle permet

d'accéder aux valeurs de Φ et γ en fonctions des conditions expérimentales, température et pression d'hydrogène.

2.1.4. Allure des courbes cinétiques théoriques et des variations de la vitesse réduite théorique en fonction du degré d'avancement

Les figures II.21 et II.22 représentent respectivement les courbes théoriques $\omega_{0,5}(\alpha)$ et $\alpha(\theta)$ calculées pour différentes valeurs du paramètre A, et pour la valeur Z = 0,75, correspondant à la réaction étudiée. Les courbes de vitesse présentent un maximum dont la position varie en fonction de la valeur de A, ce maximum correspond au point d'inflexion des courbes cinétiques. Sa position sera repérée par la valeur du degré d'avancement au maximum, notée α_i.

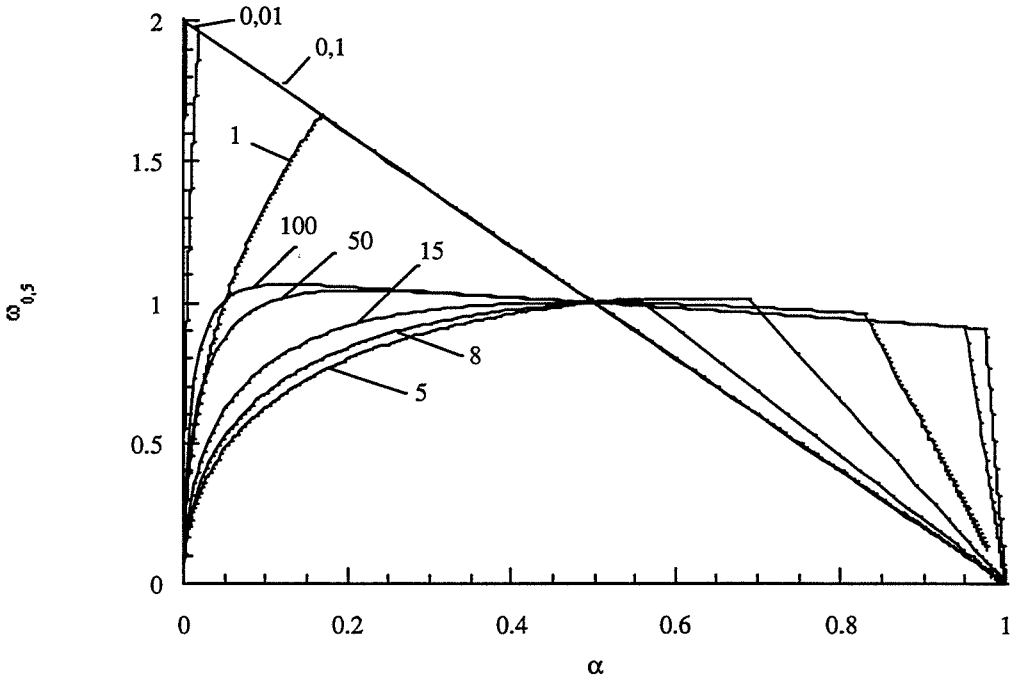


Figure II.21 : Variations de la vitesse réduite en fonction du degré d'avancement théoriques ; courbes obtenues pour différentes valeurs de A.

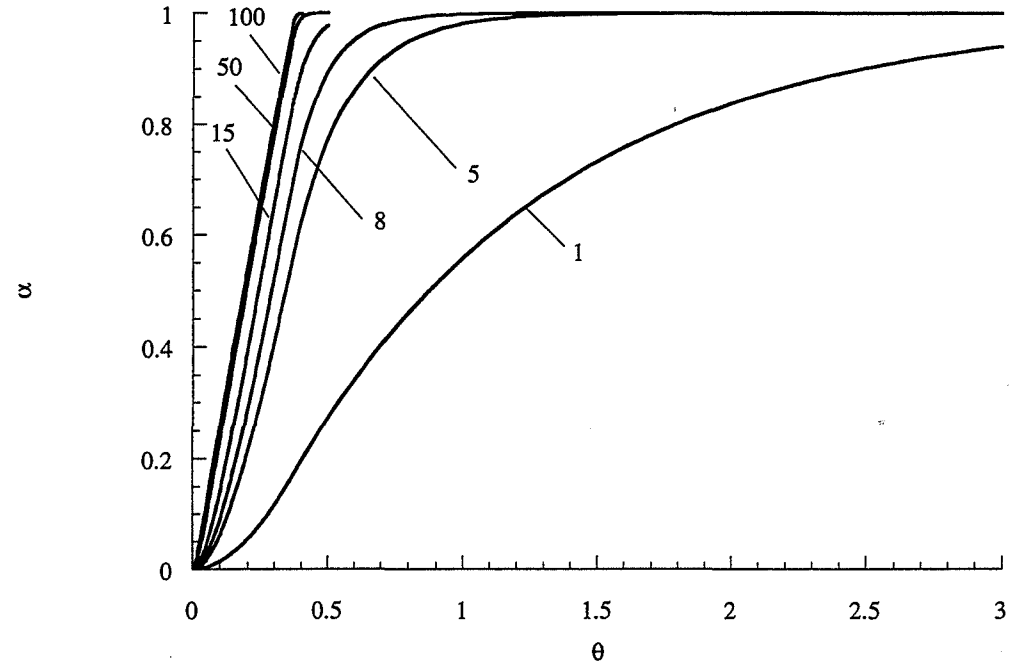


Figure 22a

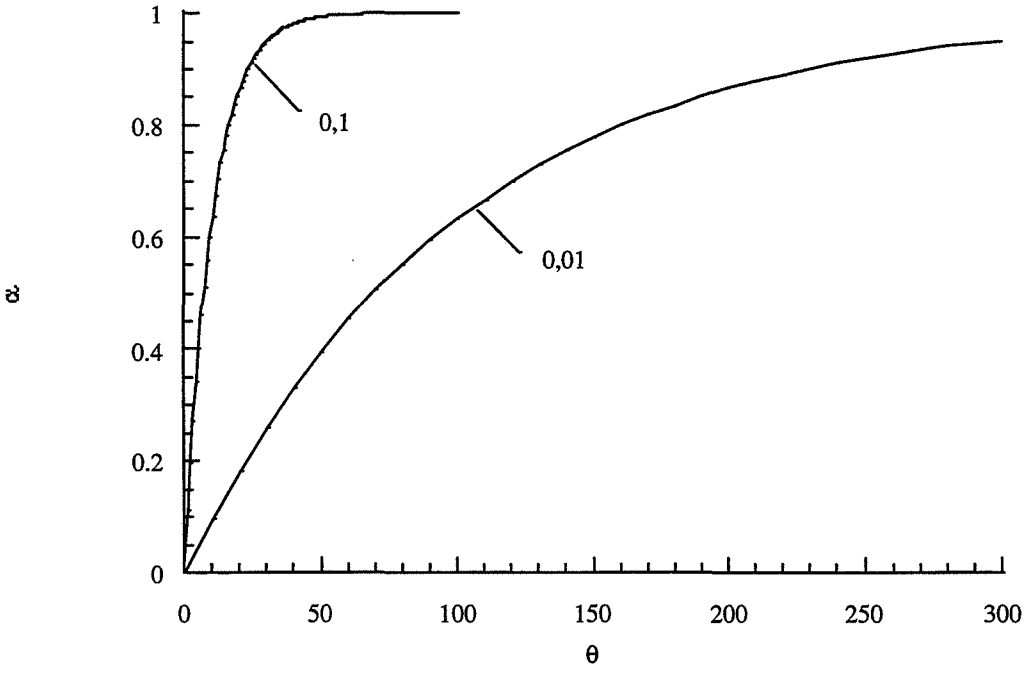


Figure 22b

Figure II.22 : Courbes cinétiques théorique obtenues pour différentes valeurs du paramètre A : comprises entre 1 et 100 (figure II.22a) et de 0,01 et 0,1 (figure II.22b).

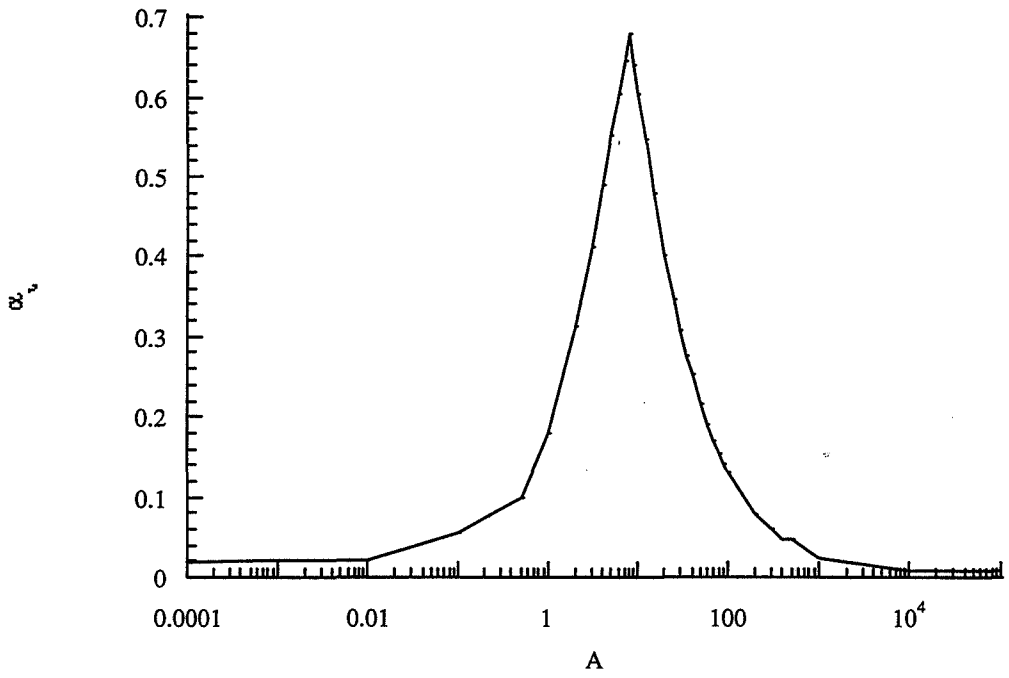


Figure II.23 : Variations de la valeur du degré d'avancement au point d'inflexion de la courbe cinétique en fonction du paramètre A pour un modèle de germination croissance anisotrope développement interne dont l'étape limitant la croissance est située à l'interface externe, calculé pour Z = 0,75, dans le cas de grains sphériques.

La figure II.23 représente les variations de α_i. en fonction du paramètre A. La courbe obtenue présente un maximum très marqué pour A = 8, et vaut 0,68. Autour de cette valeur de A, α_i. varie beaucoup par augmentation ou diminution de A. Par contre, pour des valeurs de A supérieures à 100 ou inférieures à 0,1, les variations de α_i sont faibles lorsque A varie, même d'un facteur 10 ou 100.

La position du maximum de la courbe α_i. en fonction de A délimite deux domaines.

- Les valeurs de A situées à gauche de la valeur A = 8 déterminent un domaine dit « A faible ». Si on reprend la définition de A donnée par l'équation [II.15] :

$$A = \frac{4\pi r_0^3 \gamma}{\frac{Vm_{U_3O_8}}{3}\Phi} \qquad [II.15]$$

On voit que lorsque A diminue, le rapport γ/Φ diminue pour r_0 fixé. Cela signifie donc que la réactivité de croissance Φ devient de plus en plus forte par rapport à la fréquence spécifique de germination γ.

La valeur de α_i tend vers 0 lorsque A diminue, ce qui signifie que l'allure des courbes cinétiques évolue vers des courbes sans point d'inflexion, donc caractéristiques d'un cas limite. Dans ce cas, il s'agit du cas limite de croissance instantanée.

- Les valeurs de A situées à droite de la valeur A = 8 déterminent un domaine dit « A fort ». Lorsque A augmente, le rapport γ/Φ augmente pour r_0 fixé, c'est-à-dire que la fréquence spécifique de germination γ devient de plus en plus forte par rapport à la réactivité de croissance Φ. La valeur de α_i tend vers 0 lorsque A augmente ; dans ce domaine également, l'allure des courbes cinétiques évolue vers des courbes sans point d'inflexion lorsque A augmente, donc caractéristiques d'un cas limite. Dans ce domaine, il s'agit du cas limite de germination instantanée, développement interne limité par une réaction d'interface externe calculé pour des grains sphériques.

L'étude des courbes de vitesse et des courbes cinétiques présentées aux figures II.21 et II.22 montre que l'allure des courbes évolue beaucoup pour des valeurs de A situées autour de 8. Lorsque A s'éloigne de cette valeur en diminuant, les courbes de vitesse tendent vers des courbes quasiment linéaires, décroissantes ; les courbes cinétiques correspondantes sont de forme incurvée. Les courbes de variations de la vitesse réduite en fonction du degré d'avancement calculées pour des valeurs de A égale à 0,01 et 0,1 sont très semblables, bien que les valeurs de A correspondantes diffèrent d'un facteur 10.

Lorsque A s'éloigne de la valeur 8 en augmentant, le maximum des courbes de variations de la vitesse réduite en fonction du degré d'avancement se rapproche de plus en plus de l'origine, puis la fin de la courbe est quasiment linéaire et faiblement décroissante. Parallèlement, l'allure des courbes cinétiques évolue vers des droites. Dans ce cas, on remarque également que les courbes de vitesse et les courbes cinétiques obtenues pour A = 50 et A = 100 sont très semblables.

En conclusion, il ne sera pas toujours facile de déterminer précisément la valeur de A donnant le meilleur accord avec la courbe expérimentale, surtout dans les domaines où l'allure des courbes de vitesse et des courbes cinétiques évolue très peu lorsque A varie. Cette difficulté à ajuster le paramètre A va ensuite générer une incertitude sur la valeur de Φ et surtout sur celle de γ.

Compte tenu de l'allure des courbes expérimentales qui ont été présentées au paragraphe 1.6, et de l'allure des courbes théoriques, les valeurs du paramètre A permettant d'obtenir des courbes semblables aux expériences sont situées dans le domaine A fort. Il a donc été nécessaire de se placer dans ce domaine de valeurs de A pour ajuster au mieux les courbes expérimentales de variations de la vitesse réduite en fonction du degré d'avancement.

2.1.5. Accord entre le modèle et les courbes expérimentales

2.1.5.1. Courbes expérimentales obtenues par réduction à 510°C

Les variations expérimentales de la vitesse réduite en fonction du degré d'avancement et les courbes cinétiques ont été confrontées aux courbes théoriques calculées à partir du modèle, en essayant d'interpréter au mieux la partie de la courbe pour des valeurs du degré d'avancement supérieures à 0,2. Il a en effet été constaté la présence d'un premier maximum qui ne peut pas être obtenu par ce modèle.

La figure II.24 représente la comparaison des variations des vitesses réduites expérimentales et théoriques en fonction du degré d'avancement pour des valeurs de A de 40, 60 et 80. L'expérience a été réalisée sous une pression d'hydrogène de 2,2 kPa.

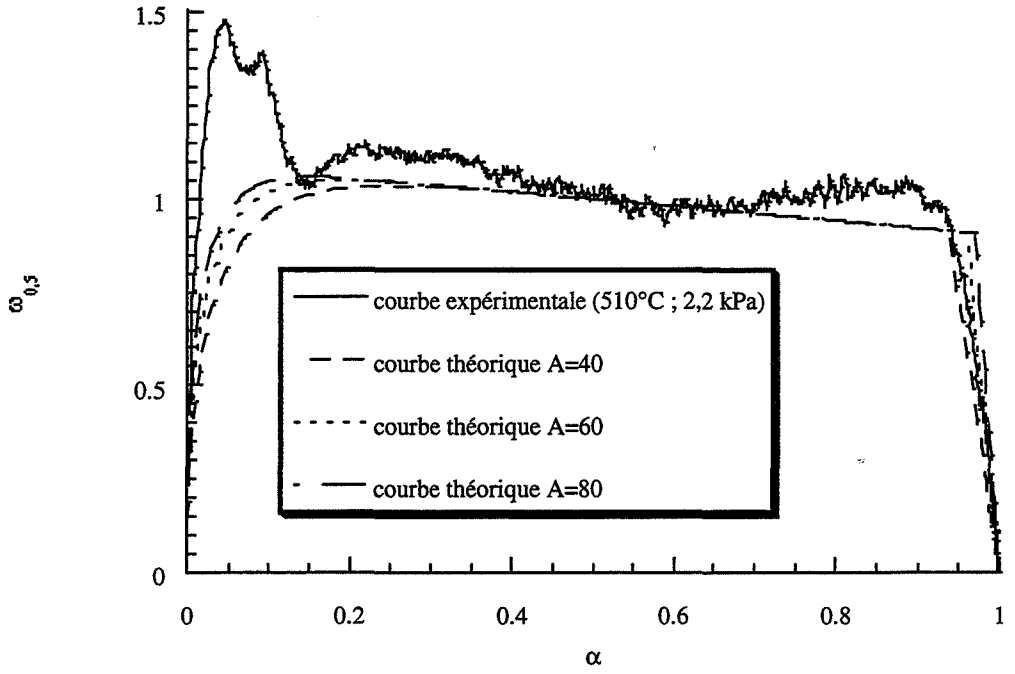


Figure II.24 : Variations des vitesses réduites théoriques (A = 40, 60 et 80) et expérimentale en fonction du degré d'avancement à 510°C, sous une pression d'hydrogène de 2,2 kPa.

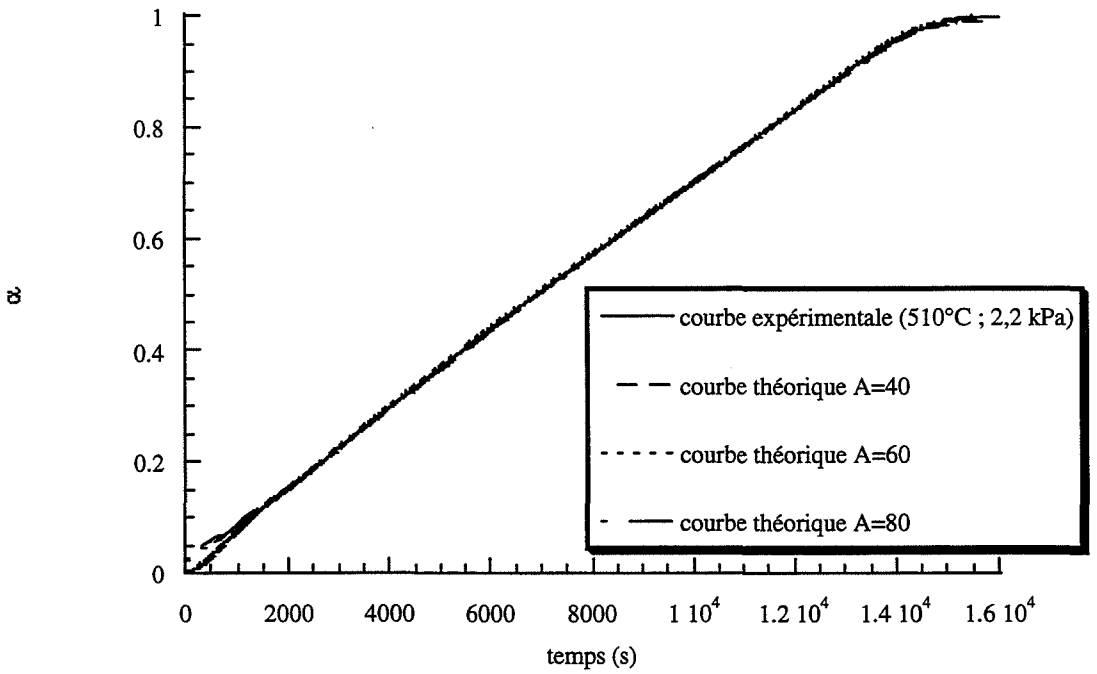


Figure II.25 : Courbes cinétiques théoriques (A = 40, 60 et 80) et expérimentale à 510°C, sous une pression d'hydrogène de 2,2 kPa.

Les courbes théoriques présentent un bon accord avec la courbe de vitesse expérimentale pour des valeurs du degré d'avancement supérieures à 0,2. Cependant, il est difficile de choisir dans le domaine de valeurs de A, entre 40 et 80, compte tenu de la précision de la courbe expérimentale. En ce qui concerne les courbes cinétiques expérimentales et théoriques correspondantes, présentées sur la figure II.25, les mêmes remarques peuvent être faites : les courbes théoriques et expérimentales sont en bon accord pour des valeurs du degré d'avancement supérieures à 0,2 et les courbes cinétiques calculées pour différentes valeurs de A donnent un accord semblable avec la courbe cinétique expérimentale.

Lorsque la pression d'hydrogène augmente, l'allure des courbes de vitesse évolue ; la valeur de A doit donc être ajustée au mieux pour tenir compte de cette évolution.

La figure II.26 représente les variations de la vitesse réduite en fonction du degré d'avancement obtenues sous une pression d'hydrogène de 19,2 kPa ; cette courbe a été comparée à une courbe théorique pour une valeur de A égale à 30. Pour cette expérience, une valeur de A comprise entre 30 et 40 donnerait également un bon accord avec l'expérience. La courbe théorique représente bien la courbe expérimentale pour des valeurs du degré d'avancement supérieures à 0,2.

Les courbes cinétiques présentées sur la figure II.27 confirment ce résultat.

La figure II.28 représente les variations de la vitesse réduite en fonction du degré d'avancement obtenue sous la plus forte pression d'hydrogène du domaine exploré 38 kPa. Cette courbe a été interprétée par une courbe théorique calculée pour une valeur de A égale à 15. Les courbes expérimentales et théoriques sont en bon accord pour des valeurs du degré d'avancement comprises entre 0,2 et 0,9. La même observation peut être faite sur les courbes cinétiques qui sont représentées sur la figure II.29 : pour cette expérience, un désaccord avec le modèle est remarqué pour le début de la courbe, mais également en fin de réaction.

Pour l'ensemble des résultats, l'accord avec le modèle est satisfaisant ; les courbes cinétiques ont pu être interprétées sur un large domaine, pour des valeurs du degré d'avancement supérieures à 0,2. Seule la courbe cinétique obtenue sous la plus forte pression d'hydrogène, 38 kPa, présente un désaccord visible avec le modèle pour la fin de la réaction.

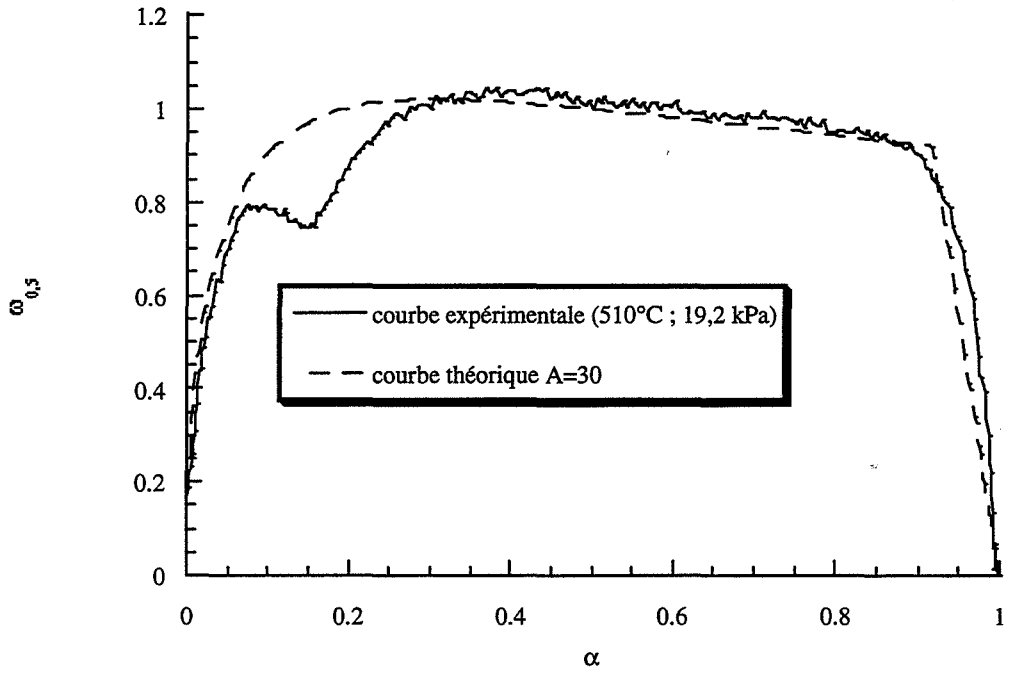


Figure II.26 : Variations des vitesses réduites théorique (A = 30) et expérimentale en fonction du degré d'avancement à 510°C sous une pression d'hydrogène de 19,2 kPa.

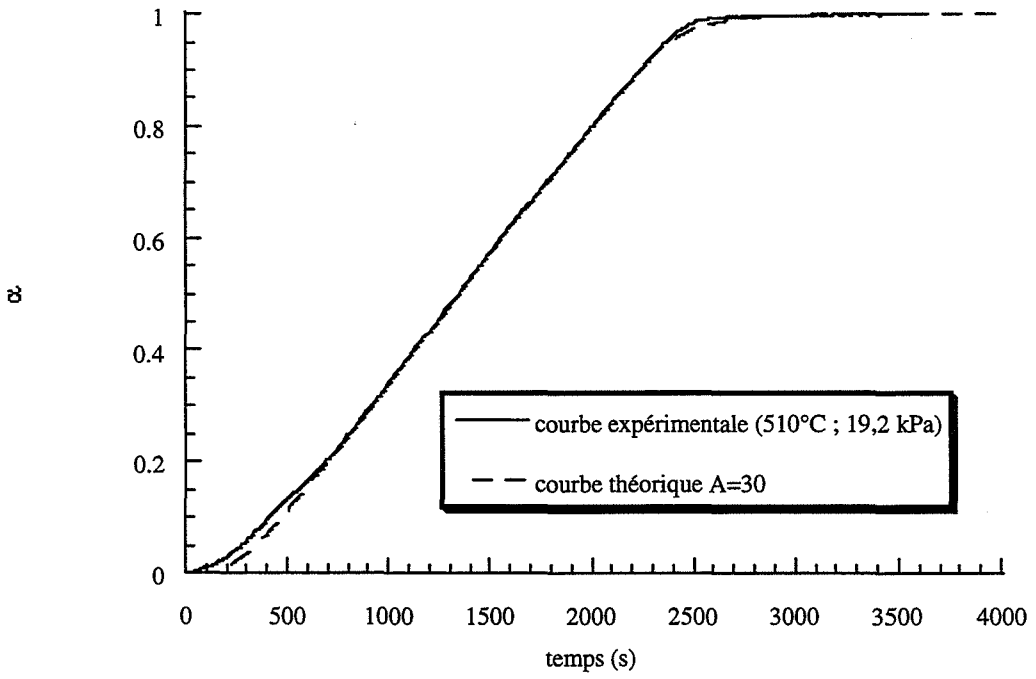


Figure II.27 : Courbes cinétiques théorique (A = 30) et expérimentale à 510°C sous une pression d'hydrogène de 19,2 kPa.

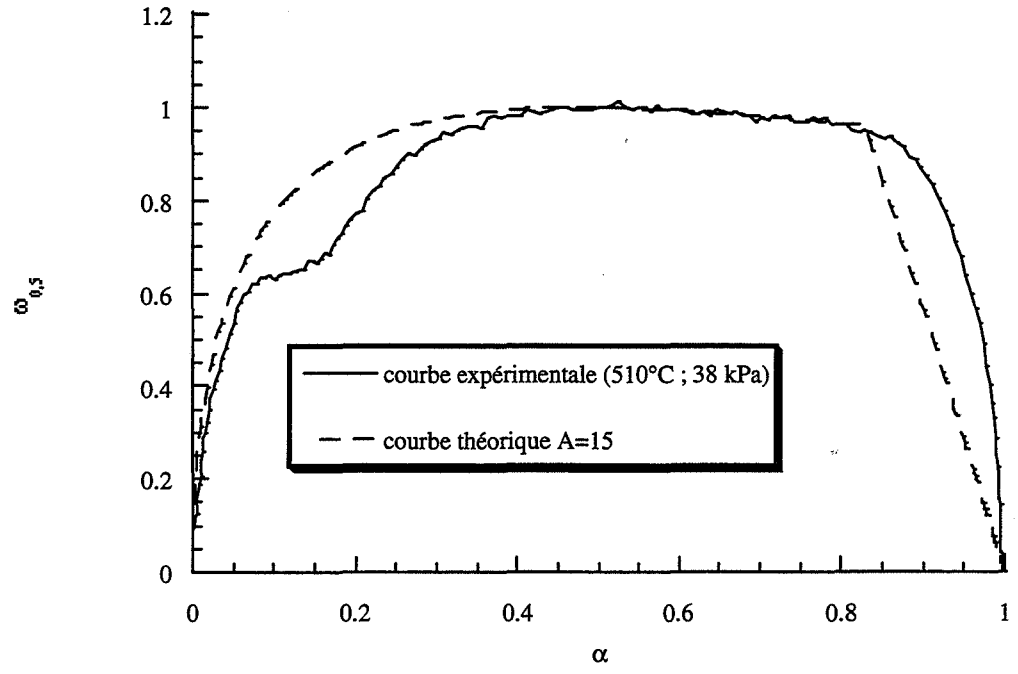


Figure II.28 : Variations des vitesses réduites théorique (A = 15) et expérimentale en fonction du degré d'avancement à 510°C, sous une pression d'hydrogène de 38 kPa.

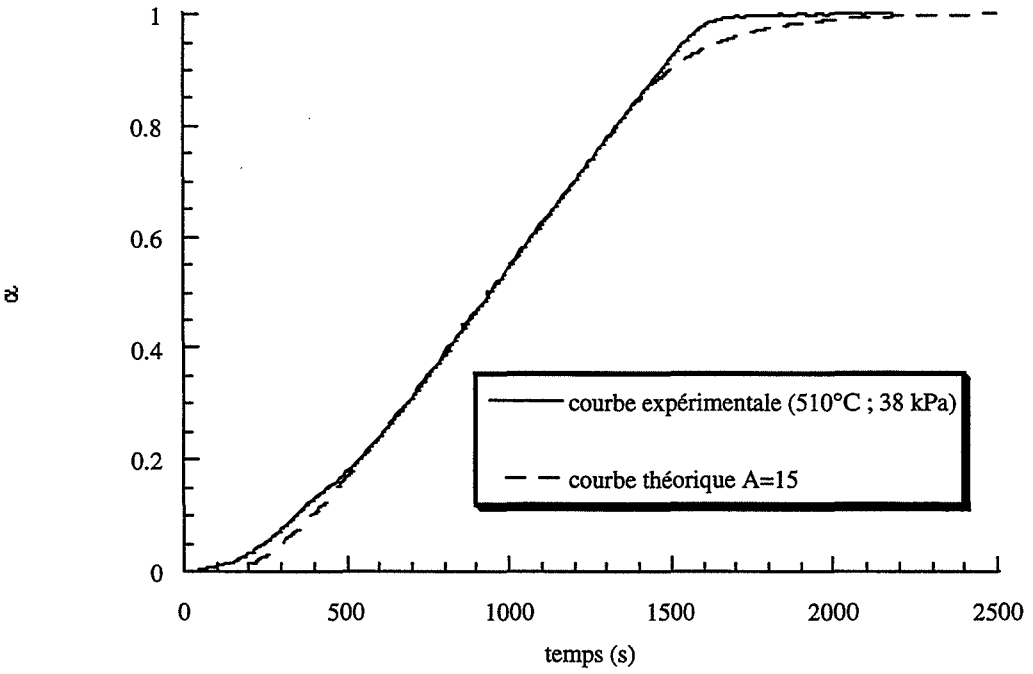


Figure II.29 : Courbes cinétiques théorique (A = 15) et expérimentale pour une expérience réalisée à 510°C sous une pression d'hydrogène de 38 kPa.

2.1.5.2. Courbes expérimentales obtenues à des températures de réduction plus élevées

Les courbes cinétiques et les courbes de variations de la vitesse réduite en fonction du degré d'avancement obtenues pour des températures de réduction de 550°C à 600°C ont été présentées au paragraphe 1.6, sur les figures II.17, II.18 et II.19. Le premier maximum de vitesse observé au début de la réaction est plus ou moins marqué suivant les conditions expérimentales : en effet, son intensité diminue lorsque la vitesse de la réaction augmente. Ces courbes montrent également une augmentation de la vitesse en fin de réaction, pour des valeurs du degré d'avancement supérieures à 0,65.

Le modèle proposé ne permet pas de rendre compte, ni du premier maximum observé sur les courbes de vitesse, ni de l'augmentation de vitesse en fin de réaction, ce qui restreint considérablement le domaine d'interprétation possible des courbes, qui ne correspondra qu'à des valeurs du degré d'avancement comprises entre 0,2 et 0,7.

De manière générale, l'accord entre courbes expérimentales et courbes théoriques est d'autant moins bon que la réaction est rapide, c'est-à-dire quand la température ou la pression d'hydrogène augmente.

Les figures II.30 et II.31 représentent respectivement les variations de la vitesses réduite en fonction du degré d'avancement et la courbe cinétique obtenues pour une expérience réalisée à 550°C, sous une pression d'hydrogène de 2,2 kPa. Ces résultats ont été interprétés par le modèle proposé calculé pour une valeur du paramètre A de 60.

Les courbes théoriques calculées sont également représentées sur les figures et l'accord entre modèle et expérience est très satisfaisant, ce pour l'ensemble de la courbe.

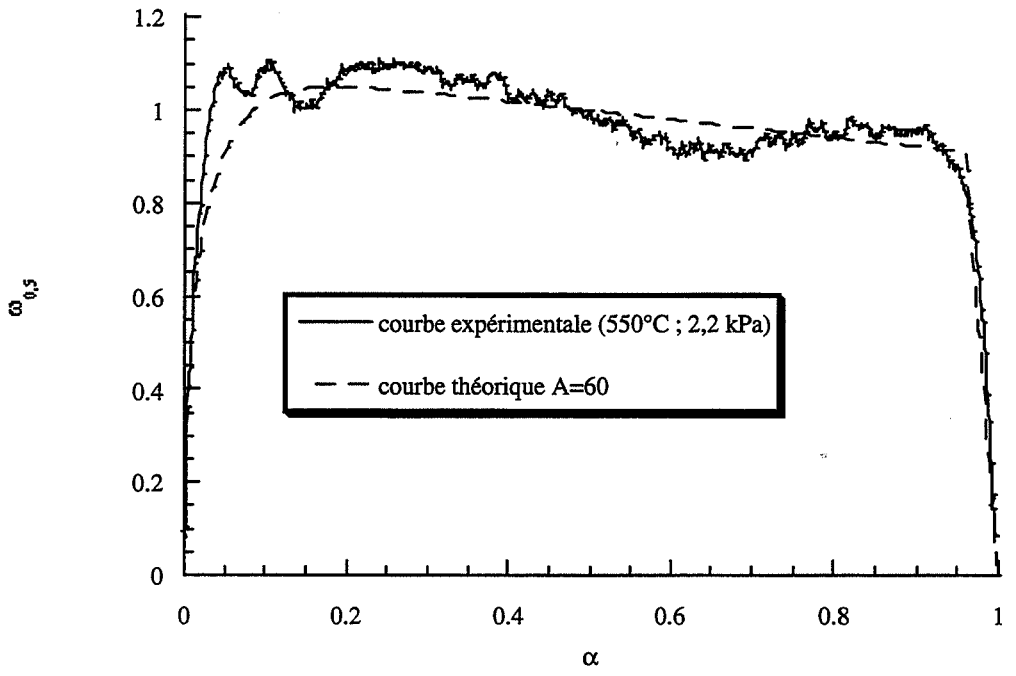


Figure II.30 : Variations des vitesses réduites théorique (A = 60) et expérimentale en fonction du degré d'avancement à 550°C, sous une pression d'hydrogène de 2,2 kPa.

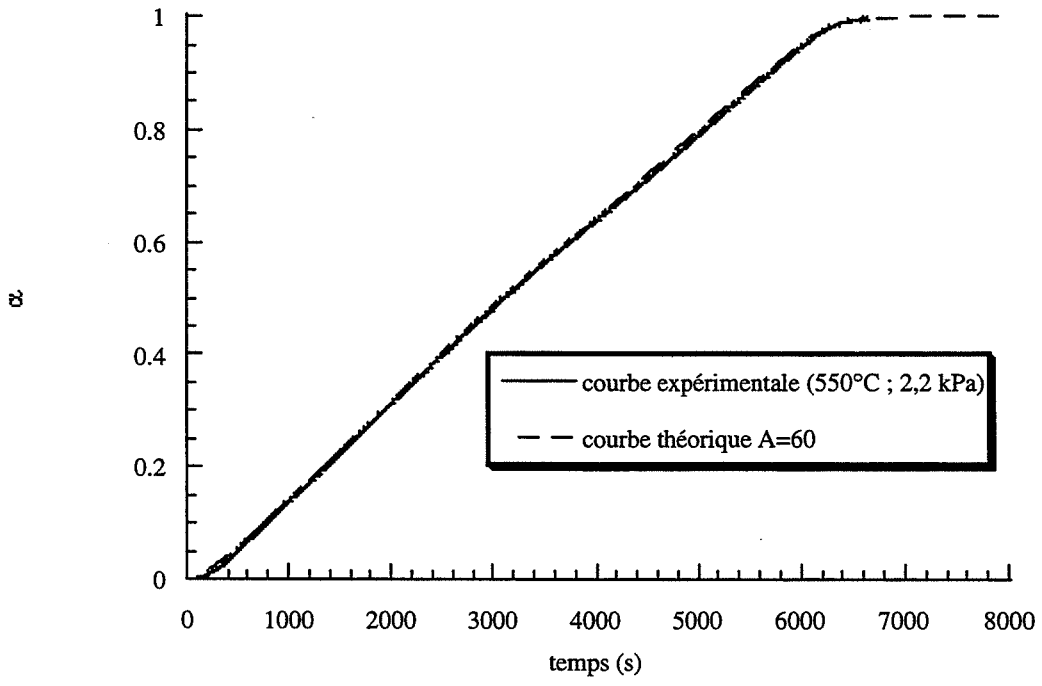


Figure II.31 : Courbes cinétiques théorique (A = 60) et expérimentale, expérience réalisée à 550°C, sous une pression d'hydrogène de 2,2 kPa.

Par contre, pour la température de réduction et la pression d'hydrogène les plus fortes du domaine d'étude, l'accord entre le modèle et l'expérience est beaucoup moins bon. Les figures II.32 et II.33 représentent respectivement les variations de la vitesse réduite en fonction du degré d'avancement et la courbe cinétique obtenue pour une expérience réalisée à 600°C, sous une pression d'hydrogène de 13,3 kPa. Les courbes théoriques permettant d'interpréter au mieux cette expérience ont été obtenues pour une valeur de A égale à 8 et sont représentées sur ces deux figures. Seul le domaine de valeurs du degré d'avancement compris entre 0,2 et 0,7 est correctement interprété par le modèle. Pour le reste des courbes, aussi bien courbes de vitesse que courbes cinétiques, un important désaccord est remarqué, surtout pour la fin de la réaction.

Bien que l'ensemble des expériences n'ait pas été interprété de manière toujours très satisfaisante, nous retenons les déterminations de la réactivité de croissance Φ et la fréquence spécifique de germination γ à partir de toutes les expériences. En effet, les courbes cinétiques expérimentales sont interprétées au pire entre $\alpha = 0,2$ et $\alpha = 0,7$. Ultérieurement sera proposée une interprétation pour l'augmentation de la vitesse en fin de réaction. La précision sur les valeurs de la réactivité de croissance est de $\pm$ 5% et sur la fréquence spécifique de germination, de $\pm$ 20% ; cette incertitude provient d'une part, de la reproductibilité des résultats expérimentaux, d'autre part, de la difficulté à ajuster les courbes expérimentales avec une grande précision sur la valeur de A

2.1.6. Influence des paramètres physico-chimiques, pression d'hydrogène et température, sur la réactivité de croissance et la fréquence spécifique de germination

Pour chacune des courbes expérimentales, obtenues pour une pression d'hydrogène et une température fixée, la comparaison au modèle permet d'obtenir la valeur de Φ, réactivité de croissance et de γ, fréquence spécifique de germination, selon le protocole qui a été exposé au paragraphe 2.1.3. Ainsi, les variations de Φ et de γ peuvent être tracées en fonction de la pression partielle d'hydrogène et de la température.

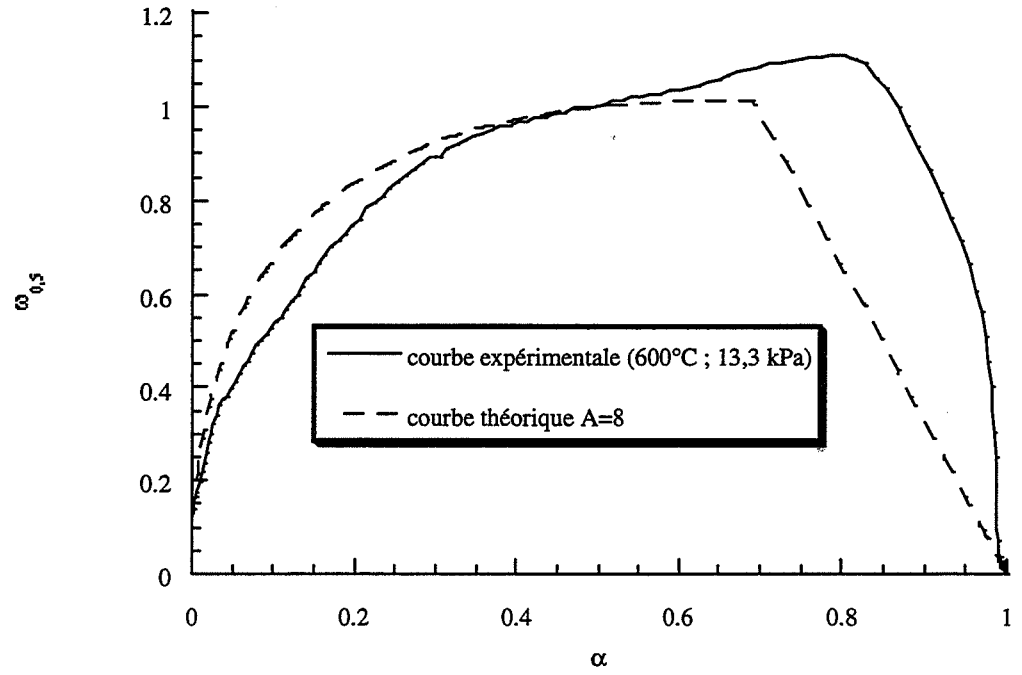


Figure II.32 : Variations des vitesses réduites théorique (A = 8) et expérimentale en fonction du degré d'avancement à 600°C, sous une pression d'hydrogène de 13,3 kPa.

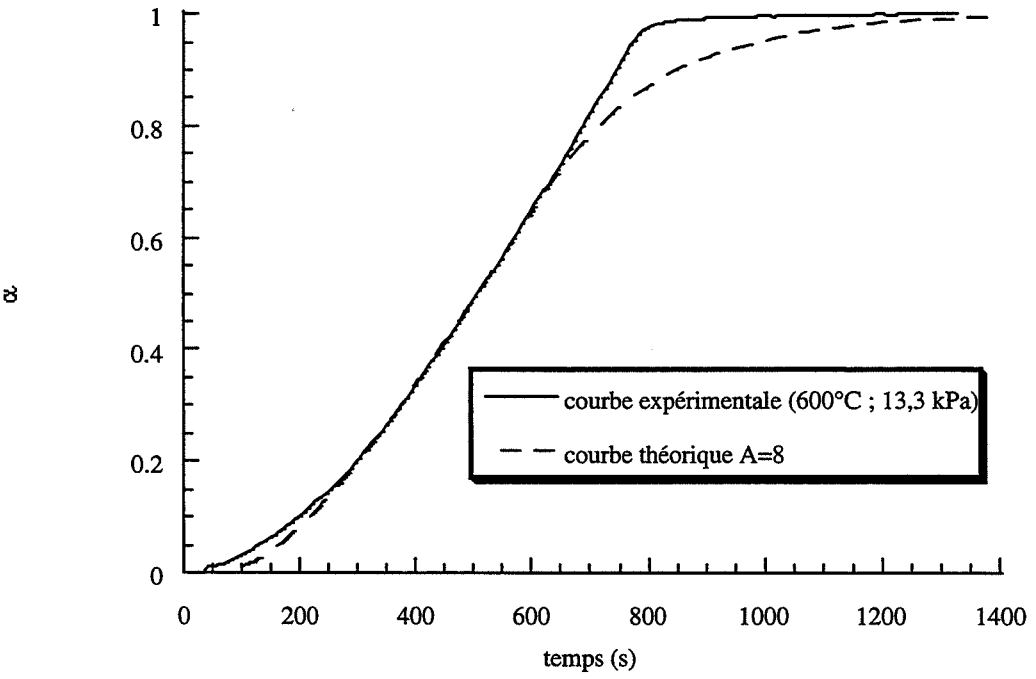


Figure II.33 : Courbes cinétiques théorique (A = 8) et expérimentale, expérience réalisée à 600°C, sous une pression d'hydrogène de 13,3 kPa.

La figure II.34 représente les variations de la réactivité de croissance Φ, en fonction de la pression d'hydrogène, aux différentes températures de réduction étudiées : 510°C, 550°C, 575°C et 600°C.

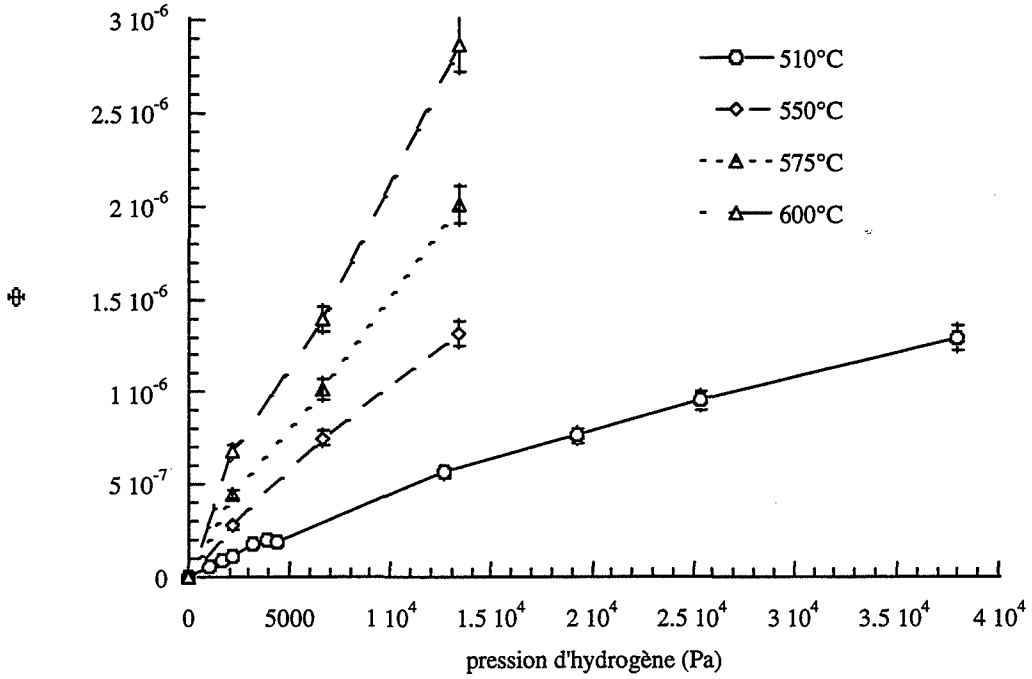


Figure II.34 : Variations de la réactivité de croissance Φ en fonction de la pression d'hydrogène aux différentes températures de réduction étudiées.

Aux différentes températures étudiées, la réactivité de croissance est une fonction croissante de la pression d'hydrogène. Pour une pression d'hydrogène fixée, on peut aussi remarquer que la vitesse spécifique augmente avec la température.

La figure II.35 représente les variations de la fréquence spécifique de germination avec la pression d'hydrogène, aux différentes températures étudiées.

A 510°C, γ augmente avec la pression d'hydrogène puis sa valeur se stabilise au dessus de 20 kPa.

Pour les autres températures, les valeurs de γ ont été obtenues pour trois pressions d'hydrogène inférieures à 15 kPa ; ces valeurs peuvent être aussi considérées comme fonction croissante de la pression d'hydrogène compte tenu des barres d'erreur.

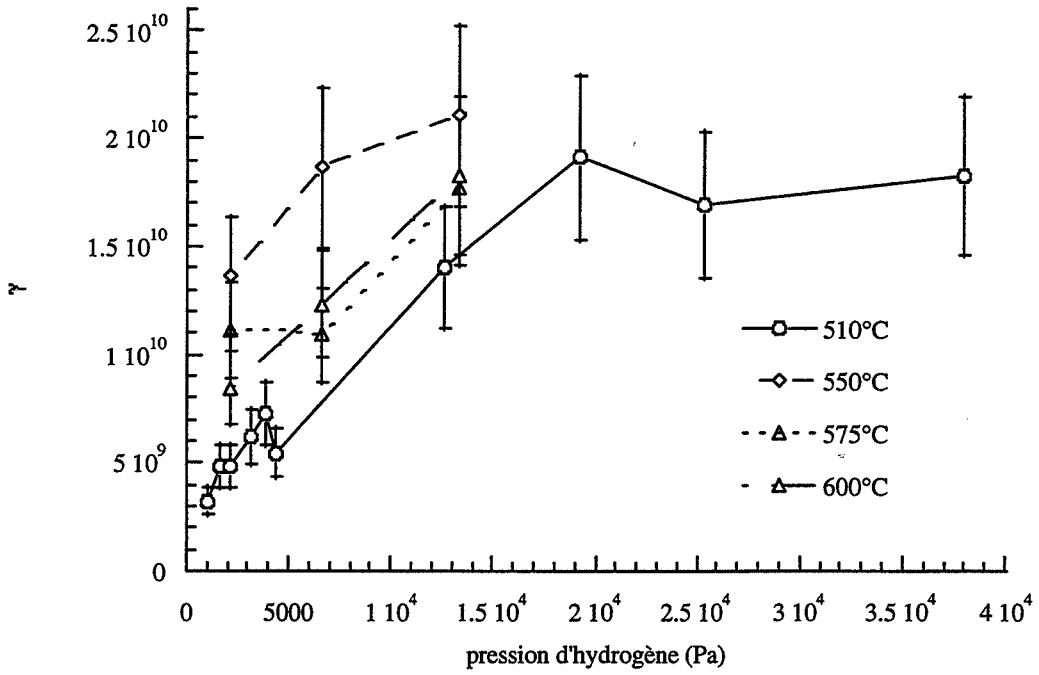


Figure II.35 : Variations de la fréquence spécifique de germination γ en fonction de la pression d'hydrogène aux différentes températures étudiées.

Il est difficile de donner une tendance précise concernant l'influence de la température sur γ . Les figures II.36, II.37 et II.38 représentent les variations de γ en fonction de la température pour les pressions d'hydrogène de 2,2 kPa, 6,7 kPa et 13,3 kPa respectivement.

Les valeurs obtenues pour une pression d'hydrogène de 2,2 kPa (figure II.36) présentent un maximum à 550°C.

Aux autres pressions d'hydrogène, 6,7 kPa et 13,3 kPa, compte tenu des barres d'erreur, la présence d'un maximum ne peut être affirmée.

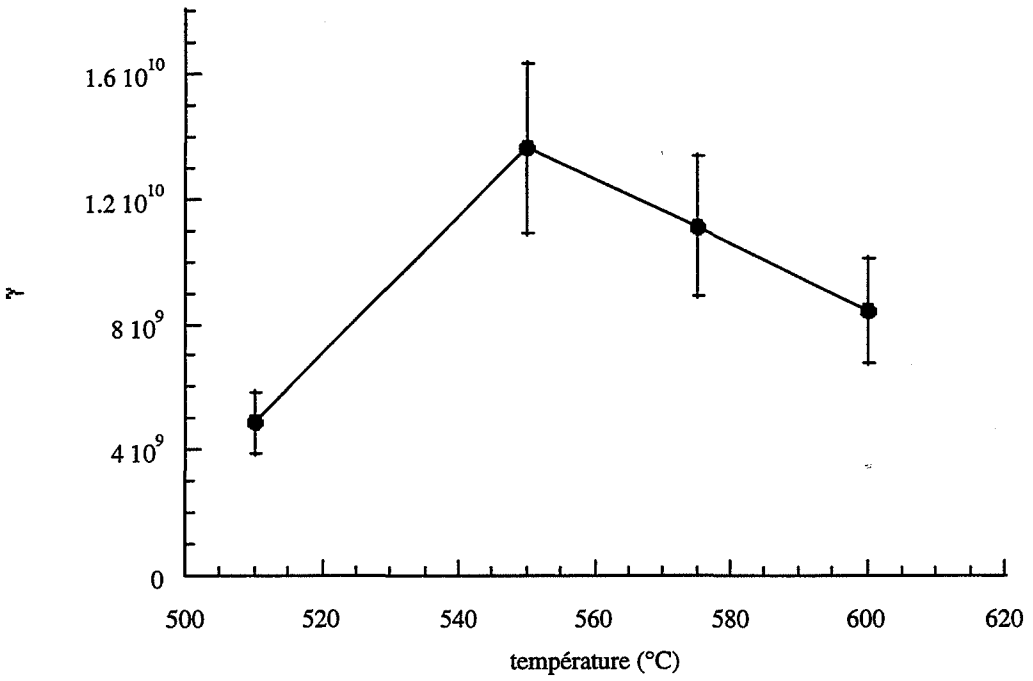


Figure II.36 : Variations de γ en fonction de la température pour une pression d'hydrogène de 2,2 kPa.

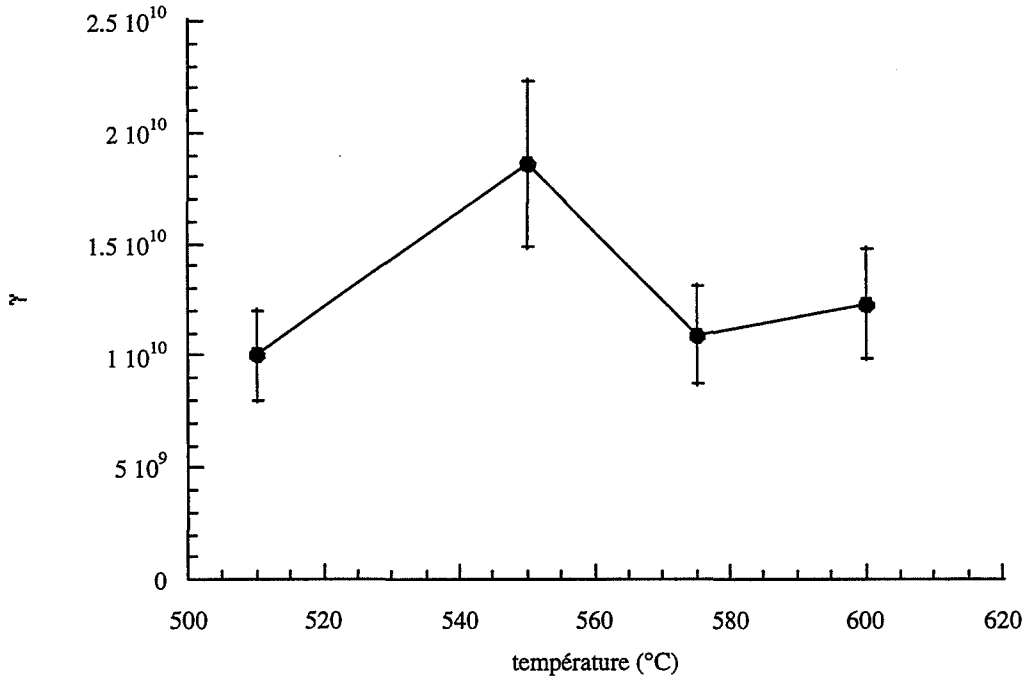


Figure II.37 : Variations de γ en fonction de la température pour une pression d'hydrogène de 6,7 kPa.

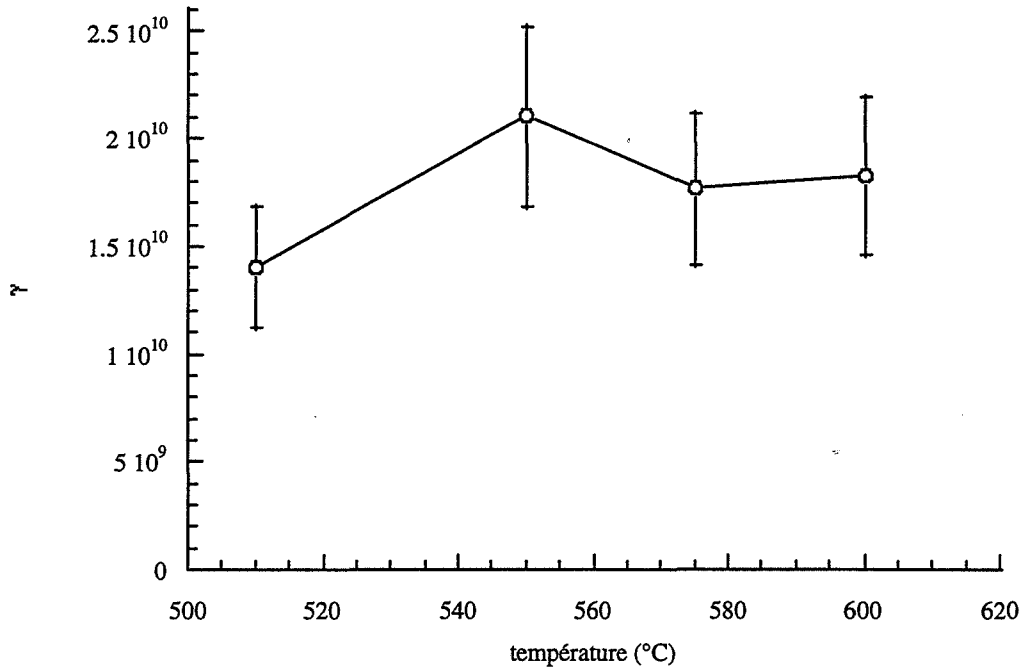


Figure II.38 : Variations de γ en fonction de la température pour une pression d'hydrogène de 13,3 kPa.

Les variations de la réactivité de croissance et de la fréquence spécifique de germination en fonction des pressions partielles des gaz sont interprétées par la modélisation physico-chimique. Dans les deux paragraphes suivants seront proposés deux modèles physico-chimiques, permettant d'interpréter respectivement les variations de Φ et de γ en fonction de la pression d'hydrogène. Le modèle physico-chimique de croissance doit respecter les hypothèses du modèle géométrique, c'est-à-dire le développement interne du dioxyde d'uranium et l'étape limitante située à l'interface externe.

2.2. Modèle physico-chimique de croissance

2.2.1. Présentation du modèle physico-chimique de croissance

Le modèle physico-chimique proposé a pour but d'interpréter les variations de la réactivité de croissance, Φ, avec la pression d'hydrogène. Les deux phases solides, octooxyde de triuranium, U_3O_8, et dioxyde d'uranium, UO_2, seront décrites à l'aide de leurs éléments de structure en utilisant la notation Kröger [44].

L'octooxyde de triuranium sera écrit :

$$\left(U_{U^{6+}}\right),\left(U_{U^{4+}}\right),\left(O_O\right)$$

c'est-à-dire qu'il contient des ions uranium hexavalents, notés $\left(U_{U^{6+}}\right)$, des ions uranium tétravalents, notés $\left(U_{U^{4+}}\right)$, et des ions oxygène en site oxygène, notés $\left(O_O\right)$.

Le dioxyde d'uranium UO_2 contient des ions uranium tétravalents notés $\left(U_U\right)$, des ions oxygène en site oxygène $\left(O_O\right)$. Nous avons considéré les défauts usuels du dioxyde d'uranium qui sont des ions uranium hexavalents en site uranium, notés $\left(U_U^{\cdot\cdot}\right)$, et des ions oxygène en positon interstitielle, $\left(O_i^{''}\right)$.

Le mécanisme proposé fait intervenir des étapes supposées élémentaires. A l'interface externe, la surface du grain, deux étapes sont envisagées. La première étape est l'adsorption d'hydrogène gazeux qui se dissocie et réagit avec deux ions oxygène de surface pour produire deux ions hydroxyde de surface :

$$H_2 + 2O_{O_s}^{\times} + U_U^{\cdot\cdot} \Leftrightarrow 2OH_{O_s}^{\cdot} + U_U \qquad (1)$$

La deuxième étape est la désorption de l'eau par réaction entre deux ions hydroxyde de surface et un ion oxygène en position interstitielle qui a migré de l'interface interne vers l'interface externe :

$$2OH_{O_s}^{\cdot} + O_i^{''} \Leftrightarrow 2O_{O_s}^{\times} + H_2O + V_i^{\times} \qquad (2)$$

Les deux étapes (1) et (2) font intervenir des défauts de la phase dioxyde d'uranium, $\left(U_U^{\cdot\cdot}\right)$ et $\left(O_i^{''}\right)$. Ces défauts sont créés à l'interface interne, qui est l'interface entre les deux phases octooxyde de triuranium et dioxyde d'uranium. Ces défauts migrent de l'interface

interne vers l'interface externe : l'étape 3 du mécanisme est la diffusion de ces défauts, par saut des trous d'électrons piégés sur les ions uranium, pour la diffusion de $\left(U_U^{\cdot}\right)$.

A l'interface interne, la phase dioxyde d'uranium est formée par réarrangement des éléments de structure de l'octooxyde de triuranium. Cette étape peut s'écrire :

$$\left(2U_{U^{6+}} + U_{U^{4+}} + 8O_O\right)_{U_3O_8} \Leftrightarrow \left(2U_U^{\cdot} + 2O_i^{''} + U_U + 6O_O\right)_{UO_2} \qquad (4)$$

Cette étape peut être considérée comme élémentaire : en effet, il ne s'agit en fait que d'un réarrangement des sites de l'octooxyde de triuranium.

Le mécanisme proposé respecte l'hypothèse de développement interne du modèle géométrique. Pour le valider, il faut calculer les lois de variations de la réactivité de croissance dans l'hypothèse d'une réaction d'interface externe limitante. Deux cas doivent être envisagés : la réaction limitante peut être l'adsorption d'hydrogène ou la désorption de l'eau. Deux fonctions des pressions partielles de gaz seront obtenues et devront être confrontées aux variations expérimentales de Φ pour tester le modèle.

2.2.2. Calcul des lois de variations de la réactivité de croissance dans l'hypothèse d'une cinétique pure

Les calculs des variations de la réactivité de croissance prévues par le modèle physico-chimique ont été effectués en considérant successivement la réaction limitante comme étant l'adsorption d'hydrogène, puis la désorption de l'eau, en supposant toutes les autres étapes à l'équilibre. Le détail des calculs est présenté en annexe III. La constante d'équilibre de l'étape (i) sera notée K_i et la constante de vitesse de l'étape (j), k_j.

Les expressions obtenues en fonction des pressions partielles de vapeur d'eau et d'hydrogène dans le cas où l'étape (1) est limitante puis l'étape (2) est limitante, ont été reportées dans le tableau II.1.

Etape limitante	Expression de la réactivité de croissance
(1)	$\Phi_1 = \frac{k_1 K_2 K_4^{1/2} P_{H_2}}{\left(\sqrt{P_{H_2O}} + K_2^{1/2} K_4^{1/8}\right)^2} \left(1 - \frac{P_{H_2O} / P_{H_2}}{K_1 K_2 K_4^{1/2}}\right)$
(2)	$\Phi_2 = \frac{k_2 K_1 K_4^{1/2} P_{H_2}}{\left(1 + K_1^{1/2} K_4^{1/8} \sqrt{P_{H_2}}\right)^2} \left(1 - \frac{P_{H_2O} / P_{H_2}}{K_1 K_2 K_4^{1/2}}\right)$

Tableau II.1 : Expressions de la réactivité de croissance déduites du mécanisme physico-chimique, dans le cas où l'étape limitante est située à l'interface externe.

Dans chacun des cas, la réactivité de croissance peut être exprimée comme le produit de deux termes. Le premier terme est une fonction des pressions partielles des gaz hydrogène et eau intervenant dans la réaction bilan. Le deuxième terme, noté entre parenthèse, est un terme d'écart à l'équilibre. Il fait, en effet, intervenir un rapport $\left(\frac{P_{H_2O} / P_{H_2}}{K_1 K_2 K_4^{1/2}}\right)$ dans lequel P_{H_2O} / P_{H_2} est calculé dans les conditions expérimentales.

Le produit de constantes $K_1 K_2 K_4^{1/2}$ est égal à la constante d'équilibre de la réaction bilan, ce qui peut être vérifié en effectuant une combinaison linéaire des diverses étapes élémentaires du mécanisme.

L'étude thermodynamique a montré que pour l'ensemble des expériences, les conditions physico-chimiques sont loin de l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire que le rapport $\left(\frac{P_{H_2O} / P_{H_2}}{K_1 K_2 K_4^{1/2}}\right)$ est très faible, de l'ordre de 10^{-6}. Ce rapport peut donc être

négligé devant 1, et par conséquent, l'expression entre parenthèse peut être prise égale à 1. Seul le premier terme décrit véritablement de manière significative l'influence des pressions partielles des gaz et sera pris en compte dans la suite.

2.2.3. Comparaison des valeurs expérimentales de Φ aux variations prévues par le modèle

Pour valider le modèle physico-chimique proposé, il faut qu'une des deux lois obtenues permette de décrire les variations expérimentales de la réactivité de croissance en fonction de la pression d'hydrogène. Un premier ajustement a été effectué sur les valeurs de Φ à 510°C, température à laquelle nous avons le plus de valeurs expérimentales donc pour laquelle l'ajustement sera le plus précis. La figure II.39 représente la confrontation des variations de Φ à 510°C, fonction de la pression d'hydrogène obtenues à partir des expériences, aux deux lois calculées à partir du modèle physico-chimique proposé. Les valeurs ont été ajustées par une fonction de type $c.P_{H_2}$ pour l'étape 1 limitante et par une fonction $a P_{H_2} \Big/ \left(1+b\sqrt{P_{H_2}}\right)^2$ pour l'étape 2 limitante. Il apparaît nettement que cette deuxième loi donne un accord meilleur avec les variations expérimentales. De plus, les expériences réalisées sous différentes valeurs de la pression d'eau avaient montré que, dans le domaine exploré, la pression de vapeur d'eau n'avait pas d'influence sur la cinétique de réduction (cf. figure II.12). La loi retenue, dans le cas d'une désorption d'eau limitante, ne prévoit pas d'influence de la pression d'eau, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux.

L'étape limitante du mécanisme est donc l'étape 2 qui est la désorption de l'eau. Il convient de vérifier que la loi obtenue permet également d'interpréter les variations de Φ obtenues aux autres températures de réduction étudiées, 550°C, 575°C et 600°C.

La figure II.40 qui représente la confrontation de l'ensemble des valeurs expérimentales de Φ pour les différentes températures étudiées au modèle, montre que la loi théorique issue du modèle dans le cas de l'étape 2 limitante est correctement vérifiée.

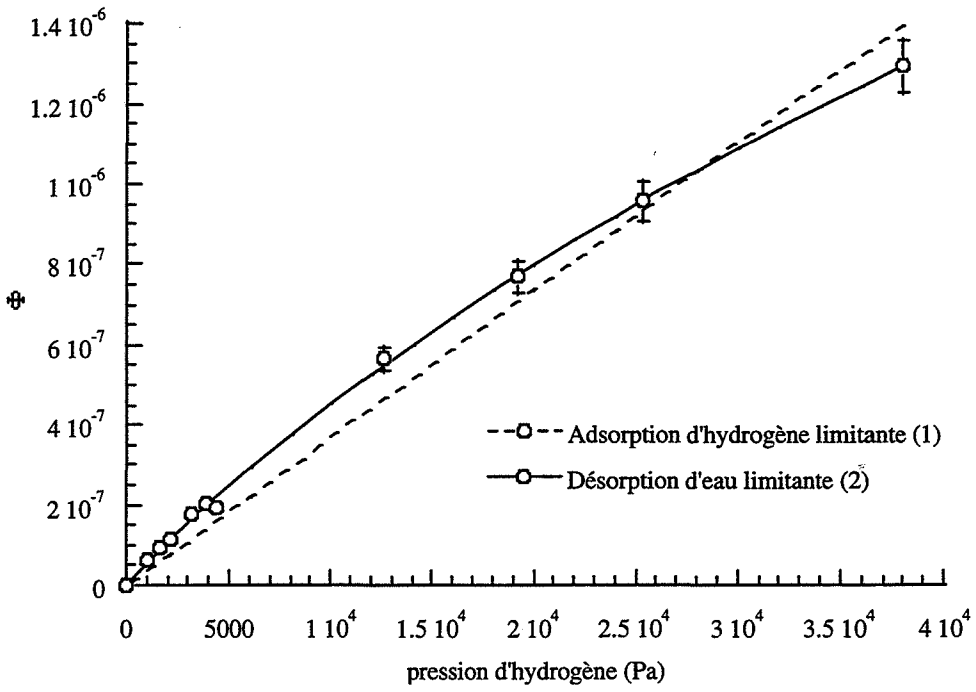


Figure II.39 : Comparaison des valeurs expérimentales de Φ à 510°C, aux lois du modèle physico-chimique de croissance.

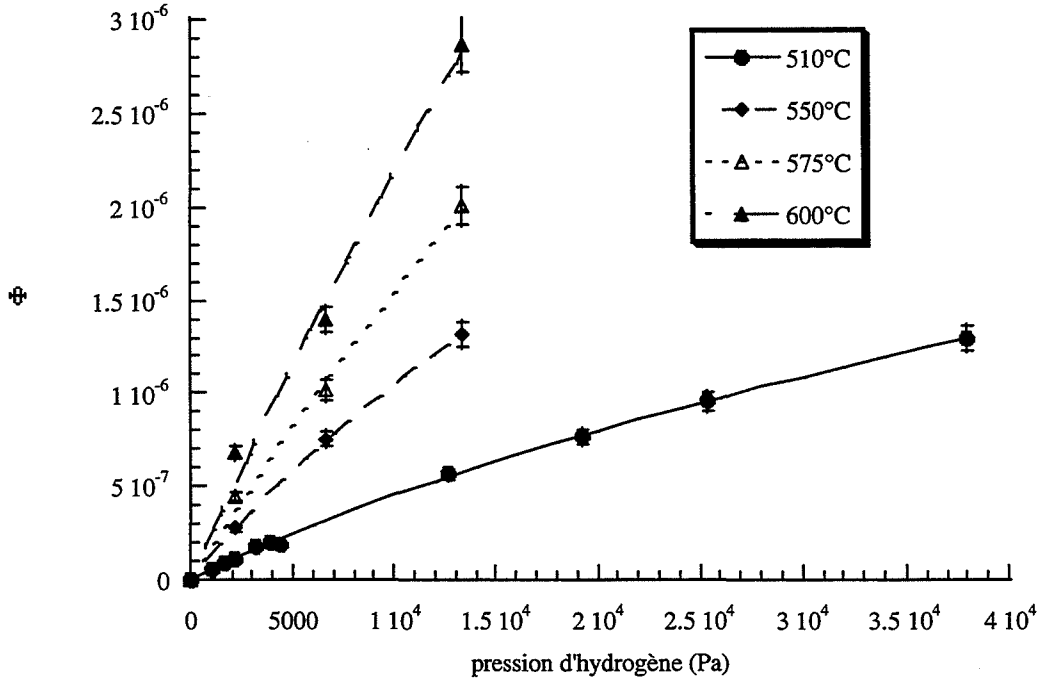


Figure II.40 : Confrontation des valeurs expérimentales de Φ aux différentes températures étudiées au modèle physico-chimique de croissance dans l'hypothèse d'une désorption d'eau limitante.

Le modèle physico-chimique proposé permet donc d'interpréter l'ensemble des variations de la réactivité de croissance avec les pressions partielles et la température ; l'étape limitante du mécanisme de croissance est la désorption de l'eau à l'interface externe.

2.2.4. Variations de Φ avec la température

Le modèle physico-chimique proposé a permis d'interpréter l'ensemble des variations de la réactivité de croissance en fonction de la pression partielle d'hydrogène. La loi obtenue est :

$$\Phi = \frac{a\, P_{H_2}}{\left(1 + b\sqrt{P_{H_2}}\right)^2} \qquad [II.25]$$

où $a = k_2 K_1 K_4^{1/2}$ et $b = K_1^{1/2} K_4^{1/8}$.

Pour chacune des températures, l'ajustement des valeurs expérimentales par la fonction [II.25] permet de connaître les valeurs de a et de b. La constante de vitesse de l'étape (2), k_2, varie en fonction de la température selon la loi d'Arrhénius :

$$k_2 = k_2^0 \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \qquad [II.26]$$

où E_2 est l'énergie d'activation de l'étape (2) en J/mol, T est la température en kelvin, et R la constante des gaz parfaits. R = 8,314 $J.K^{-1}\ mol^{-1}$ et k_2^0 est le facteur de fréquence.

Les constantes K_1 et K_4 sont les constantes d'équilibre des étapes (1) et (4) respectivement. Elles dépendent de la température selon la loi de Van't Hoff :

$$K_i = K_i^0 \exp\left(\frac{-\Delta H_i^0}{RT}\right) \qquad [II.27]$$

où ΔH_i^0 est l'enthalpie standard de la réaction (i) en J/mol, et K_i^0 est $\exp\left(\Delta S_i^0 / R\right)$, le terme entropique.

D'après les équations [II.26] et [II.27], le tracé de $\ln k_2$ ou de $\ln K_i$ en fonction de $1/RT$ conduit à une droite de pente $-E_2$, pour la constante de vitesse k_2, ou $-\Delta H_i^0$. pour la constante d'équilibre K_i.

Or, les valeurs $a = k_2 K_1 K_4^{1/2}$ et $b = K_1^{1/2} K_4^{1/8}$ sont connues pour les quatre températures étudiées ; on peut remarquer que $a/b^2 = k_2 K_4^{1/4}$.

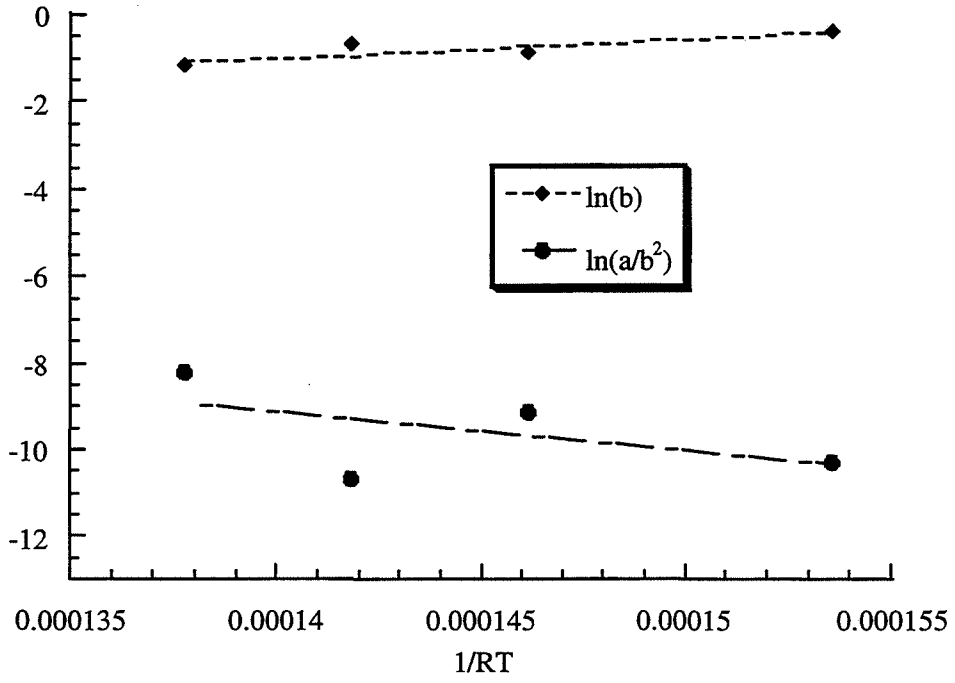


Figure II.41 : Variations du logarithme de b et a/b^2 déterminés à partir du modèle physico-chimique de croissance en fonction de $1/RT$.

Sur la figure II.41 ont été tracées les valeurs expérimentales ln(b) et de $\ln\left(a/b^2\right)$ en fonction de $1/RT$. Ces valeurs ont été ajustées par des droites. La pente de la droite d'ajustement de $\ln\left(a/b^2\right)$ en fonction de $1/RT$ permet d'obtenir $E_2 + \Delta H_4^0/4$:

$$E_2 + \frac{\Delta H_4^0}{4} = 88 \text{ kJ/mol}$$

La pente de la droite d'ajustement de ln(b) en fonction de $1/RT$ permet d'obtenir $\Delta H_1^0 + \Delta H_4^0/4$. La valeur obtenue est :

$$\Delta H_1^0 + \frac{\Delta H_4^0}{4} = -82{,}6 \text{ kJ/mol}$$

2.3. Modèle physico-chimique de germination

Le modèle géométrique nous a permis d'obtenir pour chaque expérience la valeur de la fréquence spécifique de germination. Ces valeurs ont été représentées en fonction des conditions expérimentales, température et pression partielle d'hydrogène, sur la figure II.35. Le mécanisme physico-chimique de la germination est forcément différent de celui de la croissance puisque l'hydrogène ne peut s'adsorber que sur l'octooxyde de triuranium, U_3O_8 ; le mécanisme de croissance faisait intervenir une étape d'adsorption d'hydrogène sur le dioxyde d'uranium. D'autre part, le terme γ/Φ n'est pas constant mais varie avec la pression d'hydrogène puisque les valeurs de A diffèrent pour les expériences réalisées dans des conditions distinctes. Les variations de la fréquence spécifique de germination sont donc différentes de celle de la réactivité de croissance. Nous proposons donc un modèle physico-chimique pour interpréter les variations de la fréquence spécifique de germination en fonction des pressions partielles des gaz et de la température en tenant compte de cette différence.

2.3.1. Présentation du modèle physico-chimique

Comme pour le mécanisme de croissance, les deux phases solides, octooxyde de triuranium et dioxyde d'uranium, seront décrites à l'aide de leurs éléments de structure, en utilisant la notation de Kröger [44]. La réaction bilan de la germination produit un germe de dioxyde d'uranium contenant n_c molécules de dioxyde d'uranium. Bien entendu, les mêmes éléments de structure et défauts ponctuels seront considérés. Le mécanisme proposé fait intervenir trois étapes supposées élémentaires, se déroulant toutes à la surface du grain d'octooxyde de triuranium car la germination se produit à la surface de ce solide.

La première étape est l'adsorption dissociative de l'hydrogène gazeux qui réagit avec deux sites d'adsorption noté s pour donner deux ions hydroxyde adsorbés et deux lacunes d'oxygène dans l'octooxyde de triuranium :

$$H_2 + 2O_O + 2s + 2U_{U^{6+}} \Leftrightarrow 2OH - s + 2V_O^{\cdot\cdot} + 2U_{U^{6+}}^{''} \qquad \text{(G-1)}$$

La deuxième étape est la désorption de l'eau par réaction entre les ions hydroxyde adsorbés, une lacune d'oxygène et un ion uranium tétravalent ; cette étape entraîne la régénération des sites d'adsorption ainsi que celle d'un ion oxygène et d'un ion uranium hexavalent de l'octooxyde de triuranium :

$$2OH - s + V_O^{\cdot\cdot} + U_{U^{6+}}^{''} \Leftrightarrow 2s + O_O + H_2O + U_{U^{6+}} \qquad \text{(G-2)}$$

La dernière étape est l'annihilation des lacunes d'oxygène de l'octooxyde de triuranium avec la création de la phase dioxyde d'uranium :

$$n_c\left(V_O^{\cdot\cdot}\right)_{U_3O_8} + n_c\left(U_U^{''}\right)_{U_3O_8} \Leftrightarrow n_c\left(U_U^{\times}\right)_{UO_2} \qquad \text{(G-3)}$$

Pour valider ce mécanisme, il faut calculer les variations de la vitesse spécifique de germination dans l'hypothèse où l'une des étapes élémentaires est limitante. D'après le mécanisme proposé, trois cas doivent être envisagés.

Les variations de la fréquence spécifique de germination et de la vitesse spécifique de germination sont en effet proportionnelles puisque la relation entre ces deux grandeurs a été donnée au chapitre I :

$$\gamma = \frac{N}{n_c} v_g \qquad [I\text{-}15]$$

2.3.2. *Calculs des lois de variations de la vitesse spécifique de germination en fonction des pressions partielles des gaz*

Les calculs des variations de la vitesse spécifique de germination en fonction des pressions partielles des gaz prévues par le modèle ont été effectués en considérant successivement les trois étapes comme limitantes. Les détails des calculs sont présentés en annexe IV. La constante de vitesse de l'étape (G-i) sera notée k_{g_i} et la constante d'équilibre de l'étape (G-j), K_{g_j}. Les expressions obtenues sont reportées dans le tableau II.2 :

Etape limitante	**Expression de la vitesse spécifique de germination**
(G-1)	$v_{g_1} = k_{g_1} \cdot \frac{K_{g_2} P_{H_2}}{\left(K_{g_3}^{1/2n_c} \sqrt{P_{H_2O}} + K_{g_2}^{1/2} \right)^2} \cdot \left(1 - \frac{P_{H_2O} / P_{H_2}}{K_{g_1} K_{g_2} K_{g_3}^{1/n_c}} \right)$ [II.28]
(G-2)	$v_{g_2} = k_{g_2} \cdot \frac{K_{g_1} K_{g_3}^{1/n_c} P_{H_2}}{\left(K_{g_3}^{1/n_c} K_{g_1}^{1/2} \sqrt{P_{H_2}} + 1 \right)^2} \cdot \left(1 - \frac{P_{H_2O} / P_{H_2}}{K_{g_1} K_{g_2} K_{g_3}^{1/n_c}} \right)$ [II.29]
(G-3)	$v_{g_3} = k_{g_3} \cdot \frac{K_{g_1}^{n_c} K_{g_2}^{n_c} P_{H_2}^{n_c}}{P_{H_2O}^{n_c}} \cdot \left(1 - \frac{\left(P_{H_2O} / P_{H_2} \right)^{n_c}}{K_{g_1}^{n_c} K_{g_2}^{n_c} K_{g_3}} \right)$ [II.30]

Tableau II.2 : Expressions de la vitesse spécifique de germination déduites du mécanisme physico-chimique.

Comme pour l'expression de la réactivité de croissance, nous remarquons que la vitesse spécifique de germination s'exprime comme le produit de deux termes de même nature. Le deuxième terme, noté entre parenthèse, est un terme d'écart à l'équilibre que nous considérerons comme égal à 1 pour les raisons invoquées lors de l'étude des variations de la réactivité de croissance en fonction de la pression d'hydrogène. Bien que la constante d'équilibre de germination $K_{g_2} K_{g_1} K_{g_3}^{1/n_c}$ soit différente de celle de croissance, les valeurs ne peuvent pas différer entre elles de plusieurs puissances de 10 et donc on peut considérer ce terme comme très proche de 1.

Le premier terme, qui est une fonction des pressions partielles, décrit leur influence sur la vitesse spécifique de germination, et par conséquent, sur la fréquence spécifique de germination qui lui est proportionnelle selon [II-14]. Par la suite, les comparaisons modèle-expériences seront effectuées sur les valeurs de γ déduites des courbes expérimentales.

2.3.3. Comparaison des variations expérimentales de γ avec la pression d'hydrogène et la température aux variations prévues par le modèle

Pour valider le modèle physico-chimique de germination proposé, il faut qu'une des lois obtenues permette de décrire les variations expérimentales de la fréquence spécifique de germination en fonction de la pression partielle d'hydrogène (cf. figure II.35). Un premier ajustement a été effectué sur les valeurs de γ à 510°C. La figure II.42 représente la confrontation des variations de γ à 510°C en fonction de la pression d'hydrogène aux lois obtenues. Il apparaît nettement qu'une loi linéaire par rapport à la pression d'hydrogène obtenue dans le cas où l'adsorption d'hydrogène est limitante (G-1), ou dans le cas où l'étape (G-3) de création de la nouvelle phase est limitante avec une valeur de n_c égale à 1, ne convient pas. En considérant une valeur de n_c entière et supérieure à 1, il apparaît très nettement que les variations expérimentales en fonction de la pression d'hydrogène ne peuvent pas être interprétées par une loi de type $P_{H_2}^{n_c}$. En conséquence, la seule des trois lois obtenues pouvant permettre d'interpréter les variations de γ en fonction de la pression d'hydrogène est celle obtenue pour une désorption d'eau limitante (G-2). Nous ne pourrons donc pas déterminer la valeur de n_c, nombre de molécules de dioxyde d'uranium contenues

dans un germe. Cette détermination aurait été possible si l'étape (G-3) avait été l'étape limitante du mécanisme.

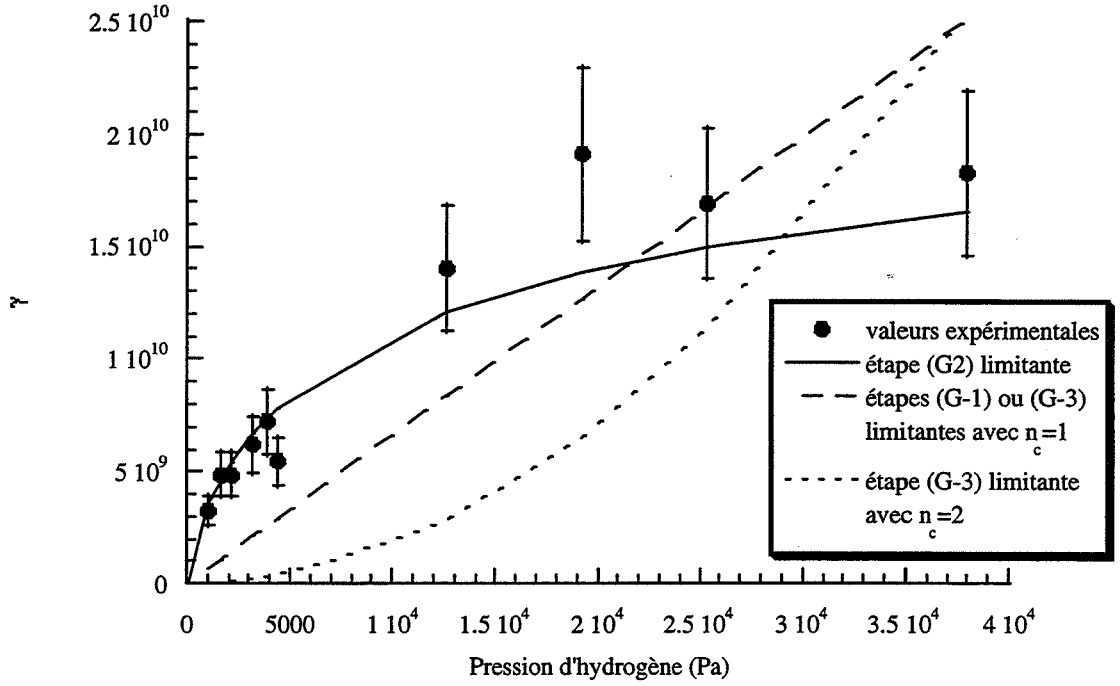


Figure II.42 : Comparaisons des valeurs expérimentales de la fréquence spécifique de germination à 510°C aux lois du modèle physico-chimique de la germination

Cette loi peut donc être confrontée à l'ensemble des valeurs de γ obtenues aux différentes températures étudiées. Il est aussi nécessaire de s'assurer que cette loi peut permettre d'expliquer les variations de la fréquence spécifique de germination avec la température. Nous avions en effet constaté que la présence d'un maximum sur les courbes $\gamma(T)$ était certaine sous une pression d'hydrogène de 2,2 kPa et probable aux autres pressions. La dépendance de la fréquence spécifique de germination avec la température intervient par les constantes d'équilibre et de vitesse, selon les lois de Van't Hoff [II.27] et d'Arrhénius [II.26] respectivement. La loi de variations de γ avec la pression d'hydrogène issue du modèle dans le cas d'une désorption d'eau limitante, en faisant l'approximation que le terme d'écart à l'équilibre est proche de 1, peut s'écrire en utilisant l'expression [II.29] et la relation entre γ et v_g [I.15] :

$$\gamma = \frac{N}{n_c} \frac{k_{g_2} K_{g_1} K_{g_3}^{1/n_c} P_{H_2}}{\left(K_{g_3}^{1/n_c} K_{g_1}^{1/2} \sqrt{P_{H_2}} + 1 \right)^2} \qquad [II.31]$$

Dans cette expression, la dépendance avec la température peut être introduite par les termes $\left(N/n_c\right) k_{g_2} K_{g_1} K_{g_3}^{1/n_c}$ et $K_{g_1}^{1/2} K_{g_3}^{1/n_c}$ qui peuvent se mettre tous deux sous la forme : $a \exp\left(b/T\right)$.

L'ensemble des valeurs expérimentales pour les différentes pressions et températures a donc été comparé à une loi de type :

$$\gamma = \frac{a_g \exp\left(\frac{b_g}{T}\right) P_{H_2}}{\left(c_g \exp\left(\frac{d_g}{T}\right) \sqrt{P_{H_2}} + 1 \right)^2} \qquad [II.32]$$

La comparaison de l'ensemble des valeurs expérimentales de γ avec cette loi est représentée sur la figure II.43, pour les variations de γ en fonction de la pression d'hydrogène aux différentes températures étudiées. Sur les figures II.44a, b, c ont été représentées la comparaison des variations de γ en fonction de la température pour des pressions d'hydrogène de 2,2 kPa, 6,7 kPa et 13,3 kPa.

Nous pouvons conclure que l'accord entre les variations expérimentales de γ et les ajustements est acceptable compte tenu des barres d'erreur pour les différentes températures et pressions étudiées. La loi obtenue permet d'expliquer le maximum des courbes de variations de la fréquence spécifique de germination en fonction de la température. Le mécanisme est ainsi validé et l'étape limitante a été déterminée : il s'agit de la désorption de l'eau. On peut remarquer que le modèle physico-chimique de croissance a également mis en évidence une étape de désorption d'eau limitante, mais sur une phase solide différente.

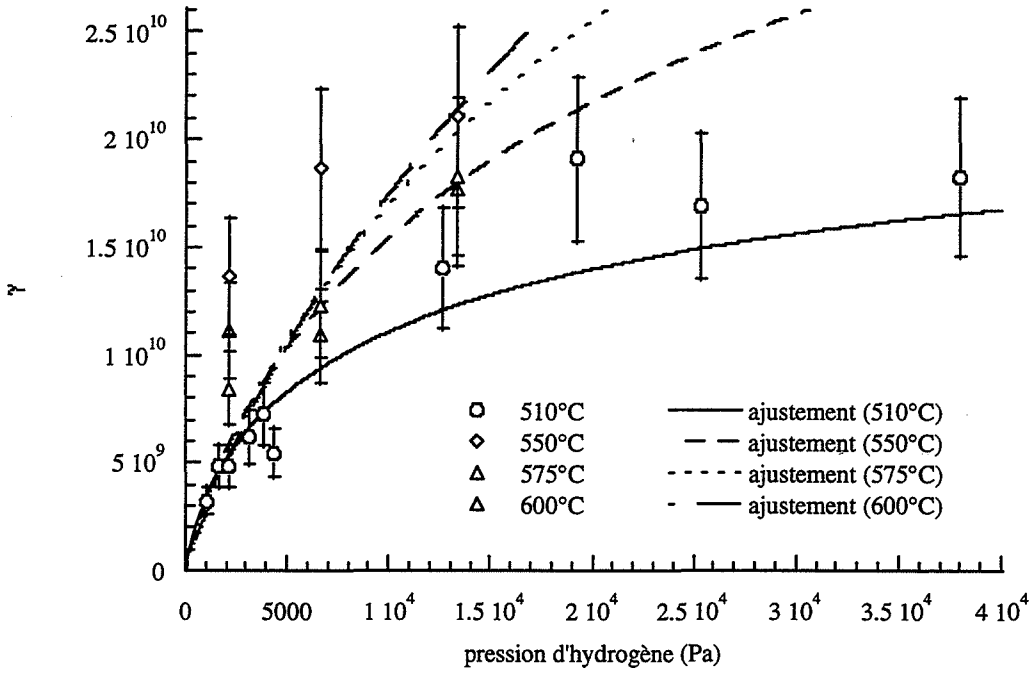


Figure II.43 : Comparaison des valeurs expérimentales de la fréquence spécifique de germination à la loi obtenue dans le cas d'une désorption d'eau limitante ; variations avec la pression partielle d'hydrogène.

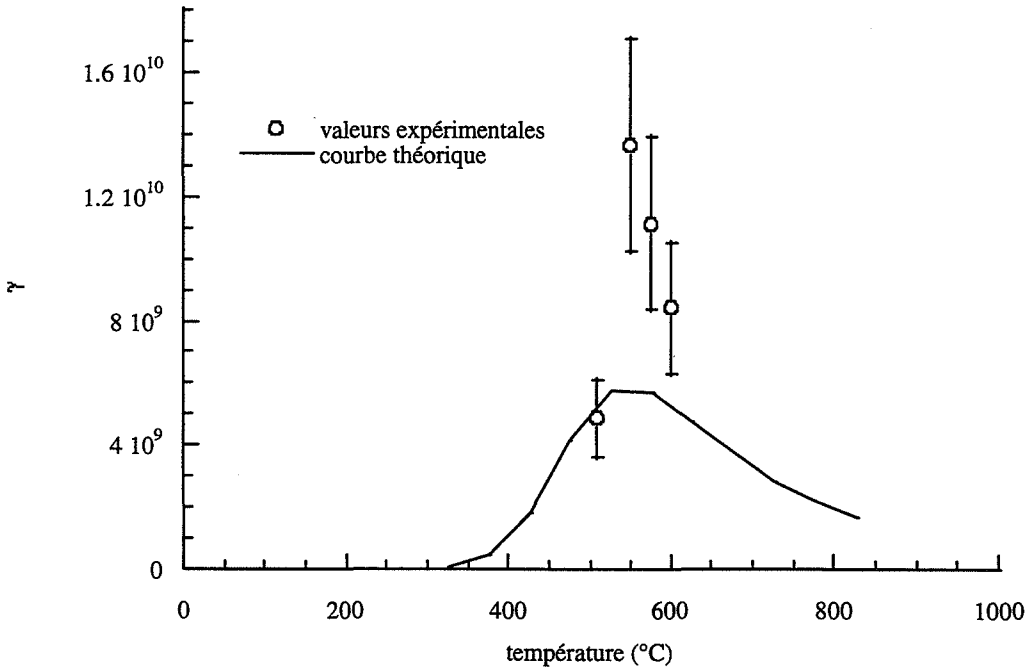


Figure II.44a

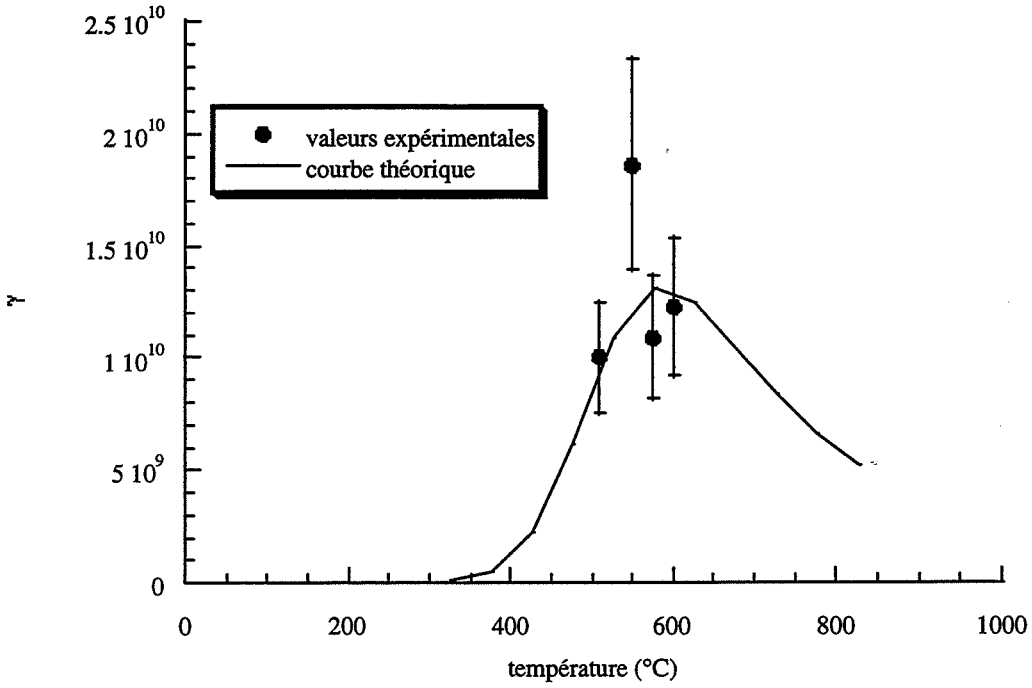


Figure II.44b

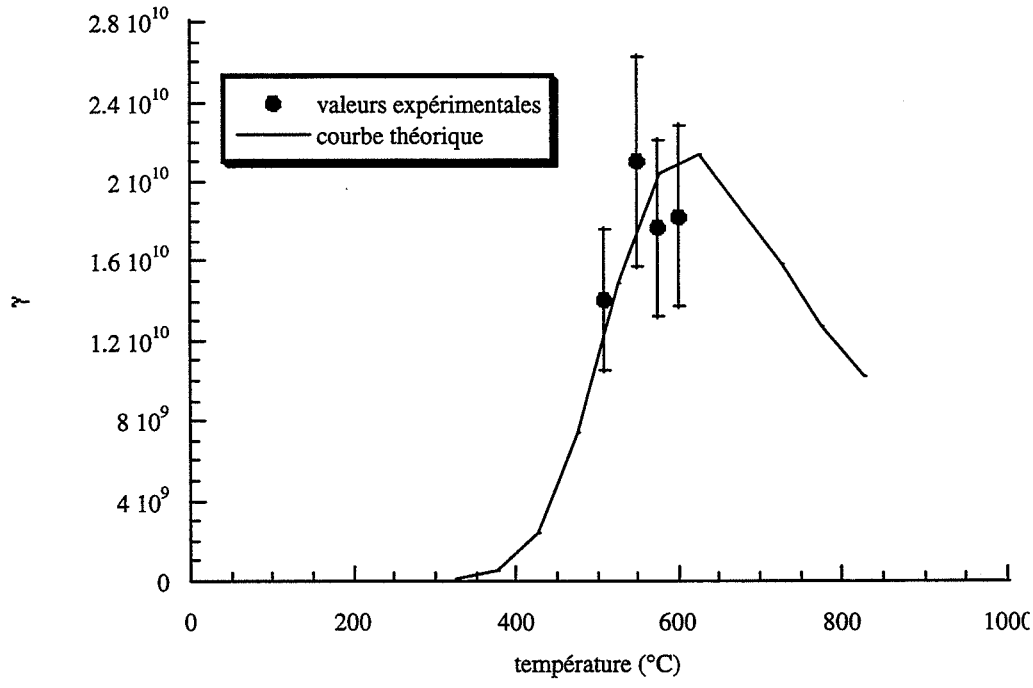


Figure II.44c

Figure II.44 : Comparaison des valeurs expérimentales de la fréquence spécifique de germination à la loi obtenue dans le cas d'une désorption d'eau limitante ; variations avec la température pour une pression d'hydrogène de 2,2 kPa (a), 6,7 kPa (b) et 13,3 kPa (c).

L'ajustement des valeurs expérimentales nous a permis de déterminer $a_g \exp\left(b_g/T\right) = \left(N/n_c\right) k_{g_2} K_{g_1} K_{g_3}^{1/n_c}$ et $c_g \exp\left(d_g/T\right) = K_{g_1}^{1/2} K_{g_3}^{1/n_c}$. Les constantes d'équilibre K_{g_1} et K_{g_3} dépendent de la température selon la loi de Van't Hoff définie par la relation [II.27] et la constante de vitesse k_{g_2} dépend de la température selon la loi d'Arrhénius définie par la relation [II.26]. Par identification, la valeur de $(b_g\text{-}d_g)$ permet de déduire une combinaison linéaire de E_{g_2}, énergie d'activation de l'étape (G-2) et de $\Delta H^0_{g_1}$, enthalpie standard de l'étape (G-1) :

$$E_{g_2} + \frac{1}{2}\Delta H^0_{g_1} = 36{,}6 \text{ kJ / mol}$$

La valeur de d_g permet d'obtenir une combinaison linéaire de $\Delta H^0_{g_1}$ et $\Delta H^0_{g_3}$, enthalpies standards des étapes (G-1) et (G-3) respectivement. On obtient :

$$\frac{1}{2}\Delta H^0_{g_1} + \frac{1}{n_c}\Delta H^0_{g_3} = -87{,}8 \text{ kJ / mol}$$

2.4. Proposition d'une interprétation à la totalité des courbes de vitesse expérimentales

Comme il a été vu lors de la présentation des courbes de vitesse expérimentales au paragraphe 1.6 de ce chapitre, la présence de plusieurs maxima, au moins deux, a été constatée. Ce phénomène n'a pas été interprété par le modèle précédent, ni ne peut vraisemblablement pas être interprété par un modèle ne faisant intervenir qu'une seule réaction. Nous allons tenter d'apporter une interprétation qualitative d'abord pour le premier maximum se trouvant pour $0 < \alpha < 0{,}2$ puis pour la dernière partie des courbes, quand $\alpha > 0{,}8$.

2.4.1. Interprétation du premier maximum des courbes de vitesse réduite

Les courbes de variations de la vitesse réduite en fonction du degré d'avancement, qui ont été présentées dans la première partie de ce chapitre, présentent un premier maximum compris entre des valeurs du degré d'avancement de 0 et 0,2. Ce maximum peut être dû à une première réaction rapide qui ne serait pas la réduction de l'octooxyde de triuranium et qui interviendrait en début de transformation. En effet, dans les conditions expérimentales avant la réduction, qu'il s'agisse de la première ou de la deuxième réduction, l'octooxyde de triuranium est placé sous une pression d'oxygène de 20,7 kPa, à une température comprise entre 510°C et 600°C. Or, dans ces conditions, la phase thermodynamiquement stable est le trioxyde d'uranium. Cette phase pourrait donc être formée, soit pendant la diminution de température sous oxygène, de 800°C à 510°C, qui précède la première réduction, soit pendant l'oxydation du dioxyde d'uranium à 510°C, juste avant la deuxième réduction. Cependant, les variations de la masse enregistrée ne permettent pas d'interpréter une oxydation complète de l'octooxyde de triuranium en trioxyde d'uranium. Mais il est possible qu'une couche très mince de trioxyde d'uranium de faible épaisseur se forme à la surface des grains. Dans ces conditions, le solide initial contiendrait un mélange de deux phases, du trioxyde d'uranium en surface des grains et une sphère d'octooxyde de triuranium à cœur. La transformation complète d'un grain ferait intervenir deux réactions qui peuvent être simultanées : la réaction de transformation du trioxyde d'uranium en octooxyde de triuranium et la réduction de l'octooxyde de triuranium en dioxyde d'uranium.

Une telle interprétation peut être justifiée par le fait qu'une légère prise de masse, de 0,05 %, est en effet observée pendant la descente en température (cf. chapitre II, § 1.4.2.) et que le bilan massique expérimental de la transformation, variant entre 3,8 et 3,9 %, est légèrement supérieur au bilan théorique de 3,8 %. Dans ces conditions, en supposant que la différence entre bilan théorique et bilan expérimental est due à la présence de trioxyde d'uranium en surface des grains, le calcul donne, en supposant que la perte de masse est de 3,9 % au lieu de 3,8 %, une proportion massique de trioxyde d'uranium initiale de 6 %, ce qui représenterait une couche externe de trioxyde d'uranium d'épaisseur 0,003 µm pour des grains sphériques de rayon 0,155 µm. La transformation de cette couche en octooxyde de triuranium serait responsable du premier maximum des courbes de vitesse expérimentales.

2.4.2. Interprétation de l'accélération de la vitesse en fin de transformation

L'étude de la réduction de l'octooxyde de triuranium en dioxyde d'uranium à des températures de 550°C, 575°C et 600°C a montré une modification de l'allure des courbes de variation de la vitesse en fonction du degré d'avancement lorsque la température de réduction augmente. Ces courbes qui ont été présentées au début de ce chapitre, sur les figures II.17, II.18 et II.19, ont mis en évidence une augmentation de la vitesse en fin de transformation, pour des valeurs du degré d'avancement supérieures à 0,7, jusqu'à la fin de la réduction. Cette augmentation de la vitesse n'est pas prévue par le modèle géométrique et nous avons essayé d'apporter une explication qualitative à ce phénomène.

Deux explications peuvent être envisagées. Une augmentation de la vitesse peut être due à une augmentation de la surface réactionnelle, en l'occurrence la surface externe des grains. Il est possible qu'à des températures plus élevées, les contraintes interfaciales entre les phases dioxyde d'uranium et octooxyde de triuranium soient plus importantes qu'à 510°C et provoquent ainsi une fissuration de la couche externe de dioxyde d'uranium dont le volume molaire est plus faible que celui de l'octooxyde de triuranium. La surface réactionnelle serait donc plus importante et la vitesse absolue de la transformation augmenterait. Il est également possible d'expliquer une augmentation de la vitesse par une autre réaction qui interviendrait en fin de transformation.

Pour vérifier s'il est possible de valider une des deux explications proposées, des analyses de produits obtenus en cours de transformation ont été effectuées, pour une expérience réalisée à 600°C, sous une pression d'hydrogène de 2,2 kPa. Les produits correspondant aux degrés d'avancement 0,4 et 0,8 ont été analysés par diffraction des rayons X pour identifier un éventuel intermédiaire réactionnel et leur surface spécifique a été mesurée par adsorption de krypton. Les diffractogrammes des rayons X des deux solides en cours de transformation sont présentés sur la figure II.45.

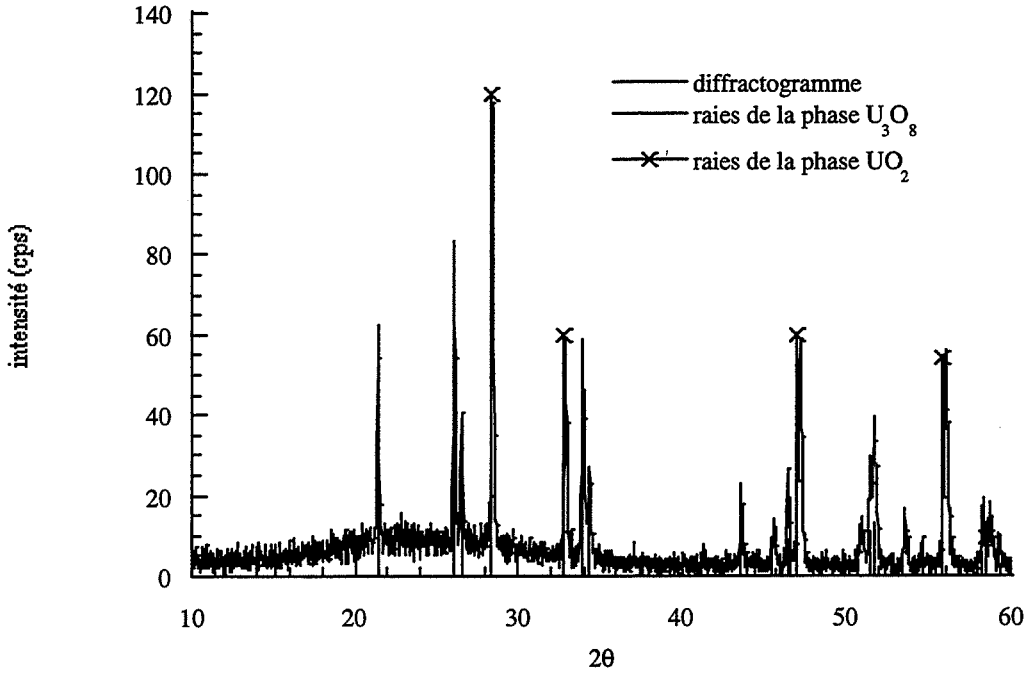


Figure II.45a

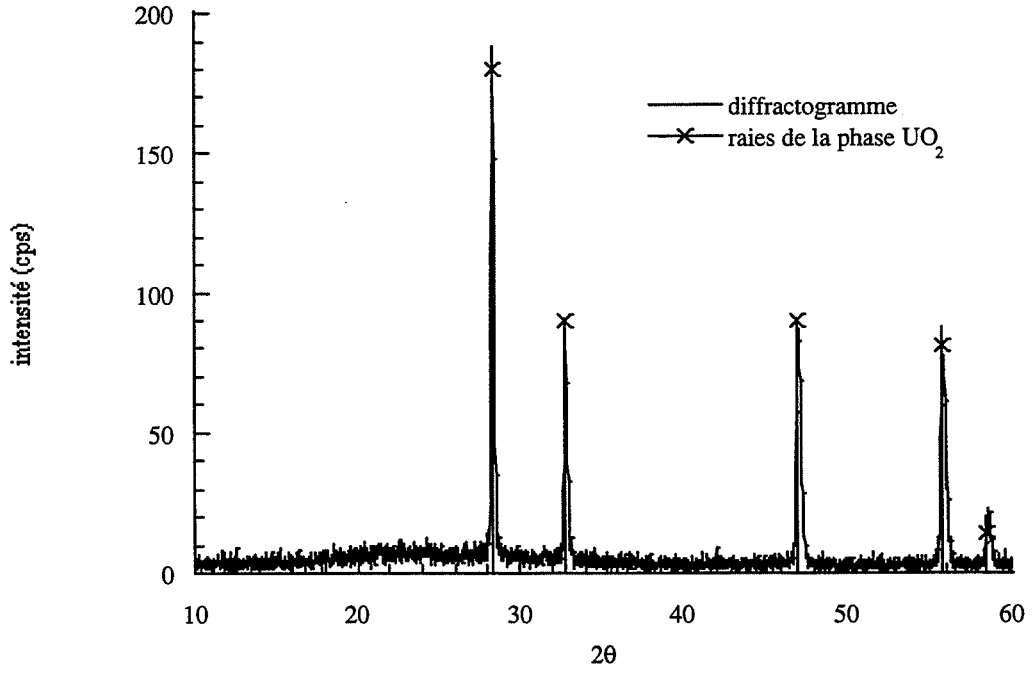


Figure II.45b

Figure II.45 : Diffractogrammes de rayons X des solides en cours de transformation : degré d'avancement 0,4 (figure II.45a) et 0,8 (figure II.45b)

Le diffractogramme des rayons X du produit intermédiaire obtenu à un degré d'avancement 0,4 (figure II.45a) montre un mélange des phases U_3O_8 et UO_{2+x} (fiches ASTM 31-1424 et 41-1422) Le décalage entre les raies du dioxyde d'uranium et les pics de diffraction du solide analysé montre en effet la présence de dioxyde d'uranium sur-stoechiométrique. La surface spécifique est de 1,5 m^2/g.

Les mêmes analyses ont été faites sur le produit intermédiaire obtenu à un degré d'avancement 0,8. Sa surface spécifique est identique au précédent, 1,5 m^2/g. L'analyse par diffraction des rayons X (figure II.45b) a permis d'identifier la phase UO_2 stoechiométrique.

Compte tenu de ces résultats, l'hypothèse d'une fissuration de la couche externe de dioxyde d'uranium ne peut pas être retenue. L'analyse par diffraction des rayons X a mis en évidence une différence de stoechiométrie du dioxyde d'uranium entre le début et la fin de la réaction. Il est possible que l'augmentation de vitesse soit due à une mise en stoechiométrie de l'oxyde UO_{2+x} en fin de transformation.

2.4.3. Interprétation des courbes de première réduction

L'ensemble de l'étude expérimentale de l'influence de la température et des pressions partielles des gaz et de la modélisation a permis de bien comprendre les mécanismes intervenant au cours de la deuxième réduction de l'octooxyde de triuranium en dioxyde d'uranium. Les courbes de première réduction sont plus complexes mais il est possible d'apporter qualitativement une interprétation à l'écart entre les courbes de première et de deuxième réduction. La figure II.46 représente les courbes de variations de la vitesse réduite en fonction du degré d'avancement obtenues pour une première et deuxième réduction à 510°C , sous une pression d'hydrogène de 4,3 kPa.

La courbe de vitesse de première réduction présente un premier maximum semblable à celui de la courbe de deuxième réduction. Ce maximum peu être expliqué comme précédemment (paragraphe 2.4.1.) par la transformation d'une couche externe de trioxyde d'uranium. Entre les valeurs 0,2 et 0,6 du degré d'avancement, la vitesse de la première réduction diminue fortement, de manière plus marquée que sur la courbe de deuxième

réduction. Puis, en fin de transformation, les deux courbes sont quasiment confondues. Ceci peut être interprété par la présence d'une répartition granulométrique dans l'octooxyde de triuranium obtenue par calcination. En début de réaction se superpose la réduction de petits grains plus rapide que celle des plus gros grains. Lorsque les petits grains sont consommés, la vitesse diminue et en fin de réaction, il ne reste plus que la transformation des gros grains. La deuxième réduction s'effectue sur une poudre plus homogène en taille de grains, c'est pourquoi les courbes ont pu être plus facilement modélisées que celle de première réduction. Pour la première réduction, il n'est donc pas possible de déterminer une taille de grains représentative de la poudre.

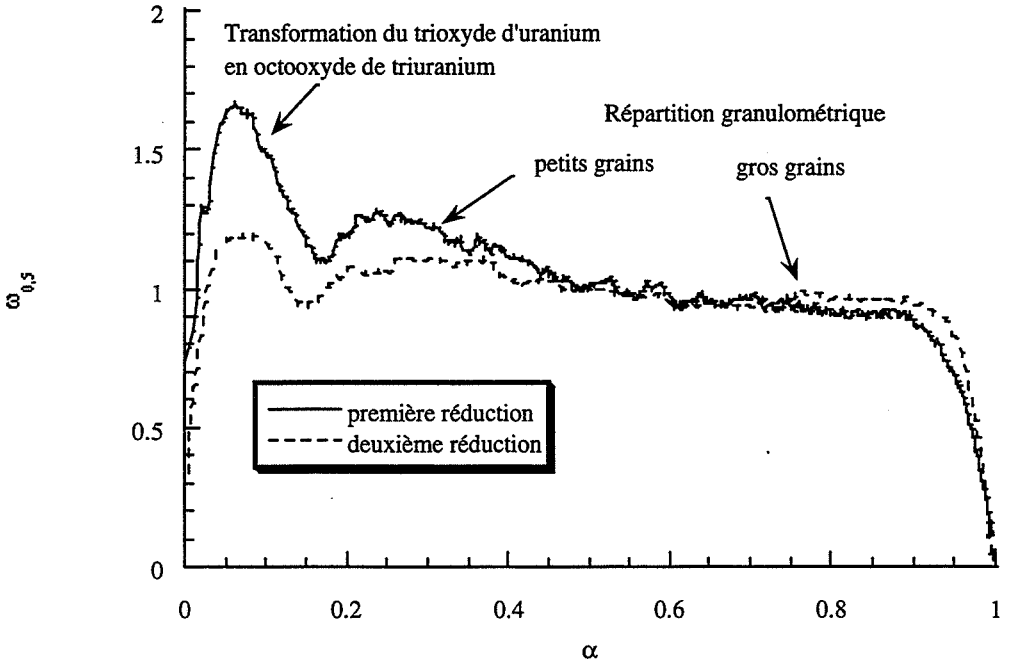


Figure II.46 : Variations de la vitesse réduite en fonction du degré d'avancement pour une première et deuxième réduction à 510°C, sous une pression d'hydrogène de 4,4 kPa et une pression de vapeur d'eau de 0,33 kPa.

La taille initiale des grains de l'octooxyde de triuranium a une grande influence sur la cinétique de transformation prévue par le modèle. Elle intervient en effet dans le paramètre A du modèle avec une puissance trois ; en conséquence, de faibles variations du rayon donc de A peuvent modifier considérablement l'allure des courbes de vitesse réduite mais aussi les courbes cinétiques et la durée de la transformation.

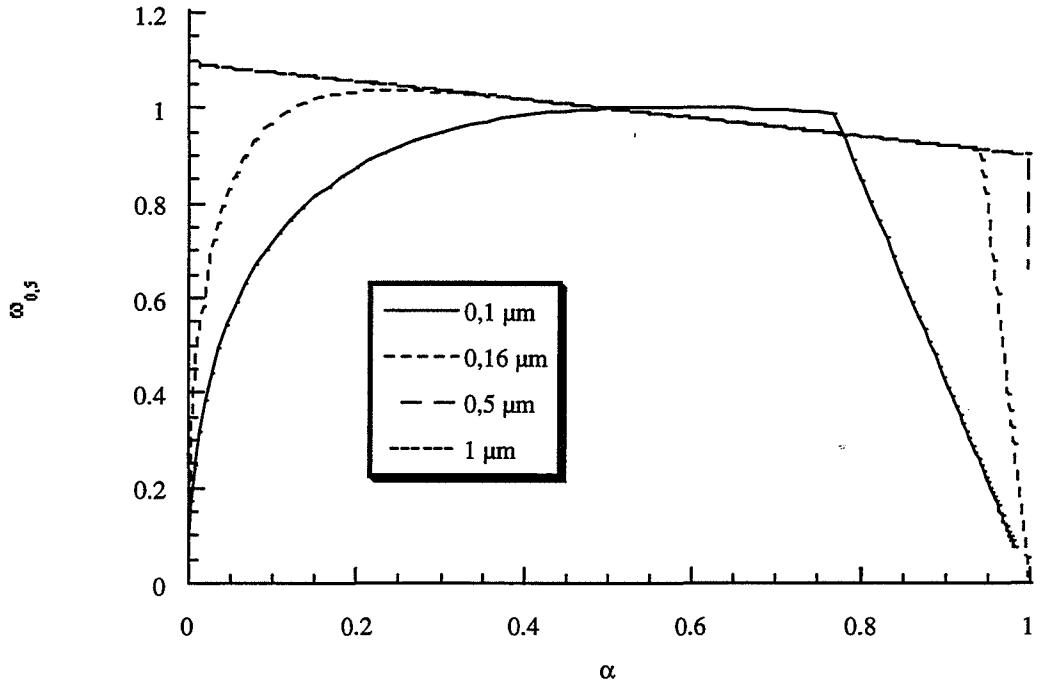


Figure II.47a

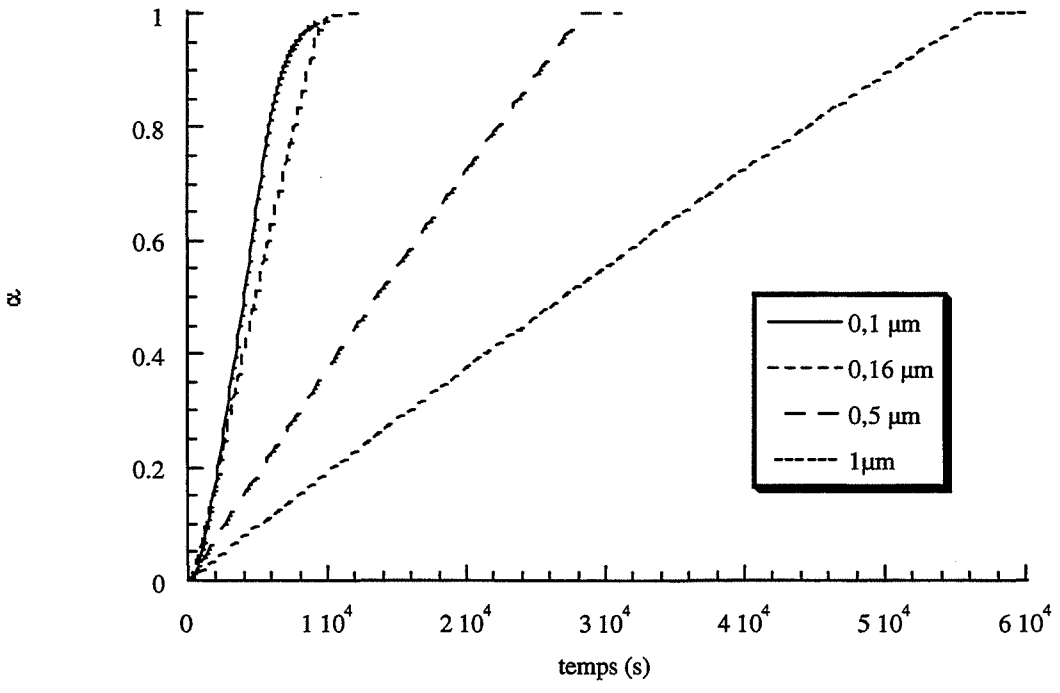


Figure II.47b

Figure II.47 : Influence de la taille des grains (0,1-1 µm) sur l'allure des courbes de vitesse et des courbes cinétiques obtenues pour des mêmes valeurs de la réactivité de croissance et de la fréquence spécifique de germination.

Sur la figure II.47, nous avons comparé les courbes de vitesse (figure II.47a) et les courbes cinétiques (figure II.47b) pour des valeurs du rayon variant de 0,1 µm à 1 µm et pour des mêmes valeurs de la réactivité de croissance et de la fréquence spécifique de germination, qui ont été prises égales à celles trouvées pour la réduction à 510°C, sous une pression d'hydrogène de 4,3 kPa. Nous constatons d'importants changements de l'allure des courbes mais aussi de la durée de la transformation, notamment, la transformation de gros grains (1 µm) est plus lente que celle de grains plus petits (0,1 µm).

Il n'a pas été possible de comparer expérimentalement la granulométrie des solides octooxyde de triuranium obtenus par calcination et par oxydation de dioxyde d'uranium. Nous n'avons en effet pas pu préparer une quantité suffisante de poudre (environ 1 g) en thermobalance pour effectuer une analyse de tailles de pores en BJH et en déduire l'existence de plusieurs tailles de pores. Compte tenu de l'ordre de grandeurs des rayons des grains, inférieur au micron, les micrographies par microscope électronique à balayage ne sont pas suffisamment précises pour permettre de discriminer différentes populations de grains.

Pour interpréter les courbes de deuxièmes réduction, nous avons choisi une valeur du rayon moyen r_0. Dans ce cas également, il existe très vraisemblablement une répartition granulométrique qui est centrée sur la valeur r_0. L'approximation faite est cependant nécessaire pour pouvoir interpréter les courbes de réduction ; elle est vérifiée a posteriori par le bon accord des courbes cinétiques théoriques et expérimentales et ensuite des variations de la réactivité de croissance et de la fréquence spécifique de germination en fonction de la pression partielle d'hydrogène, aux modèles physico-chimiques de croissance et de germination proposés.

3. Conclusion

L'étude effectuée a permis de modéliser de manière complète la réduction de l'octooxyde de triuranium en dioxyde d'uranium par un modèle géométrique et deux modèles physico-chimiques, l'un de croissance et l'autre de germination.

Le modèle géométrique est un modèle de germination-croissance anisotrope ce qui signifie que les germes de la phase dioxyde d'uranium apparaissent avec une fréquence spécifique de germination γ, et dès qu'un germe est formé sur un grain, celui-ci est instantanément recouvert d'une couche de la nouvelle phase. Les grains sont considérés comme des sphères de même rayon. Le développement du dioxyde d'uranium se fait vers l'intérieur du grain et la réaction limitante est une réaction d'interface externe.

Le modèle géométrique proposé est en bon accord avec l'allure des courbes cinétiques et des courbes de vitesse expérimentales, excepté pour le début de la transformation. A des températures de réduction plus élevées, le modèle ne permet pas d'expliquer la fin des courbes expérimentales. Cependant, nous considérons que dans tous les cas, le domaine des courbes interprété est caractéristique de la réduction de l'octooxyde de triuranium en dioxyde d'uranium et nous retiendrons les valeurs de la réactivité de croissance et de la fréquence spécifique de germination déduites de l'interprétation des courbes expérimentales.

Le modèle physico-chimique de croissance respectant les hypothèses du modèle géométrique, sens de développement et étape limitante située à l'interface externe, a permis d'interpréter les variations de la réactivité de croissance en fonction de la pression partielle d'hydrogène ; l'étape limitante du mécanisme proposé est la désorption de l'eau par réaction entre deux ions hydroxyde.

Le modèle physico-chimique de germination a permis d'interpréter les variations de la fréquence spécifique de germination en fonction de la pression partielle d'hydrogène et de la température ; la désorption de l'eau est dans ce cas également l'étape limitante, mais il s'agit d'une désorption de la surface de l'octooxyde de triuranium et non du dioxyde d'uranium comme c'est le cas lors de la croissance de la nouvelle phase.

Le premier maximum de vitesse observé sur certaines courbes expérimentales a été attribué à la transformation d'une très mince couche de trioxyde d'uranium, en surface des grains. Cette couche aurait été formée par oxydation superficielle de l'octooxyde de triuranium placé sous oxygène avant la réduction. L'augmentation de vitesse en fin de

transformation observée aux températures de réduction plus élevées, serait plutôt due à une mise en stoechiométrie de dioxyde d'uranium sur-stoechiométrique en fin de réduction.

La différence entre les courbes expérimentales obtenues pour une première et une deuxième réduction effectuées dans les mêmes conditions de température et de pressions d'hydrogène et de vapeur d'eau, peut être expliquée par la présence d'une répartition granulométrique dans l'octooxyde de triuranium obtenu par calcination du trioxyde d'uranium à 800°C. Après une première réduction et oxydation, l'octooxyde de triuranium est plus homogène en ce qui concerne la granulométrie. L'étude de la deuxième réduction a donc permis de s'affranchir de cette hétérogénéité tout en sachant que les résultats obtenus pour le solide étudié peuvent être transposés pour un même solide pulvérulent de granulométrie différente, ou qu'il est également possible de simuler et prévoir la transformation d'un ensemble de grains de ce solide présentant une répartition granulométrique, les valeurs de la fréquence spécifique de germination et de la réactivité de croissance étant en effet connues, ainsi que le mode de transformation du solide.

Chapitre III

Influence de l'hydratation du trioxyde d'uranium sur la réduction de l'octooxyde de triuranium, U_3O_8

Le stockage à l'air ambiant, sous la pression résiduelle de vapeur d'eau à 25°C d'un échantillon de poudre issue du pilote «ISOFLASH» a mis en évidence un phénomène de vieillissement caractérisé en première observation par un changement de couleur de la poudre. Le trioxyde d'uranium de couleur marron-rouge se transforme progressivement en un solide de couleur jaune. Cette transformation a été identifiée comme une hydratation du trioxyde d'uranium ; elle conduit à la synthèse d'une nouvelle phase solide, l'hydroxyde d'uranyle qui, par calcination à des températures supérieures à 300°C peut être à nouveau transformée en trioxyde d'uranium.

Le but de l'étude présentée dans ce chapitre est tout d'abord de déterminer les conditions dans lesquelles le trioxyde d'uranium s'hydrate et les transformations engendrées sur le solide initial par cette réaction, puis d'expliciter le chemin réactionnel d'hydratation du trioxyde d'uranium.

L'hydroxyde d'uranyle peut être déshydraté, par calcination vers 350°C, en trioxyde d'uranium, puis transformé en octooxyde de triuranium. L'étude menée au chapitre précédent a permis de construire et de valider un modèle expliquant l'allure des courbes cinétiques par la modélisation géométrique et les mécanismes intervenant au niveau du solide par la modélisation physico-chimique, au cours de la réduction de l'octooxyde de triuranium en dioxyde d'uranium.

Une étude cinétique de la réduction d'un octooxyde de triuranium obtenu à partir de trioxyde d'uranium hydraté sera entreprise afin de déterminer si le même modèle peut être conservé pour interpréter les courbes cinétiques de réduction de ce solide, et si sa réactivité de croissance et sa fréquence spécifique de germination, ont été modifiées par l'hydratation.

1. Diagramme thermodynamique de stabilité des phases UO_3, $UO_2(OH)_2$ et $UO_2(OH)_2$, H_2O

L'étude bibliographique présentée au premier chapitre a révélé un manque de clarté et de précision sur les conditions d'obtention des composés hydroxyde d'uranyle, $UO_2(OH)_2$, et monohydrate de l'hydroxyde d'uranyle, $UO_2(OH)_2$, H_2O.

Une étude expérimentale a été effectuée afin de déterminer les domaines de stabilité des composés UO_3, $UO_2(OH)_2$ et $UO_2(OH)_2$, H_2O en fonction de la température et de la pression de vapeur d'eau. Les réactions mises en jeu sont d'une part l'hydratation du trioxyde d'uranium en hydroxyde d'uranyle dont l'équation bilan est :

$$UO_3 + H_2O = UO_2(OH)_2 \qquad [III.1]$$

et d'autre part, l'hydratation de l'hydroxyde d'uranyle en hydroxyde d'uranyle monohydraté :

$$UO_2(OH)_2 + H_2O = UO_2(OH)_2, H_2O \qquad [III.2]$$

La variance de chacun des équilibres étant de 1, pour une température fixée, la valeur de la pression de vapeur d'eau à l'équilibre est fixée.

Pour chacune des réactions, la variation de l'enthalpie libre est donnée par l'équation :

$$\Delta G_i = \Delta G^\circ_i + RT \ln\left(\frac{P^\circ}{P_{H_2O}}\right)$$

où R est la constante de gaz parfait : $R = 8{,}314 J.K^{-1}.mol^{-1}$; T est la température en kelvin ; ΔG_i^0 est la variation d'enthalpie standard de la réaction i, exprimée en $J.K^{-1}$; P_{H_2O} est la pression partielle de vapeur d'eau et P° la pression de référence.

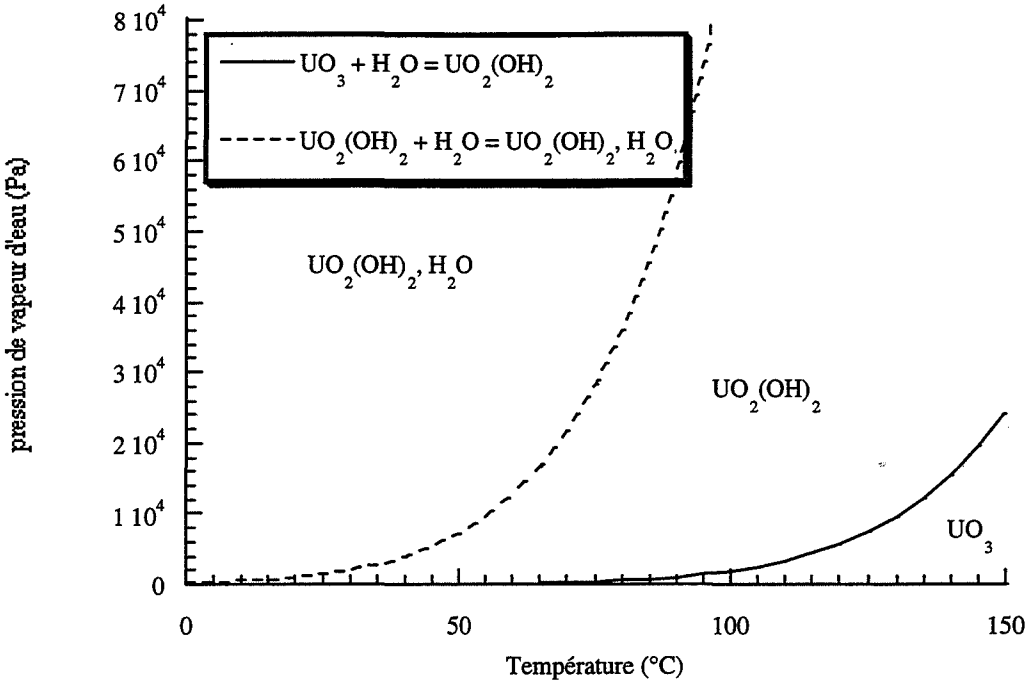


Figure III.1 : Diagramme température-pression des domaines de stabilité du trioxyde d'uranium, de l'hydroxyde d'uranyle et de l'hydroxyde d'uranyle monohydraté.

A l'équilibre ΔG_i est nulle pour la réaction i, ce qui permet de définir une relation entre la pression de vapeur d'eau et la température. La figure III.1 représente les domaines de stabilité des phases UO_3, $UO_2(OH)_2$ et $UO_2(OH)_2$, H_2O en fonction de la température et de la pression de vapeur d'eau. Les limites entre les différents domaines sont déterminées par le calcul de la valeur de la pression de vapeur d'eau à l'équilibre en fonction de la température pour les deux réactions.

Il apparaît qu'à 25°C, sous une pression d'eau de 1,3 kPa, condition proche des conditions ambiantes, le composé stable est l'hydroxyde d'uranyle, ce qui explique le fait que le trioxyde d'uranium ne soit pas stable à l'air libre à 25°C, mais s'hydrate en hydroxyde d'uranyle. Si la pression de vapeur d'eau augmente au delà de 2 kPa, il est thermodynamiquement possible d'obtenir le monohydrate de l'hydroxyde d'uranyle. Le diagramme présenté sur la figure III.1 montre également que l'hydratation est possible dans un large domaine de température : en dessous de 90°C, pour des pressions d'eau supérieures à 1,3 kPa le trioxyde d'uranium n'est pas stable mais se transforme en hydroxyde d'uranyle ou

en monohydrate de l'hydroxyde d'uranyle pour des pressions de vapeur d'eau suffisamment élevées.

L'étude expérimentale de l'hydratation du trioxyde d'uranium sera effectuée dans ce domaine de température et de pression.

2. Etude expérimentale de l'hydratation du trioxyde d'uranium

2.1. Conditions d'études

L'étude de l'hydratation du trioxyde d'uranium a été effectuée sur une thermobalance symétrique de type « SETARAM MTB 10^{-8} ». Un schéma du dispositif expérimental est représenté sur la figure III.2. Les expériences ont été réalisées sur des pastilles de 25 mg, ou 150 mg, lorsque des analyses de texture ont été faites sur le produit final. Le pastillage ne modifie pas la surface spécifique du solide et permet d'éviter de répandre de la poudre à l'intérieur de la balance lors de la mise sous vide.

Les expériences sont réalisées en isotherme sous atmosphère réduite, sous mélange d'oxygène et de vapeur d'eau, la pression d'oxygène est, en effet, imposée pour fixer la stoechiométrie du trioxyde d'uranium.

Le mode opératoire est le suivant : l'échantillon est placé dans une nacelle en quartz, à l'intérieur d'un tube à double enveloppe dont la température est régulée par une circulation d'huile thermostatée.

Puis il est mis sous vide primaire pour permettre l'introduction des gaz et également pour éliminer l'eau physisorbée à la surface du solide. Ensuite, la vapeur d'eau puis l'oxygène sont introduits. La pression de vapeur d'eau est fixée à l'aide d'un ballon d'eau thermorégulé mis en communication avec l'enceinte où est placé l'échantillon, par ouverture d'une vanne.

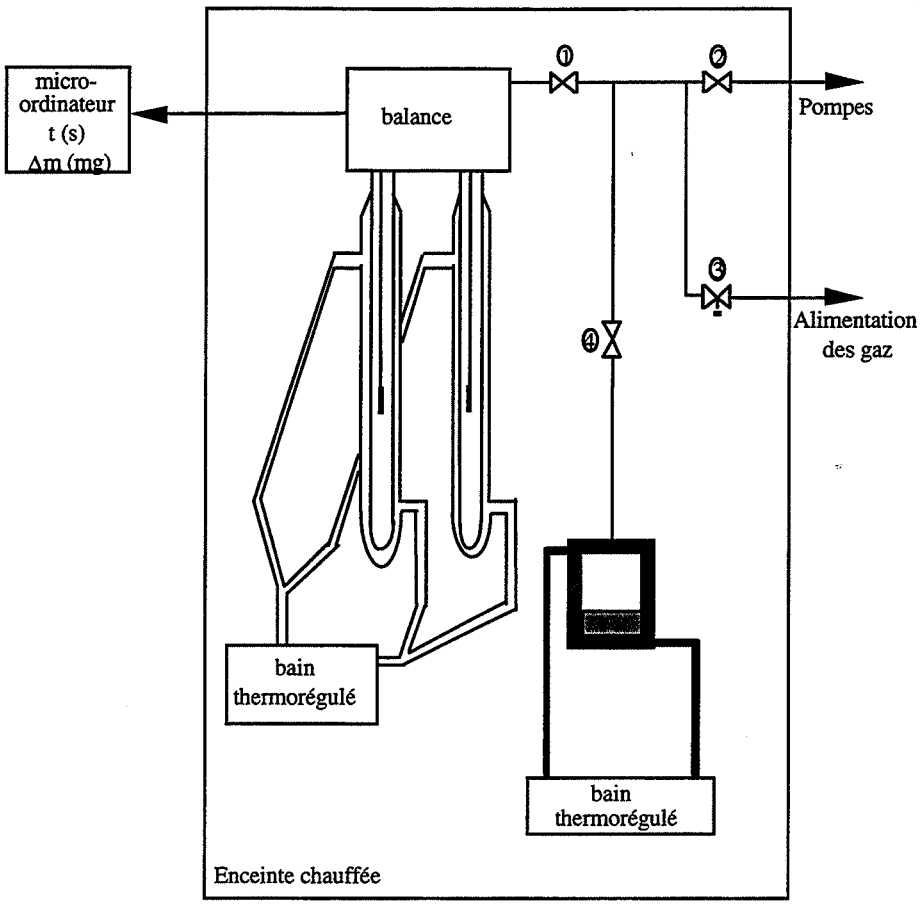


Figure III.2 : Dispositif expérimental d'hydratation du trioxyde d'uranium.

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la transformation du trioxyde d'uranium en hydroxyde d'uranyle, composé obtenu lors du stockage à l'air ambiant. En conséquence les conditions expérimentales ont été fixées d'après l'étude thermodynamique précédente, dans le domaine de stabilité de l'hydroxyde d'uranyle. Les premières expériences présentées ont été réalisées sur le solide A1, présenté au chapitre I, obtenu au cours d'un essai réalisé sur le pilote «ISOFLASH» chez COMURHEX. Ce produit a été caractérisé et les résultats des analyses de caractérisation ont été présentés en début du premier chapitre. Puis, l'hydratation d'autres solides a été étudiée.

2.2. Hydratation du solide A1

2.2.1. Courbes cinétiques

2.2.1.1. Courbes cinétiques obtenues sous faible pression d'oxygène

La figure III.3 représente l'allure générale des courbes cinétiques complètes de variations de la masse relative en fonction du temps obtenue lors de l'hydratation du solide A1, sous faible pression d'oxygène. L'expérience présentée a été réalisée à 40°C, sous une pression de vapeur d'eau de 3,3 kPa et une pression d'oxygène de 0,1 kPa.

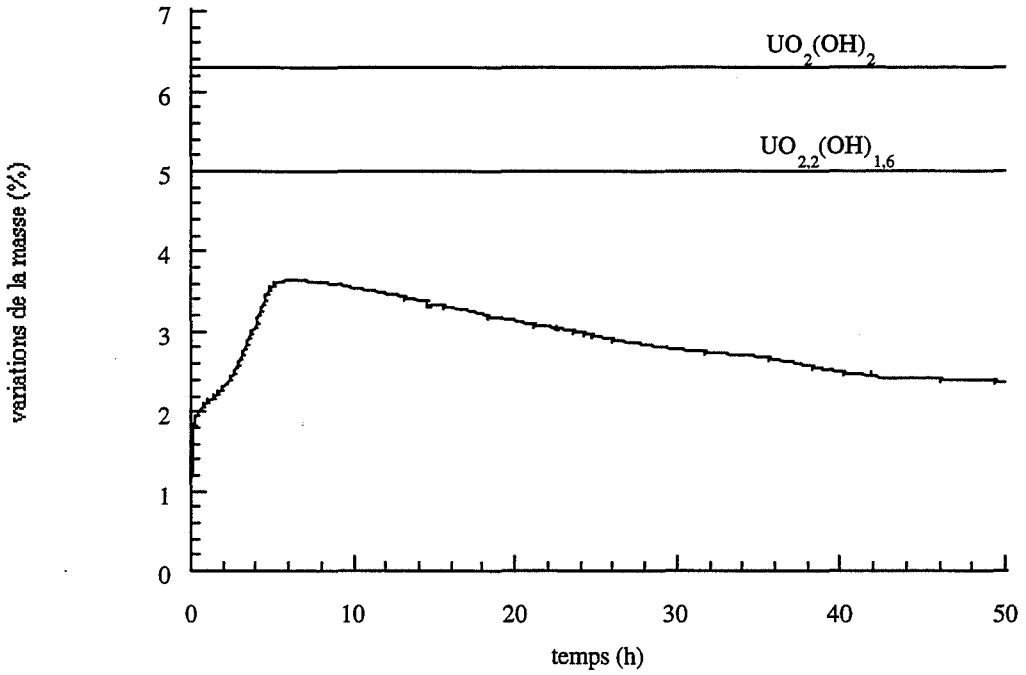


Figure III.3 : Courbe cinétique d'hydratation du solide A1, à 40°C sous une pression d'eau de 3,3 kPa et une pression d'oxygène de 0,1 kPa.

Sur la figure ont été reportées les prises de masse théorique correspondant à la synthèse de l'hydroxyde d'uranyle non stoechiométrique, de composition $UO_{2,2}(OH)_{1,6}$ qui correspond au composé $UO_3,0,8H_2O$ dans la littérature, et de l'hydroxyde d'uranyle stoechiométrique $UO_2(OH)_2$. Il est important de noter que la prise de masse finale de 2 % est nettement inférieure à celles correspondant à la synthèse d'un de ces deux composés, 5 % ou 6,3 %.

D'autre part, les courbes cinétiques obtenues présentent une allure complexe que l'on peut décomposer en trois parties. Tout d'abord, la courbe présente une prise de masse très rapide jusqu'à une valeur d'environ 2 %, puis la réaction ralentit. Ensuite se produit une nouvelle accélération de la transformation jusqu'à un maximum. La fin de l'expérience est caractérisée par une perte de masse continue.

D'importants problèmes de reproductibilité ont été constatés concernant les courbes cinétiques. La figure III.4 représente les variations de la masse enregistrées pour trois expériences réalisées dans des conditions de température et de pressions identiques, à 55°C sous une pression de vapeur d'eau de 3,3 kPa et une pression d'oxygène de 0,1 kPa.

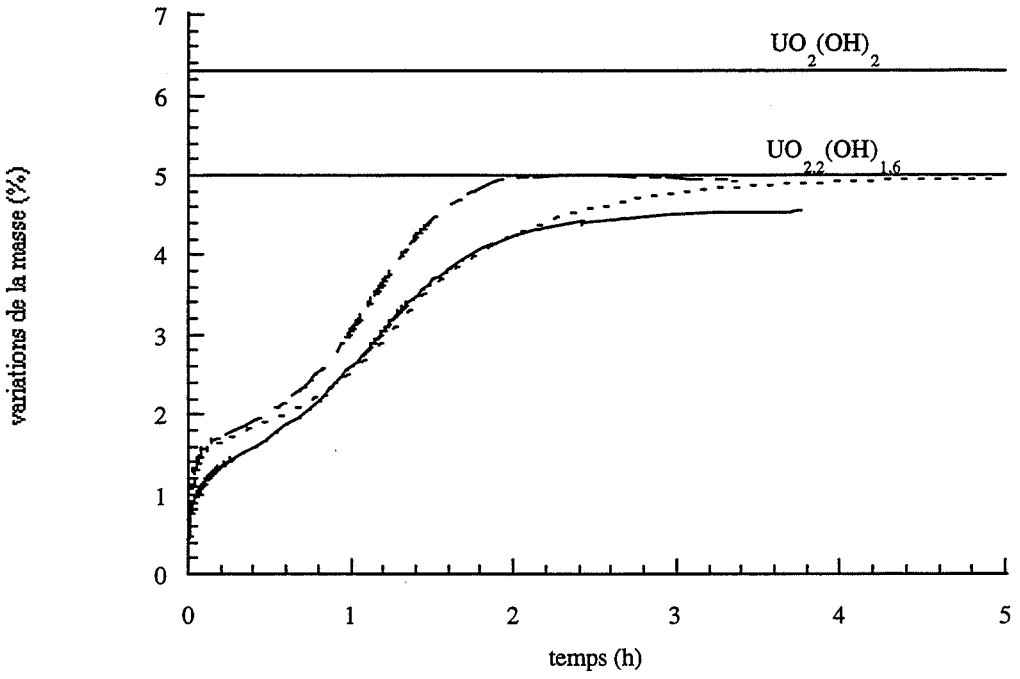


Figure III.4 : Reproductibilité des courbes cinétiques d'hydratation du solide A1, à 55°C sous une pression de vapeur d'eau de 3,3 kPa et une pression d'oxygène de 0,1 kPa.

Les expériences ont été arrêtées au niveau du maximum des courbes cinétiques c'est pourquoi on n'observe pas la perte de masse correspondant à la troisième partie de la courbe.

La reproductibilité des courbes expérimentales est mauvaise : la première partie de la courbe diffère pour les trois expériences, de même que la durée pour atteindre le maximum de la courbe de prise de masse et la valeur de ce maximum.

2.2.1.2. Courbes cinétiques obtenues sous forte pression d'oxygène

Lorsque la pression d'oxygène augmente, les problèmes de reproductibilité sont encore plus aiguës et l'allure des courbes cinétiques est plus complexe. La figure III.5 représente les courbes de variations de la masse relative en fonction du temps pour des expériences réalisées sous une pression de vapeur d'eau de 6 kPa, à 50°C. Pour deux de ces expériences, la pression d'oxygène est de 13,3 kPa et pour la troisième, de 0,1 kPa.

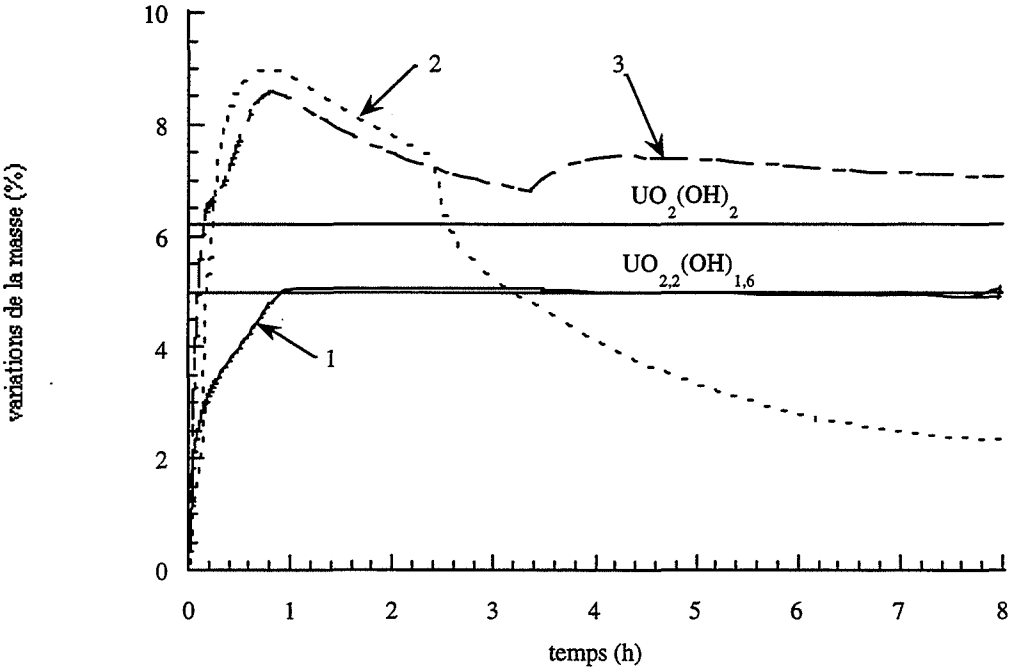


Figure III.5 : Courbes cinétiques d'hydratation du solide A1 à 50°C, sous une pression de vapeur d'eau de 6 kPa et une pression d'oxygène de 0,1 kPa (1) ou 13,3 kPa (2, 3).

La courbe cinétique obtenue sous faible pression d'oxygène présente une allure semblable aux courbes présentées précédemment : première prise de masse rapide suivie d'une deuxième prise de masse puis une perte de masse, dans ce cas faible, en fin

d'expérience. Le palier final correspond à une valeur proche de 5 % c'est-à-dire de la formation de l'hydroxyde d'uranyle sous stoechiométrique $UO_{2,2}(OH)_{1,6}$.

Les courbes cinétiques obtenues sous forte pression d'oxygène présentent une prise de masse rapide jusqu'à une valeur d'environ 9 %, au bout d'une heure pour les deux expériences. La fin des courbes cinétiques est ensuite très différente.

Dans un cas, on observe deux pertes de masse successives aboutissant à une prise de masse finale d'environ 2 %. Pour l'autre expérience, au maximum de 9 % succède une perte de masse jusqu'à 7 % puis à nouveau une prise de masse et une perte de masse pour aboutir à une valeur finale de la prise de masse d'environ 7 %.

2.2.2. Analyses des produits obtenus

2.2.2.1. Produits obtenus sous faible pression d'oxygène

Les produits obtenus par hydratation du solide A1 ont été analysés par diffraction des rayons X afin d'identifier les phases cristallisées, et leur surface spécifique a été mesurée par adsorption de Krypton. Quelles que soient les conditions expérimentales et l'allure des courbes cinétiques, l'analyse par diffraction des rayons X du produit final a permis d'identifier la phase hydroxyde d'uranyle.

La figure III.6 représente le diffractogramme des rayons X d'un produit obtenu par hydratation du solide initial sous faible pression d'oxygène. Le produit obtenu est bien cristallisé ; les pics ont été attribués à la phase $UO_2(OH)_2$ (fiche JCPDS 10-0309).

La surface spécifique du produit obtenu après hydratation a été mesurée par adsorption de Krypton ; elle est de l'ordre de 2 m^2/g, soit dix fois plus faible que celle du solide initial. Une telle surface correspond à un diamètre de grain voisin de 1 µm. L'hydratation entraîne donc une chute considérable de la surface spécifique du solide, qui se traduit par un grossissement des grains du solide.

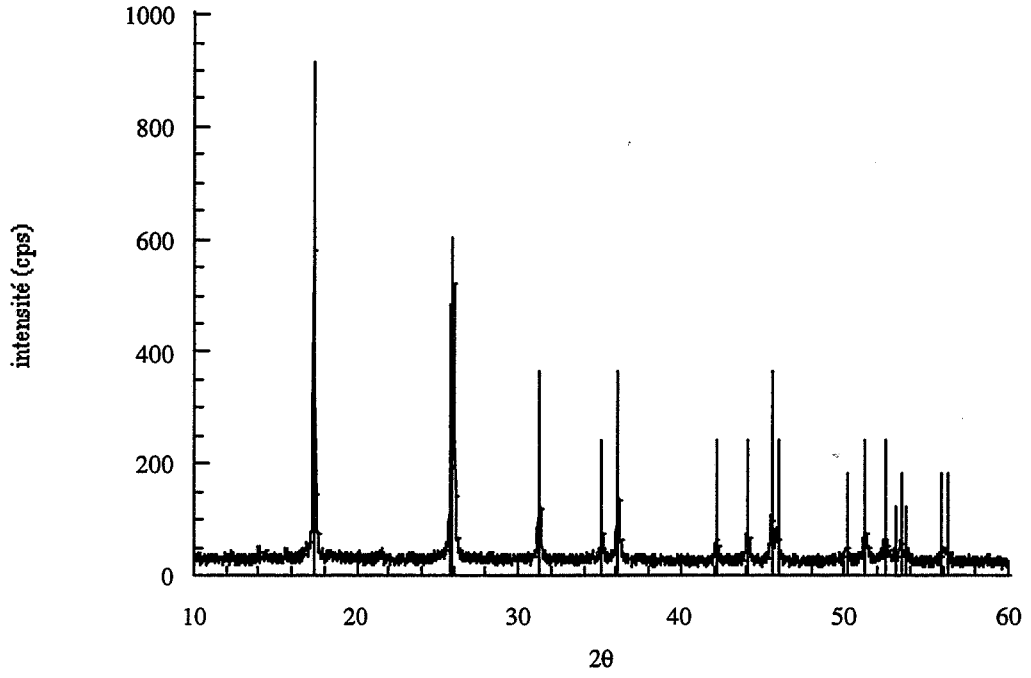


Figure III.6 : Diffractogramme des rayons X d'un produit obtenu par hydratation du solide A1 sous faible pression d'oxygène.

D'autre part, des analyses ont été effectuées sur le produit obtenu après la première prise de masse (2 %) des courbes cinétiques d'hydratation. L'analyse par diffraction des rayons X a permis d'identifier la phase UO_3. La surface spécifique de ce produit, mesurée par adsorption de Krypton, est de 12 m^2/g, donc du même ordre que celle du solide initial.

La première fixation d'eau se fait donc sans modification de la structure cristalline du solide et n'entraîne pas de chute de surface spécifique. Cependant, il ne s'agit pas d'une simple adsorption d'eau sur la surface du solide initial. Le calcul théorique de la prise de masse produite par l'adsorption d'une monocouche de molécules d'eau sur la surface d'un trioxyde d'uranium de 15 m^2/g ne permettrait en effet d'interpréter qu'une prise de masse de 0,2 % au lieu de celle observée sur les courbes cinétiques, qui est de l'ordre de 2 %.

2.2.2.2. Produits obtenus sous forte pression d'oxygène

Les expériences réalisées sous forte pression d'oxygène (13,3 kPa) ont montré d'importants problèmes de reproductibilité. Les courbes cinétiques obtenues présentent des

prises et pertes de masse successives (cf. figure III.5). Les produits obtenus en fin d'expérience ont été analysés par diffraction des rayons X.

Le diffractogramme des rayons X du produit obtenu pour l'expérience conduisant à une prise de masse finale de 2 % (figure III.5 ; courbe 2) est présenté sur la figure III.7.

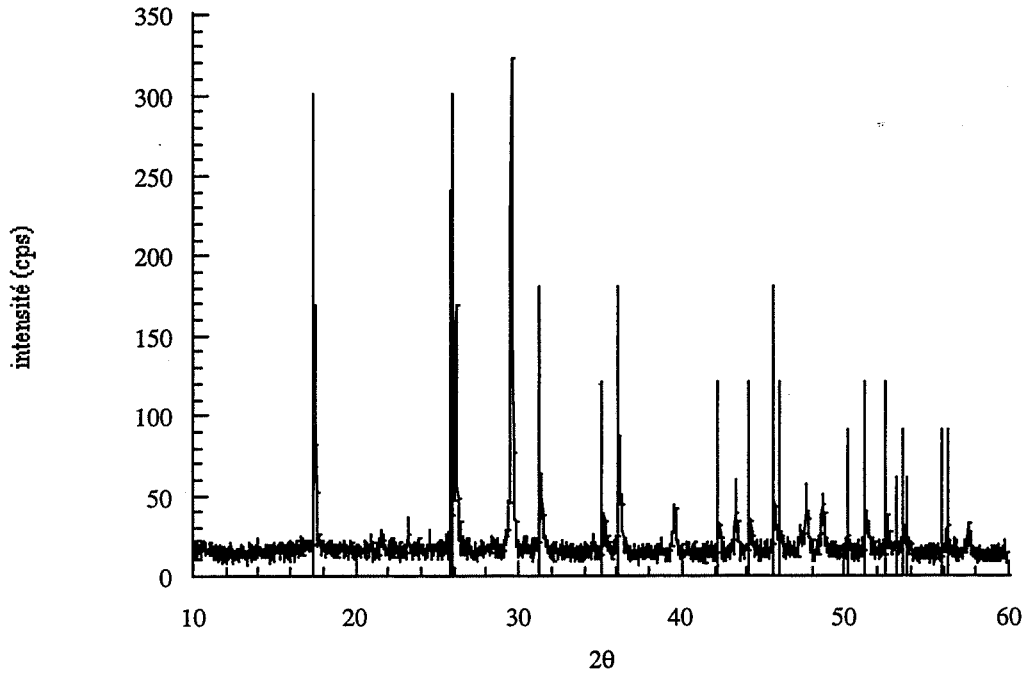


Figure III.7 : Diffractogramme des rayons X du produit obtenu après hydratation du solide A1, à 50°C, sous une pression de vapeur d'eau de 6 kPa et une pression d'oxygène de 13,3 kPa.

Les pics ont été attribués à la phase hydroxyde d'uranyle (fiche JCPDS 10-0309).

Le diffractogramme des rayons X du produit obtenu pour l'expérience conduisant à une prise de masse finale de 7 % (figure III.5 ; courbe 3) est présenté sur la figure III.8.

Dans ce cas, le produit obtenu contient un mélange de deux phases : de l'hydroxyde d'uranyle (fiche JCPDS 10-0309) et de l'hydroxyde d'uranyle monohydraté (fiche JCPDS 43-0364), ce qui est surprenant étant donné les conditions expérimentales qui d'un point de vue thermodynamique ne peuvent pas permettre la formation de l'hydrate. Les problèmes de

reproductibilité ne concernent donc pas seulement l'allure des courbes cinétiques mais aussi les phases obtenues, et par conséquent les réactions mises en jeu.

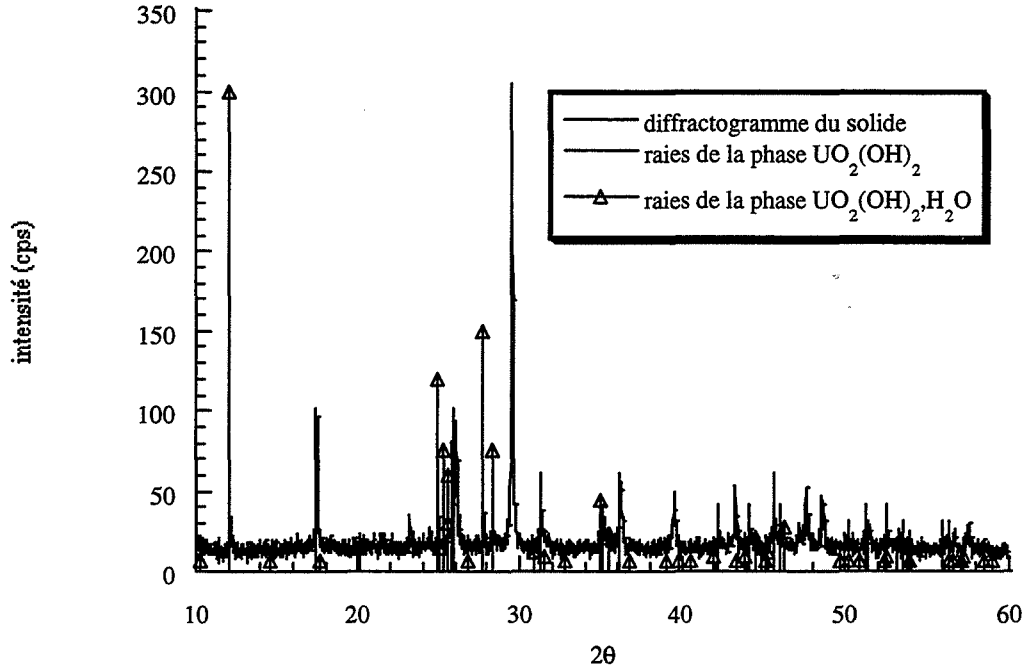


Figure III.8 : Diffractogramme des rayons X du produit obtenu après hydratation du solide A1, à 50 °C, sous une pression de vapeur d'eau de 6 kPa et une pression d'oxygène de 13,3 kPa.

2.2.3. Chemin réactionnel d'hydratation du solide A1

Compte tenu de la complexité des courbes cinétiques d'hydratation du solide A1, il est très probable que plusieurs réactions simultanées interviennent au cours de la transformation du produit, sans quoi il paraît difficile d'expliquer des prises et pertes de masse successives par une seule réaction. Les analyses de thermodésorption faites sur le solide initial (cf. chapitre I) ont montré la présence de deux sortes de nitrates. Les nitrates se décomposant à 300°C ont été attribués à une phase de type nitrate d'uranyle hydraté mélangée au trioxyde d'uranium.

Dans une publication, [45] A. Perrin et J. Prigent rapportent avoir synthétisé une phase de formule chimique $[UO_2(OH)]_2(NO_3)_2,4H_2O$, appelée dinitrate de

dihydroxodiuranyle tétrahydraté. Cette phase a été obtenue par réaction entre du nitrate d'uranyle hexahydraté et de l'hydroxyde d'uranyle selon la réaction :

$$UO_2(NO_3)_2,6H_2O + UO_2(OH)_2 = [UO_2(OH)]_2(NO_3)_2,4H_2O + 2H_2O \qquad [III.3]$$

Les auteurs ont mélangé les deux constituants, les ont chauffés dans un vase clos à des températures voisines de 60°C (températures proches de celles des expériences d'hydratation présentées) pendant plusieurs heures, puis ont refroidi le produit final à l'air ambiant. Le produit obtenu, de couleur jaune-vert, a été identifié comme du nitrate de dihydroxodiuranyle tétrahydraté, de formule : $[UO_2(OH)]_2(NO_3)_2,4H_2O$.

Une telle réaction peut intervenir lors de l'hydratation du solide A1, si le solide initial contient un mélange de trioxyde d'uranium et de nitrate d'uranyle hydraté, qui sera noté : $UO_2(NO_3)_2,xH_2O$.

Lorsque le solide est placé dans la thermobalance, à des températures voisines de 50°C, sous une pression de vapeur d'eau fixée, la phase trioxyde d'uranium se transforme en hydroxyde d'uranyle. Simultanément, le nitrate d'uranyle hydraté s'hydrate en nitrate d'uranyle hexahydraté. Ces transformations correspondent aux réactions bilan suivantes :

$$UO_3 + H_2O = UO_2(OH)_2 \qquad [III.1]$$

et :

$$UO_2(NO_3)_2,xH_2O + (6-x)H_2O = UO_2(NO_3)_2,6H_2O \qquad [III.4]$$

Ces deux réactions entraînent une prise de masse. Mais alors, la phase hydroxyde d'uranyle produite par la réaction [III.1] peut réagir avec le nitrate d'uranyle hexahydraté selon la réaction [III.3] identifiée par Perrin et Prigent, pour former la phase : $[UO_2(OH)]_2(NO_3)_2,4H_2O$.

Cette réaction entraîne une perte de masse et peut expliquer la troisième partie des courbes cinétiques expérimentales sous faible pression d'oxygène. La quantité de nitrate d'uranyle hydraté contenue dans les échantillons de solide utilisés pour les expériences n'est pas forcément constante, de même que cette phase n'est pas forcément répartie de manière homogène.

Par conséquent, le bilan massique final et la cinétique de la transformation ne sont pas reproductibles. La réaction entre les phases hydroxyde d'uranyle et nitrate d'uranyle hexahydraté entraîne un dégagement de vapeur d'eau et peut en conséquence créer une augmentation locale de la pression de vapeur d'eau. Il est alors possible que l'hydratation de l'hydroxyde d'uranyle se poursuive jusqu'à l'obtention du monohydrate de l'hydroxyde d'uranyle si l'augmentation de la pression de vapeur d'eau est suffisante. Ce phénomène peut permettre d'expliquer l'obtention d'un mélange des phases : $UO_2(OH)_2$ et $UO_2(OH)_2$, H_2O (figure III.8) par hydratation du solide A1, à 55°C sous une pression de vapeur d'eau de 6 kPa et une pression d'oxygène de 13,3 kPa.

Les résultats obtenus pour les expériences faites sous forte pression d'oxygène montrent, malgré les problèmes de reproductibilité, que ce gaz a un effet accélérateur sur la transformation du solide. Etant données les réactions intervenant dans le chemin réactionnel, l'oxygène peut avoir un effet accélérateur sur l'une ou l'autre des réactions. Nous n'avons pas approfondi cette étude.

2.2.4. Conclusion

L'étude de la transformation sous vapeur d'eau du solide A1 est complexe puisque trois réactions interviennent simultanément. Le solide initial contient en effet un mélange de trioxyde d'uranium et de nitrate d'uranyle hydraté. La présence de nitrate d'uranyle hydraté permet d'interpréter l'allure des courbes cinétiques.

Sa transformation fait intervenir l'hydratation du trioxyde d'uranium en hydroxyde d'uranyle et du nitrate d'uranyle hydraté en nitrate d'uranyle hexahydraté selon les réactions bilan :

$$UO_3 + H_2O = UO_2(OH)_2 \qquad [III.1]$$

et :

$$UO_2(NO_3)_2, xH_2O + (6-x)H_2O = UO_2(NO_3)_2, 6H_2O \qquad [III.4]$$

Les deux phases produites par chacune des réactions réagissent ensuite selon :

$$UO_2(NO_3)_2, 6H_2O + UO_2(OH)_2 = [UO_2(OH)]_2(NO_3)_2, 4H_2O + 2H_2O \qquad [III.3]$$

Cette réaction entraîne une perte de masse, phénomène généralement observé pour la fin des courbes cinétiques expérimentales.

L'étude de l'hydratation du trioxyde d'uranium ne sera possible que si l'on parvient à éliminer le nitrate d'uranyle hydraté contenu dans le solide initial, pour que seule la réaction d'hydratation du trioxyde d'uranium en hydroxyde d'uranyle intervienne. L'élimination de cette phase peut être réalisée par calcination du solide à des températures supérieures à 300°C, mais inférieures à 550°C pour ne pas transformer le trioxyde d'uranium en octooxyde de triuranium.

Le solide initial a donc été calciné à 350°C dans un four sous air pendant une dizaine d'heures afin d'éliminer le nitrate d'uranyle hydraté. Le solide obtenu est le solide A2 présenté dans le premier chapitre ; son hydratation a été ensuite étudiée en analyse thermogravimétrique sous pression de vapeur d'eau fixée.

2.3. Hydratation du solide A2

Les caractérisations présentées au chapitre I montrent que les deux solides A1 et A2 ont les mêmes surfaces spécifiques et les mêmes diffractogrammes des rayons X. La différence essentielle est une différence de teneur en nitrate : la calcination a en effet permis d'éliminer une bonne partie de la phase nitrate d'uranyle hydraté (cf. figure I.9).

2.3.1. Courbes cinétiques d'hydratation du solide A2 ; comparaison avec le solide A1

L'étude de l'hydratation du solide A2 a été réalisée dans les mêmes conditions que celle du solide A1 présentée précédemment. Sur la figure III.9 ont été représentées les courbes cinétiques d'hydratation de ces deux solides, réalisées dans les mêmes conditions de températures et de pression, à 60°C sous une pression de vapeur d'eau de 6,7 kPa et une pression d'oxygène de 0,1 kPa.

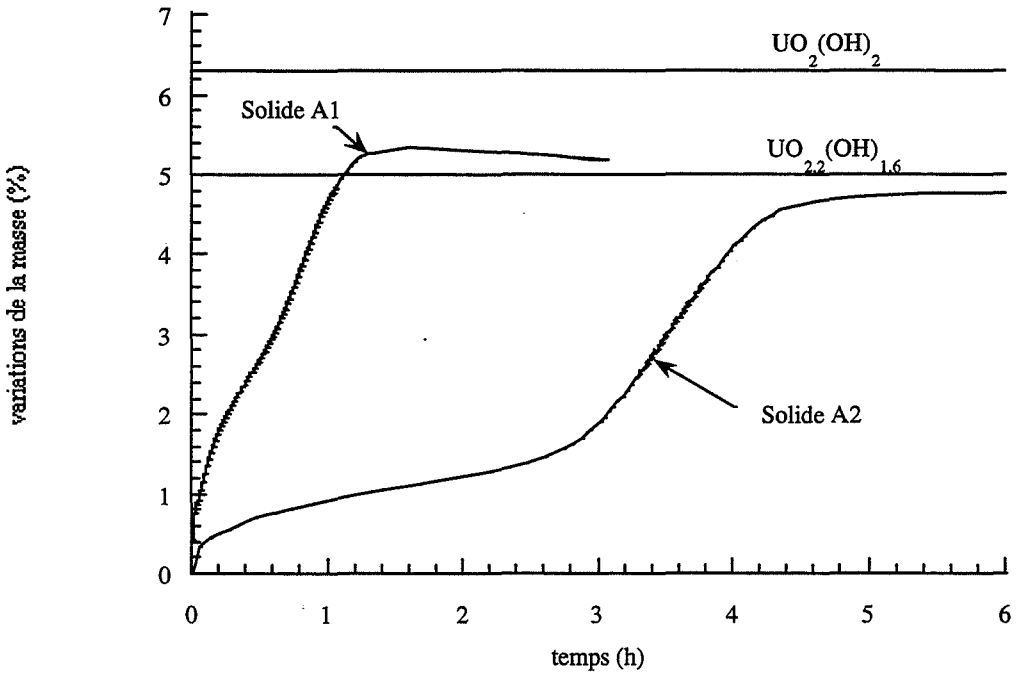


Figure III.9 : Courbes cinétiques d'hydratation des solides A1 et A2, à 55°C, sous une pression de vapeur d'eau de 6,7 kPa et une pression d'oxygène de 0,1 kPa.

La courbe cinétique obtenue par hydratation du solide A2 présente deux parties nettement séparées. La transformation débute par une première prise de masse rapide, puis ralentit jusqu'à une valeur d'environ 1,5 %. Ensuite la transformation s'accélère à nouveau, jusqu'à un palier, ce qui constitue la deuxième partie de la courbe.

La courbe cinétique obtenue par hydratation du solide A1 présente aussi ces deux parties mais moins séparées. De plus, sa transformation se termine par une légère perte de masse, alors que celle du solide A2 finit par un palier.

On remarque également que la transformation du solide à forte teneur en nitrate est beaucoup plus rapide que celle du solide à plus faible teneur en nitrate. Cette différence ne provient pas d'une différence de surface réactive puisque les surfaces spécifiques de ces deux solides sont identiques. Le nitrate d'uranyle hydraté a donc un effet accélérateur sur l'hydratation du trioxyde d'uranium.

Des problèmes de reproductibilité des courbes cinétiques ont été également constatés concernant l'hydratation du solide A2, aussi bien pour la prise de masse totale au niveau du palier que pour la durée de la transformation (figure III.10).

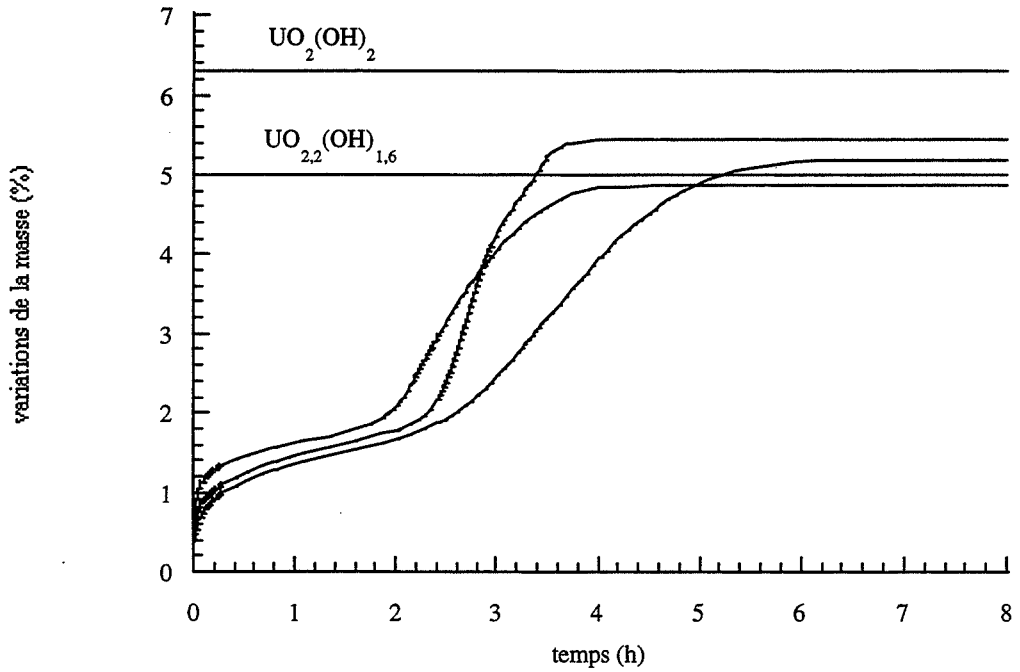


Figure III.10 : Reproductibilité des courbes cinétiques d'hydratation du solide A2 à 60°C, sous une pression de vapeur d'eau de 6,7 kPa.

Cependant, les prises de masse finales sont plus proches que celle correspondant à la formation de l'hydroxyde d'uranyle sous stoechiométrique, $UO_{2,2}(OH)_{1,6}$, et les écarts de reproductibilité sont plus faibles que pour le solide A1.

2.3.2. Analyse des produits obtenus par hydratation du solide A2

L'analyse par diffraction des rayons X des produits obtenus par hydratation du solide A2 a permis d'identifier l'hydroxyde d'uranyle, phase également obtenue lors de l'hydratation du solide A1. La surface spécifique du solide hydraté est de 2 m^2/g. Les produits ont été également analysés en thermodésorption programmée, dans les mêmes conditions que le solide initial (cf. chapitre I, § 2.3).

Les départs d'eau, de monoxyde d'azote et d'oxygène en fonction de la température sont représentés sur la figure III.11. La décomposition de l'hydroxyde d'uranyle conduit à deux départs d'eau caractérisés par des pics larges : un premier départ se produit entre 150°C et 300°C, puis un deuxième plus intense entre 350°C et 450°C. Le premier départ peut s'expliquer par la présence de molécules d'eau entre les plans des ions uranyles fixés par liaison hydrogène. A partir de 350°C, l'hydroxyde d'uranyle se décompose véritablement avec un effondrement de sa structure dû au départ des ions hydroxyde. La présence de ces deux formes d'eau peut permettre d'interpréter la prise de masse en deux parties sur les courbes cinétiques d'hydratation.

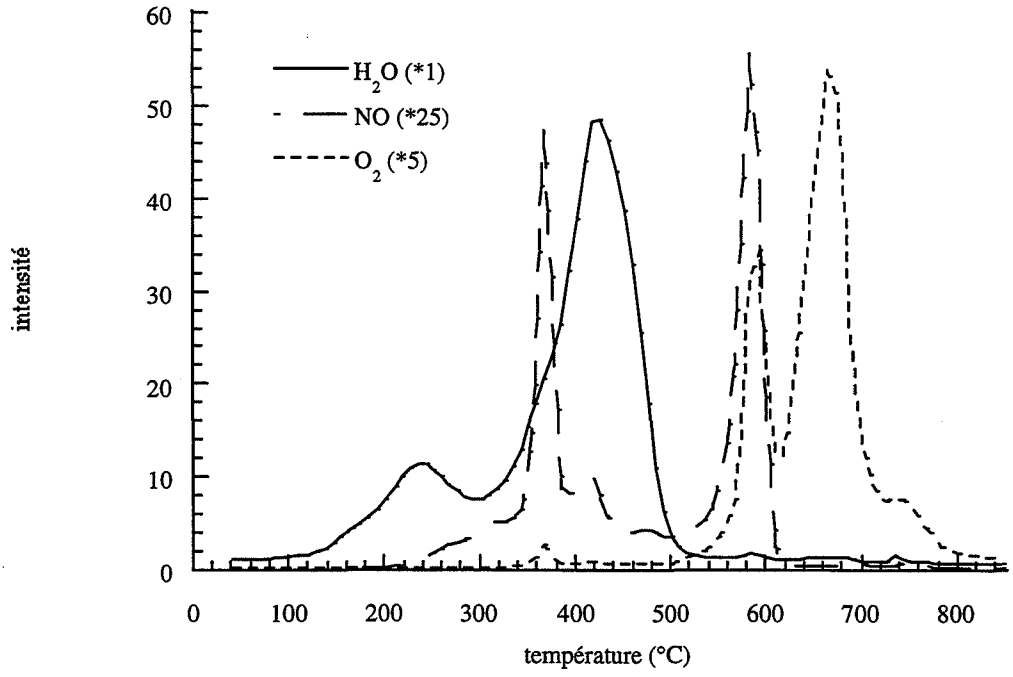


Figure III.11 : Thermodésorption programmée du produit obtenu par hydratation du solide A2. Départs d'eau, de monoxyde d'azote et d'oxygène en fonction de la température.

Deux départs d'oxygène sont observés : un premier départ à 550°C, accompagnés d'un départ de monoxyde d'azote, dû à la décomposition des nitrates en solution solide puis un deuxième départ a lieu à 650°C.

Ce départ d'oxygène est dû à la transformation du trioxyde d'uranium issu de la déshydratation de l'hydroxyde d'uranyle en octooxyde de triuranium. On peut remarquer que cette transformation se produit à une température de 100°C plus forte lorsque le solide initial n'a pas été hydraté.

Les variations des départs de monoxyde d'azote en fonction de la température, gaz caractéristique de la décomposition des nitrates montrent essentiellement deux transformations.

Entre 350°C et 450°C se produit une première décomposition caractérisée par deux pics, le plus fort étant situé vers 350°C. Puis une deuxième décomposition se produit vers 550°C. Ces deux décompositions, à des températures différentes et nettement séparées, indiquent la présence de deux espèces de nitrate dans l'hydroxyde d'uranyle. La présence de nitrates qui se décomposent à haute température était prévisible car cette espèce que nous avons caractérisée comme des nitrates en solution solide était présente dans le trioxyde d'uranium avant hydratation.

Par contre, la calcination à 350°C du solide A1 a permis d'éliminer les nitrates se décomposant à basse température ; ces nitrates avaient été attribués à la présence d'une phase de type nitrate d'uranyle hydraté.

En conséquence, la présence de nitrates basse température dans le produit obtenu après hydratation ne peut qu'être due à une démixtion de nitrates en solution solide dans la phase trioxyde d'uranium au cours de l'hydratation. Ce processus de démixtion conduirait ainsi à la formation d'une phase de type nitrate d'uranyle hydraté, ou à un composé du type : $\left[UO_2(OH)\right]_2\left(NO_3\right)_2,4H_2O$ produit par la réaction identifiée par Perrin et Prigent, d'où encore quelques problèmes de reproductibilité.

2.3.3. Conclusion

L'étude de l'hydratation d'un solide ne contenant quasiment que du trioxyde d'uranium, la phase nitrate d'uranyle hydraté ayant été éliminée par calcination, a permis de déterminer de manière plus précise les chemins réactionnels de l'hydratation.

Les courbes cinétiques obtenues sont plus simples, croissantes et aboutissent à un palier proche de la formation de l'hydroxyde non stoechiométrique $UO_{2,2}(OH)_{1,6}$. Deux prises de masses successives sont observées, elle ont été respectivement attribuées à la fixation de deux sortes d'eau, une première sorte d'eau sous forme moléculaire puis de l'eau sous forme d'ions hydroxyde.

Au cours de l'hydratation du trioxyde d'uranium, les nitrates en solution solide dans la phase trioxyde d'uranium démixent pour former une phase de type nitrate d'uranyle hydraté ou un composé de type : $[UO_2(OH)_2](NO_3)_2,4H_2O$.

Le composé final obtenu après hydratation contient donc deux sortes de nitrates : des nitrates en solution solide dans l'hydroxyde d'uranyle qui se décomposent vers 550°C et des nitrates dans une autre phase solide, qui se décomposent vers 350°C.

La comparaison des courbes cinétiques expérimentales des solides A1 et A2 montre un effet accélérateur du nitrate d'uranyle sur l'hydratation du trioxyde d'uranium.

Afin de préciser l'influence du nitrate d'uranyle hydraté sur l'hydratation du trioxyde d'uranium, nous avons étudié la transformation sous vapeur d'eau d'autres solides, dont les caractéristiques diffèrent par leur teneur en nitrate.

2.4. Influence du nitrate d'uranyle hydraté sur l'hydratation du trioxyde d'uranium

Les expériences ont été réalisées sur les quatre solides différents présentés au chapitre I, § 2. Il s'agit des deux solides précédents : solide A1 et solide A2, obtenus par

calcination du solide A1 à 350°C, et de deux autres solides notés B1 et B2. Le solide B1 a été obtenu lors d'un essai chez COMURHEX ; le solide B2 a été synthétisé par calcination du solide B1 à 400°C. Les principales caractéristiques de ces solides sont résumées dans le tableau I.3 : ils contiennent tous la phase $UO_3\alpha$; leurs surfaces spécifiques sont du même ordre de grandeur, d'environ 15 m^2/g. La différence essentielle provient de la teneur en nitrate et de la présence en quantité plus ou moins importante de nitrate d'uranyle hydraté.

2.4.1. Comparaison des courbes cinétiques d'hydratation

Pour les divers solides, les conditions d'hydratation dans la thermobalance sont identiques ; la température est de 60°C, et les pressions partielles de vapeur d'eau et d'oxygène sont de 6,7 kPa et 0,1 kPa respectivement. Les courbes cinétiques obtenues sont reportées sur la figure III.12.

La durée totale de la transformation varie en fonction de la teneur en nitrates du solide. La présence de nitrate d'uranyle hydraté accélère nettement la transformation, les courbes cinétiques d'hydratation des solides A1 et B1 sont plus rapides.

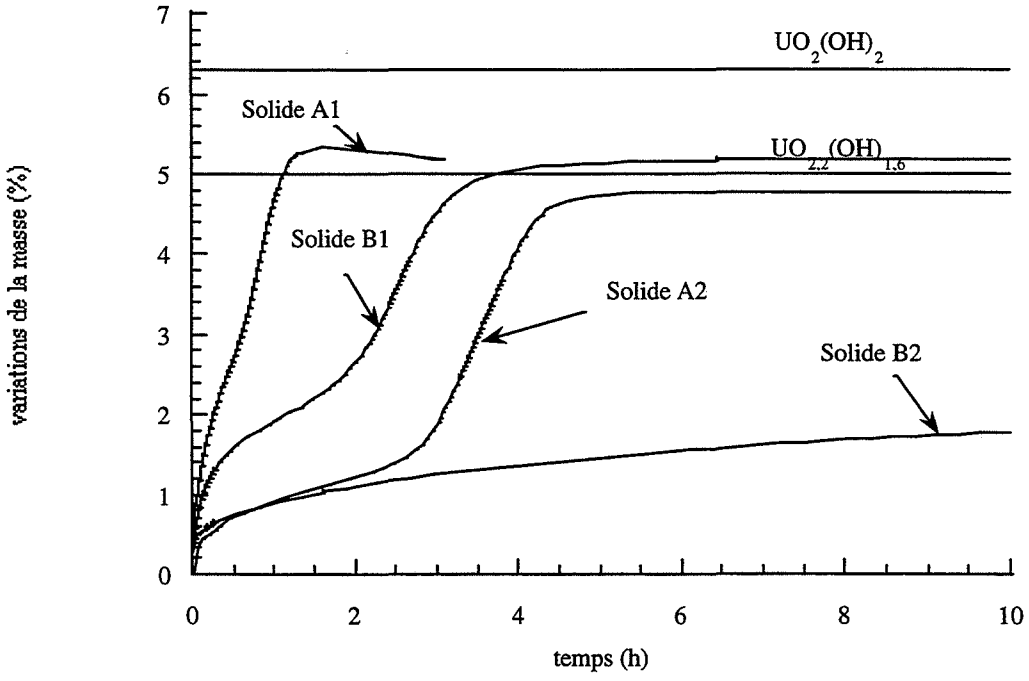


Figure III.12 : Comparaison des courbes cinétiques d'hydratation de divers solides à 60°C, sous une pression de vapeur d'eau de 6,7 kPa et une pression d'oxygène de 0,1 kPa.

On remarque également qu'il n'a pas été possible de transformer le solide présentant la plus faible concentration en nitrate, dans lequel le nitrate d'uranyle hydraté a été complètement éliminé par calcination, dans des durées permettant de poursuivre l'expérience.

La courbe cinétique ne présente que la première prise de masse qui a été interprétée comme une dissolution d'eau moléculaire dans le solide, et ne conduit pas à une transformation de phase. L'analyse du produit obtenu ne montre effectivement pas d'hydroxyde d'uranyle.

Le nitrate d'uranyle hydraté a donc une influence importante sur l'hydratation du trioxyde d'uranium. L'élimination de cette phase du solide initial permet de fortement ralentir l'hydratation et peut être une solution au problème de stockage du trioxyde d'uranium.

2.5. Mécanismes d'hydratation du trioxyde d'uranium

La comparaison de la transformation sous vapeur d'eau de solides de composition différente a permis de mettre en évidence le rôle important du nitrate d'uranyle hydraté dans l'hydratation du trioxyde d'uranium.

En présence d'une quantité suffisante de cette phase dans le solide initial, trois réactions interviennent au cours de la transformation :

- L'hydratation du trioxyde d'uranium en hydroxyde d'uranyle selon :

$$UO_3 + H_2O = UO_2(OH)_2 \qquad [III.1]$$

- L'hydratation du nitrate d'uranyle hydraté en nitrate d'uranyle hexahydraté :

$$UO_2(NO_3)_2, xH_2O + (6-x)H_2O = UO_2(NO_3)_2, 6H_2O \qquad [III.4]$$

- Une réaction entre les deux phases solides produites par les réactions précédentes :

$$UO_2(NO_3)_2,6H_2O + UO_2(OH)_2 = [UO_2(OH)]_2(NO_3)_2,4H_2O + 2H_2O \qquad [III.3]$$

Ces réactions ayant des effets contraires au niveau du bilan massique, il en résulte des courbes cinétiques complexes, pouvant présenter des prises et des pertes de masse successives.

La présence de nitrate d'uranyle hydraté accélère l'hydratation du trioxyde d'uranium. L'élimination complète de cette phase permet de fortement ralentir l'hydratation.

Un certain nombre de processus intervenant au cours de l'hydratation du trioxyde d'uranium a pu être identifié.

L'hydratation se décompose en deux fixations d'eau, caractérisée par deux prises de masse distinctes sur les courbes cinétiques :

- la première correspond à une dissolution d'eau dans le solide sous forme moléculaire que l'on peut écrire : $H_2O + V_i = (H_2O)_i$,

- la deuxième correspond à une fixation d'eau sous forme d'ions hydroxyde et entraîne véritablement une transformation de phase.

Une démixtion des nitrates en solution solide dans le trioxyde d'uranium a été mise en évidence. Cette démixtion conduit à la formation d'un composé de type nitrate d'uranyle hydraté.

En ce qui concerne la texture de la poudre, l'hydratation du trioxyde d'uranium s'accompagne d'une importante chute de surface. La surface spécifique de l'hydroxyde obtenu est dix fois plus faible que celle du solide initial. La première fixation d'eau n'entraîne par contre pas de modification de surface spécifique du solide.

La complexité des phénomènes mis en jeu lors de l'hydratation permet de mieux comprendre les imprécisions sur ce sujet dans la littérature.

Par calcination à des températures supérieures à 300°C, l'hydroxyde d'uranyle est retransformé en trioxyde d'uranium. Une étude de cette transformation a été envisagée afin de déterminer les caractéristiques du trioxyde d'uranium obtenu, structure cristalline et surface spécifique. La transformation du solide initial sous vapeur d'eau ayant en effet fait chuter la surface de la poudre d'un facteur dix, il est important de préciser si cette surface évolue quand l'hydroxyde d'uranyle est déshydraté en trioxyde d'uranium.

3. Déshydratation de l'hydroxyde d'uranyle

3.1. Résultats expérimentaux

Le but de l'étude est d'identifier les propriétés du solide obtenu par déshydratation de l'hydroxyde d'uranyle. L'hydroxyde d'uranyle issu de l'hydratation de trioxyde d'uranium sous pression vapeur d'eau et température fixées, a été déshydraté dans une thermobalance.

L'expérience présentée a été effectuée à 350°C, sous atmosphère statique, composée d'oxygène et de vapeur d'eau, à des pressions respectives de 0,3 kPa et 13,3 kPa. La courbe de perte de masse relative en fonction du temps est présentée sur la figure III.13.

La réaction débute rapidement, puis ralentit. La perte de masse totale, d'environ 5,6 %, est due au départ d'eau mais aussi à la décomposition des nitrates.

Le produit obtenu à la fin de l'expérience est de couleur marron-orange, caractéristique du trioxyde d'uranium. L'analyse par diffraction des rayons X (diffractogramme présenté sur la figure III.14) révèle une cristallisation très mauvaise : le solide est quasiment amorphe ; on peut cependant identifier de très larges pics se détachant du bruit de fond interne, ces pics ont pu être interprétés par les raies de diffraction de la phase $UO_3\alpha$.

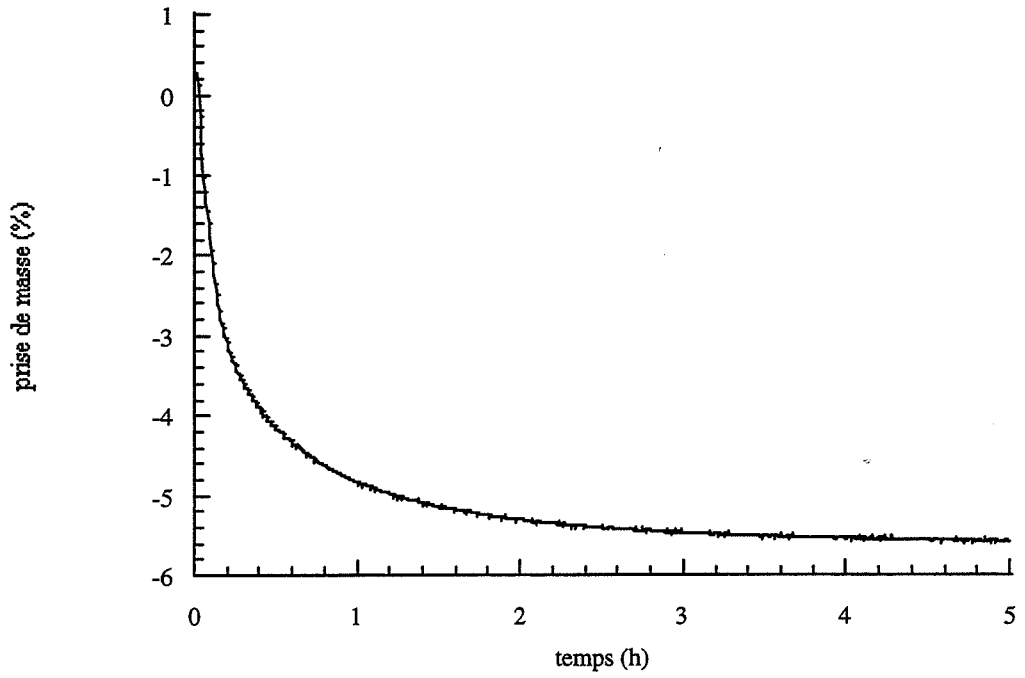


Figure III.13 : Courbe de perte de masse en fonction du temps au cours de la déshydratation de l'hydroxyde d'uranyle à 350°C, sous une pression d'eau de 0,3 kPa et une pression d'oxygène de 13,3 kPa.

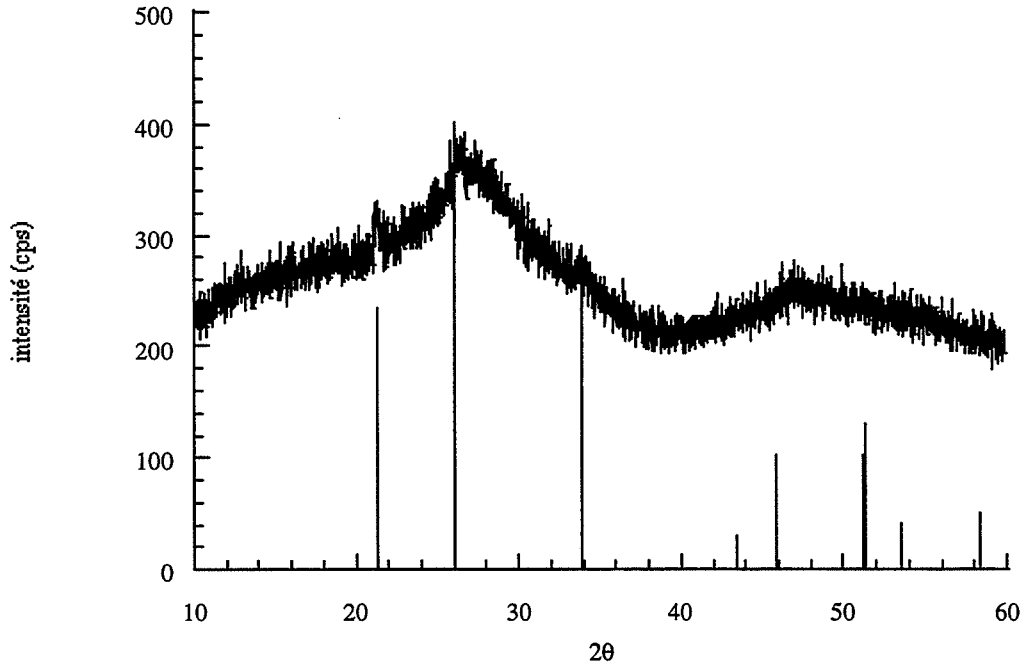


Figure III.14 : Diffractogramme des rayons X du produit obtenu après déshydratation de l'hydroxyde d'uranyle.

La surface spécifique du solide a été mesurée par la méthode BET, par adsorption d'azote. On obtient une valeur de l'ordre de 2 m^2/g, donc identique à celle de l'hydroxyde d'uranyle initial. La déshydratation n'entraîne pas de modification de la surface spécifique du solide.

3.2. Transformations morphologiques occasionnées par l'hydratation-déshydratation du trioxyde d'uranium

La transformation du trioxyde d'uranium en hydroxyde d'uranyle entraîne une chute importante de la surface spécifique. Pour un oxyde de surface spécifique de l'ordre de 15 m^2/g, la surface du solide hydraté est dix fois plus faible.

Par calcination, l'hydroxyde d'uranyle est transformé en trioxyde d'uranium mal cristallisé. Sa structure peut être cependant identifiée à celle de la forme $UO_3\alpha$, structure du trioxyde d'uranium avant hydratation.

Sa surface spécifique est du même ordre de grandeur que celle de l'hydroxyde d'uranyle.

4. Réduction de l'octooxyde de triuranium obtenu par calcination de trioxyde d'uranium hydraté

4.1. Les objectifs de l'étude

Les travaux présentés précédemment ont mis en évidence que, de manière certaine, l'hydratation modifie les caractéristiques morphologiques et texturales de la poudre de trioxyde d'uranium.

Après un cycle d'hydratation et déshydratation successives, la surface spécifique du solide a chuté d'un facteur dix. En conséquence, il est prévisible que la surface de l'octooxyde

de triuranium issu de la calcination de ce solide, sera plus faible que celle du même composé obtenu par calcination directe du trioxyde d'uranium, facteur modifiant la cinétique de la transformation d'un solide.

Par la suite, l'octooxyde de triuranium obtenu à partir de trioxyde d'uranium ayant subi une hydratation sera appelé « octooxyde de triuranium ex hydrate » et l'octooxyde de triuranium obtenu par calcination de trioxyde d'uranium n'ayant pas subi d'hydratation sera appelé « octooxyde de triuranium ex «ISOFLASH» ».

Dans le premier chapitre, nous avons vu que la vitesse absolue d'une réaction peut s'écrire :

$$\Re = \Phi.E \qquad [I.10]$$

c'est-à-dire comme le produit de la réactivité de croissance Φ, par une fonction spatiale E.

L'étude menée au chapitre II a permis de déterminer les valeurs de la réactivité de croissance et de la fréquence spécifique de germination, ainsi que de connaître la fonction E. L'étude cinétique de la réduction de l'octooxyde de triuranium ex hydrate doit permettre de déterminer si cette transformation se déroule suivant le même mécanisme que la réduction de l'octooxyde de triuranium ex «ISOFLASH».

Il s'agit d'une part de vérifier si les hypothèses du modèle géométrique : développement interne et réaction limitante située à l'interface externe, sont valables pour cette transformation, et si les variations de la réactivité de croissance et de la fréquence spécifique de germination avec les pressions partielles des gaz sont les mêmes, au quel cas la réactivité chimique intrinsèque ne sera pas modifiée par l'hydratation. Si tel est le cas et si les valeurs de la réactivité de croissance et de la fréquence spécifique de germination sont identiques à celles obtenues pour la réduction de l'octooxyde de triuranium ex «ISOFLASH», la différence de vitesse absolue éventuelle, sera due uniquement à une différence de rayon de grain initial ou de surface spécifique de la poudre.

4.2. Mode opératoire

Les expériences ont été réalisées sur une thermobalance de type « SETARAM TAG 24 » sous balayage de gaz, suivant un protocole expérimental identique à celui suivi pour les expériences de réduction exposées au chapitre II. L'échantillon est constitué de 20 mg de poudre d'hydroxyde d'uranyle, obtenu par hydratation de trioxyde d'uranium à 55°C sous une pression de vapeur d'eau de 6,7 kPa.

Il est ensuite transformé selon les étapes suivantes :

La première étape consiste à calciner l'hydroxyde d'uranyle à 800°C pendant trois heures, sous balayage d'hélium et d'oxygène, la pression d'oxygène étant de 50,6 kPa. Cette calcination permet d'obtenir l'octooxyde de triuranium.

Une première réduction est effectuée à 510°C, sous une pression d'hydrogène de 4,3 kPa et une pression de vapeur d'eau de 0,3 kPa. Le dioxyde d'uranium issu de cette transformation est ensuite oxydé en octooxyde de triuranium, à 510°C, sous une pression d'oxygène de 50,6 kPa.

Puis, cet oxyde est à nouveau réduit à 510°C, sous une pression d'eau de 0,3 kPa, pour différentes pressions d'hydrogène. L'influence de la pression d'hydrogène a été étudiée sur les courbes cinétiques de deuxième réduction, dans un domaine de pressions comprises entre 2 kPa et 40 kPa.

D'autre part, il a été vérifié que le fait d'obtenir l'octooxyde de triuranium par calcination directe de l'hydroxyde d'uranyle n'avait pas d'influence sur sa réduction ultérieure. Une expérience a été réalisée en utilisant comme solide initial du trioxyde d'uranium obtenu par déshydratation de l'hydroxyde d'uranyle. Les courbes cinétiques de première et deuxième réduction sont identiques à celles obtenues pour la même expérience réalisée à partir d'hydroxyde d'uranyle.

4.3. Courbes expérimentales

4.3.1. Allure des courbes cinétiques

La figure III.15 représente les courbes cinétiques de première et deuxième réduction de l'octooxyde de triuranium ex hydrate à 510°C, sous une pression d'hydrogène de 4,3 kPa et une pression de vapeur d'eau de 0,3 kPa. Ces courbes ont une allure très semblable aux courbes de réduction de l'octooxyde de triuranium ex «ISOFLASH».

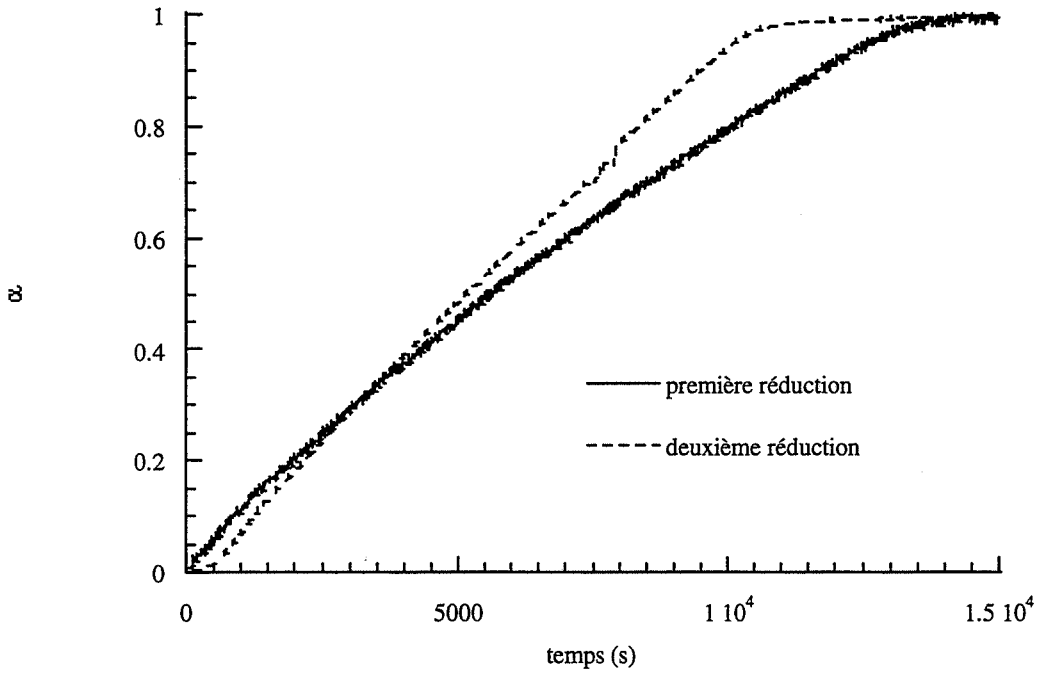


Figure III.15 : Courbes cinétiques de première et deuxième réduction de l'octooxyde de triuranium ex hydrate à 510°C, sous une pression d'hydrogène de 4,3 kPa et une pression d'eau de 0,3 kPa.

La courbe de première réduction est plus incurvée ; son interprétation conduit à des problèmes identiques à ceux rencontrés lors de l'interprétation des courbes cinétiques de l'octooxyde de triuranium ex «ISOFLASH». La courbe de deuxième réduction est quasiment linéaire, ce qui permet de supposer qu'elle pourra être interprétée par le même modèle géométrique. En conséquence, l'influence de la pression d'hydrogène a été étudiée sur la deuxième réduction.

La comparaison des courbes cinétiques de deuxième réduction de l'octooxyde de triuranium ex hydrate et de l'octooxyde de triuranium ex «ISOFLASH» montre que la réduction de l'octooxyde de triuranium ex hydrate est plus lente. La figure III.16 représente les courbes cinétiques de deuxième réduction obtenues à 510°C, sous une pression d'hydrogène de 2,2 kPa et une pression de vapeur d'eau de 0,3 kPa pour ces deux solides. Ces courbes ont une allure très semblable, la différence provient essentiellement de la durée de la transformation.

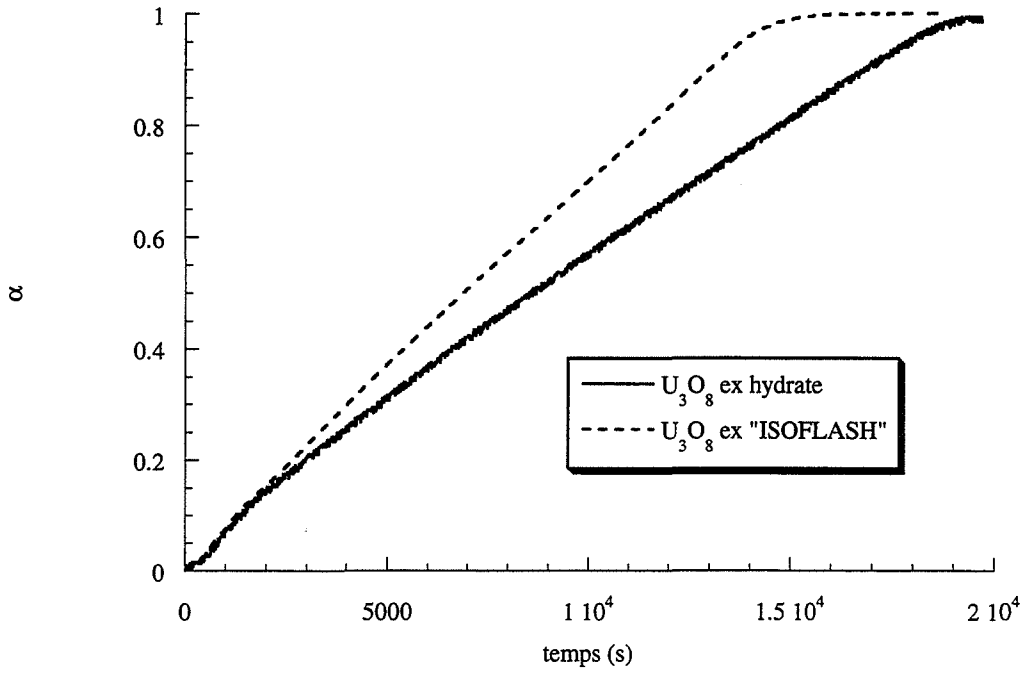


Figure III.16 : Courbes cinétiques de deuxième réduction à 510°C, sous une pression d'hydrogène de 2,2 kPa et une pression d'eau de 0,3 kPa pour l'octooxyde de triuranium ex «ISOFLASH» et l'octooxyde de triuranium ex hydrate.

4.3.2. Influence de la pression d'hydrogène

La figure III.17 représente l'ensemble des courbes cinétiques de deuxième réduction de l'octooxyde de triuranium ex hydrate à 510°C, sous une pression d'eau de 0,3 kPa et pour les différentes pressions d'hydrogène du domaine exploré (de 2 à 40 kPa). L'hydrogène a un effet accélérateur sur la cinétique de réduction de l'octooxyde de triuranium ex hydrate.

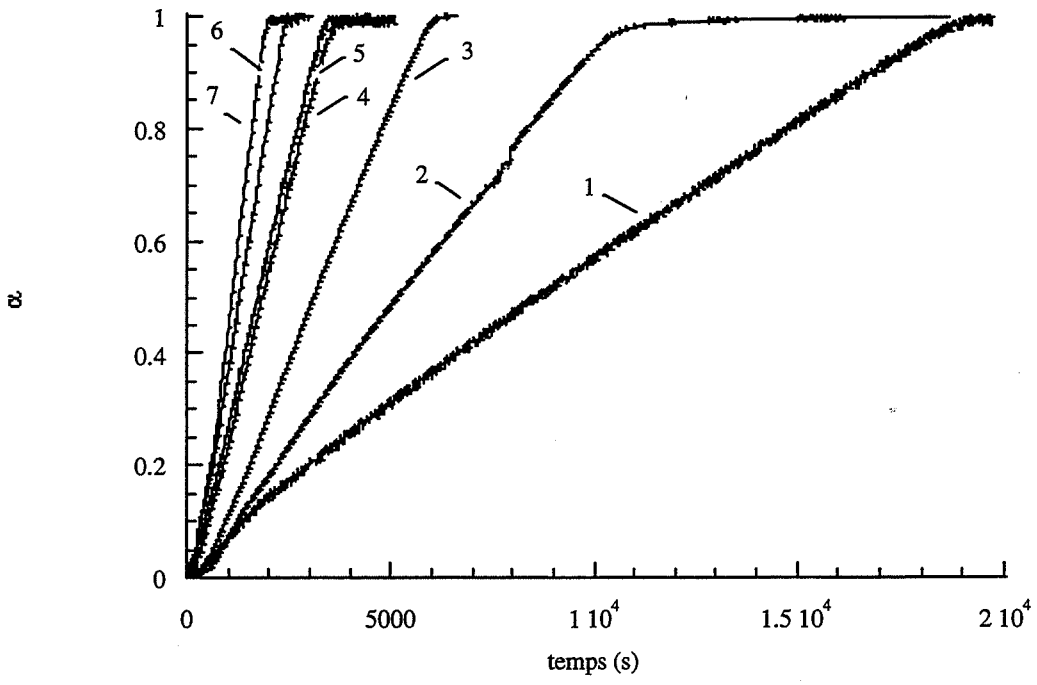


Figure III.17 : Influence de la pression d'hydrogène sur la réduction de l'octooxyde de triuranium ex hydrate à 510°C, sous une pression d'eau de 0,3 kPa ; pression d'hydrogène : 2,2 kPa (1) ; 4,3 kPa (2) ; 8,6 kPa (3) ; 15,2 kPa (4-5) ; 25,3 kPa (6) et 38 kPa (7).

On remarque également une similitude avec la forme des courbes cinétiques de réduction de l'octooxyde de triuranium ex «ISOFLASH», et l'évolution de leur allure avec la pression d'hydrogène. Cette ressemblance est plus nette sur les courbes de variations de la vitesse réduite en fonction du degré d'avancement, qui sont représentées sur la figure III.18. Les courbes de vitesse présentant deux maxima, un premier compris entre des valeurs du degré d'avancement de 0 et 0,2 puis un deuxième situé à des valeurs du degré d'avancement supérieures à 0,2. La position de ce deuxième maximum varie en fonction de la pression d'hydrogène : plus la pression d'hydrogène est forte, plus l'abscisse α_i du maximum est élevée.

Ces observations sont très comparables à celles qui ont été faites sur les courbes cinétiques et les courbes de variations de la vitesse réduite en fonction du degré d'avancement obtenues pour l'étude de la réduction à 510°C de l'octooxyde de triuranium ex «ISOFLASH» (figure II.16). En conséquence, il est très probable que la réduction de l'octooxyde de

triuranium ex hydrate puisse être interprétée par le même modèle géométrique qui a permis d'expliquer la réduction de l'octooxyde de triuranium ex «ISOFLASH». Le premier maximum, dans ce cas également, correspond vraisemblablement à une première réaction qui peut être une transformation d'une fine couche de trioxyde d'uranium à la surface du grain. Le reste de la courbe correspondant à des valeurs du degré d'avancement supérieur à 0,2 sera confronté au modèle de germination-croissance anisotrope pour des grains sphériques à développement interne limité par une réaction d'interface externe.

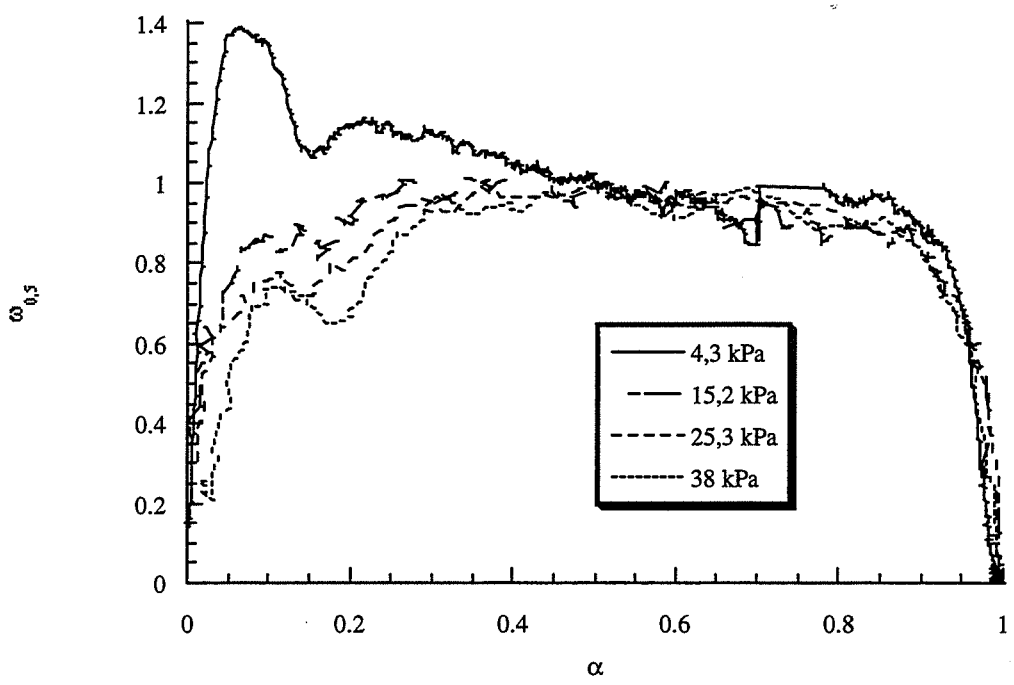


Figure III.18 : Influence de la pression d'hydrogène sur les variations de la vitesse réduite en fonction du degré d'avancement lors de la réduction de l'octooxyde de triuranium ex hydrate.

4.4. Confrontation des courbes expérimentales au modèle géométrique

Les courbes expérimentales ont été confrontées aux courbes théoriques du modèle germination-croissance anisotrope pour des grains sphériques à développement interne limité par une réaction d'interface externe.

Les figures III.19 et III.20 représentent respectivement la comparaison des variations des vitesses réduites expérimentale et théorique en fonction du degré d'avancement ainsi que

les courbes cinétiques expérimentale et théorique pour une expérience réalisée à 510°C, sous une pression d'hydrogène de 8,6 kPa et une pression d'eau de 0,3 kPa.

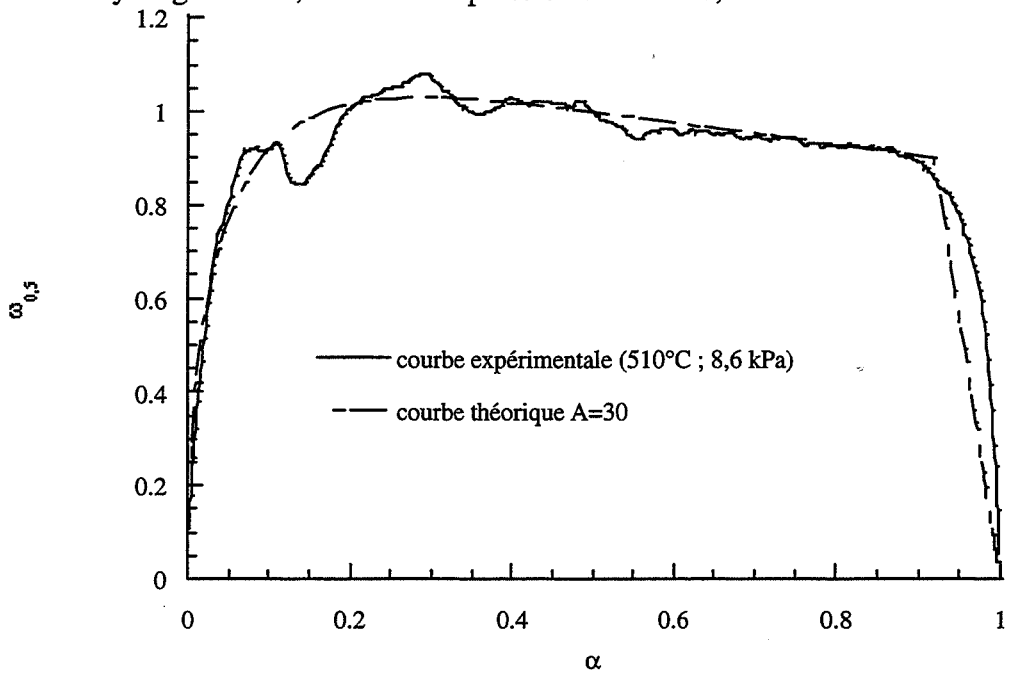


Figure III.19 : Variations des vitesses réduites théorique et expérimentale en fonction du degré d'avancement pour une réduction de l'octooxyde de triuranium ex hydrate à 510°C, sous une pression d'hydrogène de 8,6 kPa.

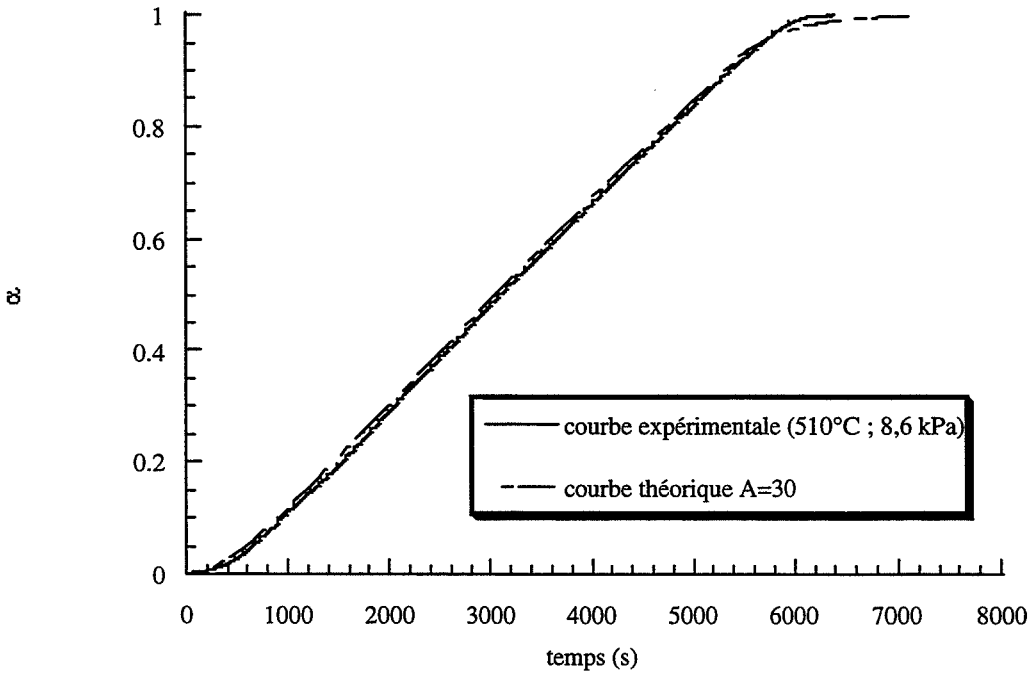


Figure III.20 : Courbes cinétiques théorique et expérimentale de réduction de l'octooxyde de triuranium ex hydrate à 510°C sous une pression d'hydrogène de 8,6 kPa.
La courbe théorique a été calculée pour une valeur du paramètre A égale à 30.

En ce qui concerne la courbe de vitesse, le modèle permet d'interpréter la partie de la courbe correspondant à des valeurs du degré d'avancement supérieures à 0,2. Les courbes cinétiques théoriques et expérimentales sont en bon accord, même pour le début de la réaction, le premier maximum étant en effet peu marqué.

Pour des pressions d'hydrogène plus élevées, un désaccord est constaté entre la fin des courbes expérimentale et théorique. Les figures III.21 et III.22 représentent respectivement la comparaison des variations des vitesses réduites expérimentale et théorique en fonction du degré d'avancement ainsi que les courbes cinétiques expérimentale et théorique pour une expérience réalisée à 510°C, sous une pression d'hydrogène de 38 kPa et une pression d'eau de 0,3 kPa. La courbe théorique a été calculée pour une valeur du paramètre A de 15. Cette expérience correspond à la pression d'hydrogène la plus élevée du domaine exploré, et à la courbe pour laquelle le désaccord avec le modèle est le plus prononcé.

Les courbes expérimentales de réduction de l'octooxyde de triuranium ex hydrate ont donc pu être interprétées par le modèle géométrique proposé pour l'interprétation de la réduction de l'octooxyde de triuranium ex «ISOFLASH», avec un accord analogue entre modèle et expérience pour les deux solides étudiés.

Pour chacune des expériences, le modèle permet de calculer les valeurs de Φ, réactivité de croissance et γ, fréquence spécifique de germination selon le protocole présenté au chapitre précédent, paragraphe 2.2.3.

On constate un écart entre les courbes expérimentale et théorique, aussi bien courbes de vitesse que courbes cinétiques, pour le début de la transformation mais également en fin de réaction, pour des valeurs du degré d'avancement supérieures à 0,9. Les mêmes remarques avaient été faites concernant l'interprétation des courbes expérimentales de réduction de l'octooxyde de triuranium ex «ISOFLASH» lorsque la pression d'hydrogène augmente.

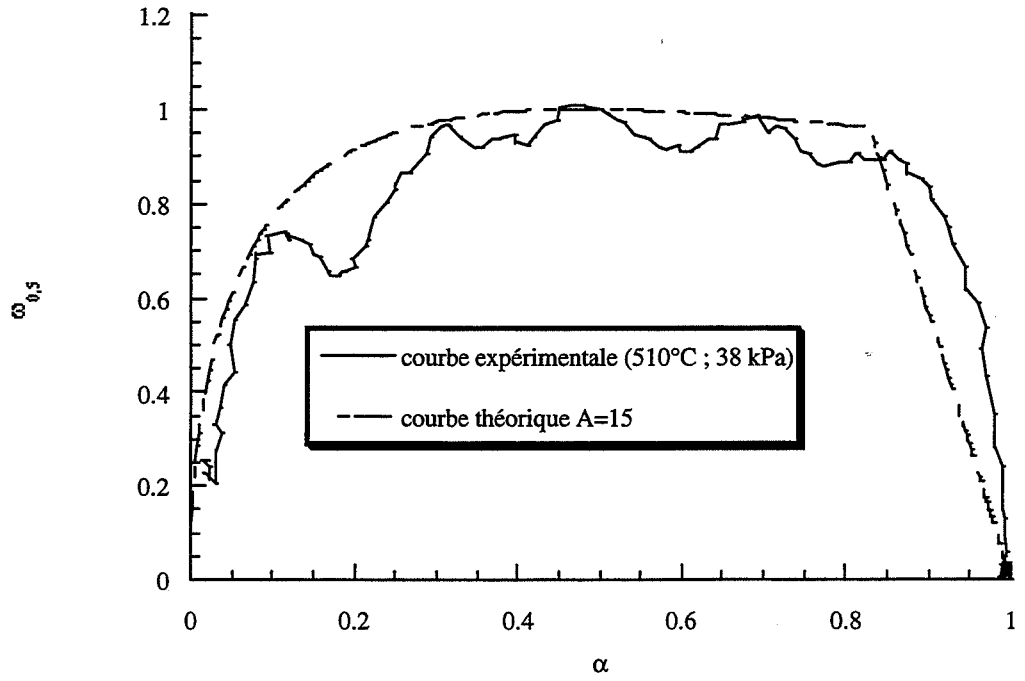


Figure III.21 : Variations de vitesses réduites théorique et expérimentale en fonction du degré d'avancement pour une réduction de l'octooxyde de triuranium ex hydrate à 510°C sous une pression d'hydrogène de 38 kPa et une pression d'eau de 0,3 kPa.

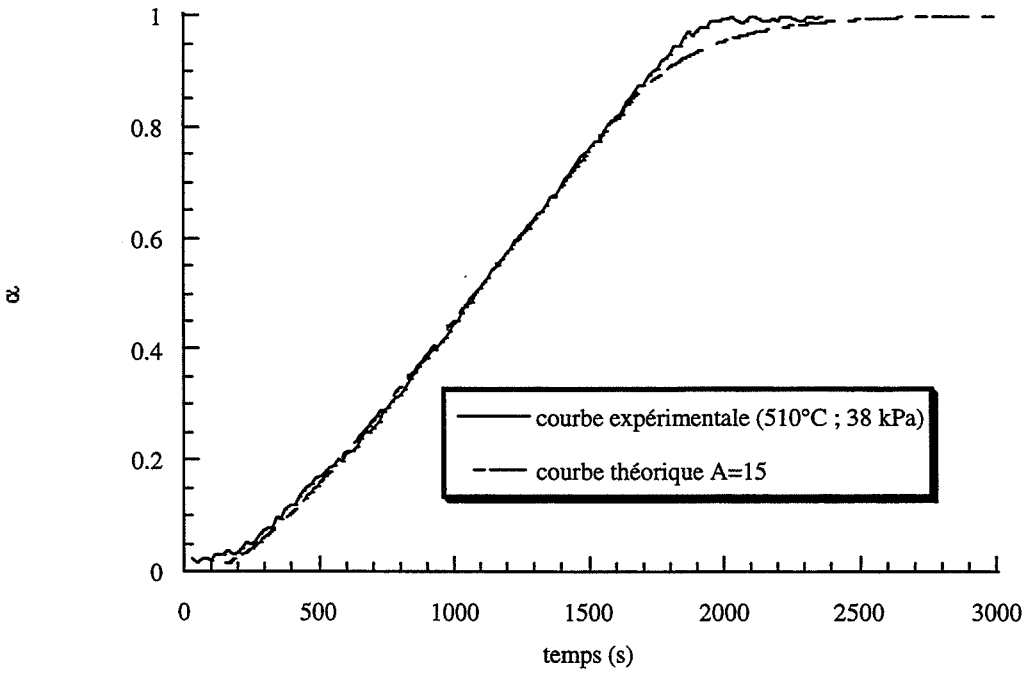


Figure III.22 : Courbes cinétiques théorique et expérimentale de réduction de l'octooxyde de triuranium ex hydrate à 510°C sous une pression d'hydrogène de 38 kPa.

Il est nécessaire de connaître le rayon initial des grains du solide avant la deuxième réduction. Cette valeur est obtenue à partir de la détermination de la surface spécifique qui a été mesurée par adsorption de krypton. La valeur est de 1,7 m^2/g, ce qui correspond en supposant que les grains sont sphériques, à un rayon r_0 égal à 0,21 µm.

La surface de la poudre est donc plus faible que celle de l'octooxyde de triuranium ex «ISOFLASH», qui est de 2,3 m^2/g. L'erreur sur les mesures de surface spécifique a été estimée à ± 5% et a été prise en compte pour la détermination de r_0, donc des valeurs de la réactivité de croissance et de la fréquence spécifique de germination déduites des expériences.

4.5. Variations de la réactivité de croissance et de la fréquence spécifique de germination en fonction de la pression d'hydrogène ; comparaison avec les valeurs obtenues pour l'octooxyde de triuranium ex «ISOFLASH»

La figure III.23 représente la comparaison des valeurs de la réactivité de croissance de réduction à 510°C, de l'octooxyde de triuranium ex hydrate et de l'octooxyde de triuranium ex «ISOFLASH», en fonction de la pression d'hydrogène, en tenant compte d'une erreur de 5 % sur la valeur des surfaces spécifiques.

Les valeurs de Φ obtenues sont très proches pour une même pression et peuvent être considérées comme égales compte tenu de l'incertitude sur la valeur. Elles ont pu être ajustées par une fonction de type $aP_{H2} \Big/ \left(1 + b\sqrt{P_{H2}}\right)^2$, loi trouvée par le modèle physico-chimique dans le cas d'une désorption d'eau limitante. Les valeurs de la fréquence spécifique de germination en fonction de la pression d'hydrogène obtenues par réduction à 510°C de l'octooxyde de triuranim ex hydrate et de l'octooxyde de triuranium ex «ISOFLASH» sont représentées sur la figure III.24.

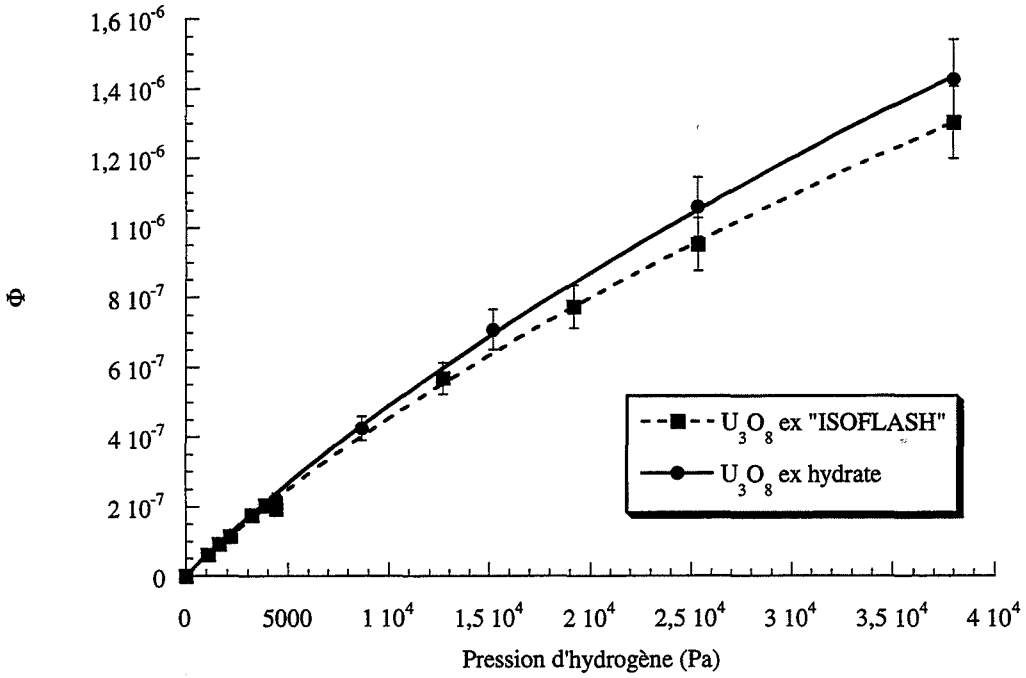


Figure III.23 : Variations de la réactivité de croissance à 510°C en fonction de la pression d'hydrogène pour l'octooxyde de triuranium ex hydrate et l'octooxyde de triuranium ex «ISOFLASH».

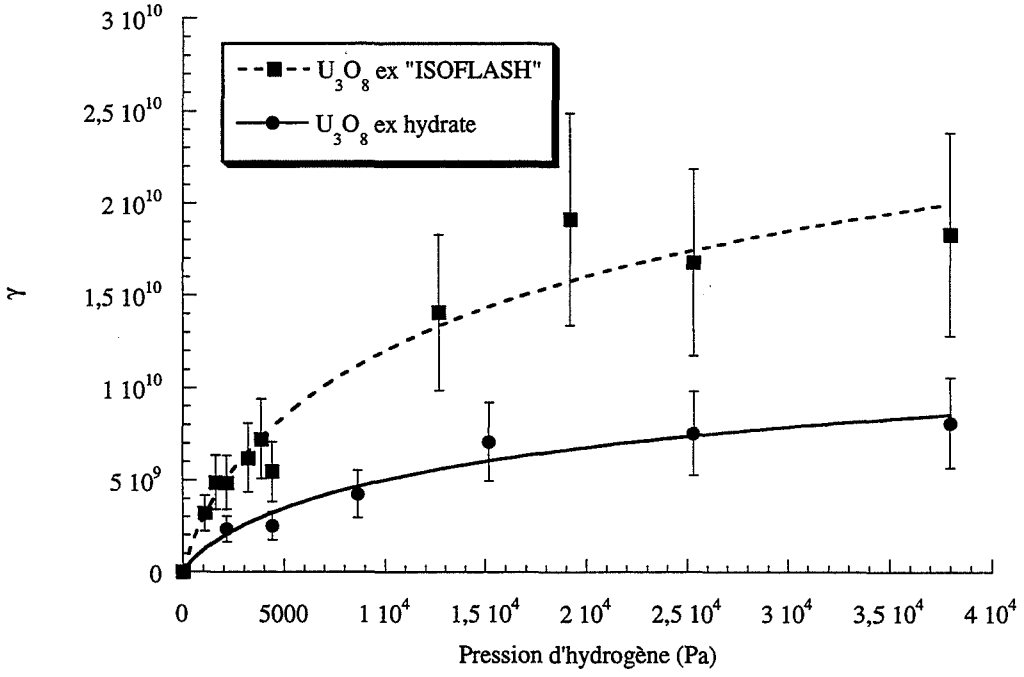


Figure III.24 : Variations de la fréquence spécifique de germination à 510°C, en fonction de la pression d'hydrogène pour l'octooxyde de triuranium ex hydrate et l'octooxyde de triuranium ex «ISOFLASH».

Les valeurs de γ obtenues pour l'octooxyde de triuranium ex hydrate sont plus faibles que celles obtenues pour l'octooxyde de triuranium ex «ISOFLASH», environ d'un facteur trois. On peut remarquer qu'elles peuvent être ajustées par une fonction de type : $a_g P_{H2} \Big/ \left(1 + b_g \sqrt{P_{H2}}\right)^2$, de manière semblable aux variations de la fréquence spécifique de germination de l'octooxyde de triuranium ex «ISOFLASH». Le modèle physico-chimique proposé pour interpréter les variations de γ en fonction des pressions des gaz peut donc être conservé, de même que l'étape limitante qui est la désorption de l'eau. Cependant, les valeurs des constantes a_g et b_g sont différentes.

La différence observée au niveau des valeurs de γ pour l'octooxyde de triuranium ex hydrate et l'octooxyde de triuranium ex «ISOFLASH» peut être interprétée par un état de surface différent entre ces deux solides, cette modification est liée au changement de phase subi lors de l'hydratation du trioxyde d'uranium. Cette différence d'état de surface peut se traduire par une différence des valeurs des constantes de vitesse, une différence de taille de germes ...

4.6. Conclusion

Les courbes cinétiques et les courbes de vitesse obtenues lors de la réduction de l'octooxyde de triuranium ex hydrate ont été interprétées par un modèle de germination-croissance anisotrope pour des grains sphériques à développement interne limité par une réaction d'interface externe. La confrontation des courbes expérimentales aux courbes théoriques a permis d'obtenir les valeurs de la réactivité de croissance et de la fréquence spécifique de germination de réduction de l'octooxyde de triuranium ex hydrate.

Les valeurs de la réactivité de croissance trouvées pour ce solide sont égales à celles obtenues pour la réduction de l'octooxyde de triuranium ex «ISOFLASH». Leurs variations en fonction de la pression d'hydrogène peuvent donc être interprétées par le même modèle physico-chimique.

Les valeurs trouvées pour la fréquence spécifique de germination sont plus faibles que celles obtenues pour la réduction de l'octooxyde de triuranium ex «ISOFLASH», mais restent du même ordre de grandeur, l'écart entre les valeurs étant environ d'un facteur trois. Pour les deux solides, les variations de la fréquence spécifique de germination en fonction de la pression d'hydrogène peuvent être interprétées par le même modèle physico-chimique, avec une même étape limitante, mais les constantes de vitesse des étapes du mécanisme diffèrent.

En conséquence, la cinétique de réduction de l'octooxyde de triuranium ex hydrate obéit aux mêmes lois que celle de l'octooxyde de triuranium ex «ISOFLASH», avec le même modèle géométrique et les mêmes modèles physico-chimiques pour la germination et la croissance : le sens de développement du dioxyde d'uranium et les étapes limitantes de chacun des mécanismes physico-chimiques n'ont pas été modifiés. Les mécanismes intervenant au cours de la transformation sont donc identiques pour les deux solides.

Concernant la réactivité chimique intrinsèque, c'est-à-dire qui ne prend pas en compte la géométrie des grains, on remarque que la réactivité de croissance est identique pour les deux solides. La fréquence spécifique de germination du solide ex hydrate est plus faible que celle du solide ex «ISOFLASH», cette différence peut s'expliquer par des états de surface différents dus au cycle hydratation-déshydratation.

La différence observée au niveau de la réduction de ces deux solides provient de cette différence de fréquence spécifique de germination mais aussi d'une différence de surface réactionnelle, qui résulte en fait de la perte très importante de surface spécifique qui s'est produite lors de l'hydratation.

Pour ces deux raisons, il est nécessaire d'éviter l'hydratation du trioxyde d'uranium lors d'un stockage de longue durée si une grande vitesse de réduction en dioxyde d'uranium est requise.

Conclusion générale

L'étape industrielle de réduction par l'hydrogène du trioxyde d'uranium en dioxyde d'uranium est le résultat de deux réactions au cours desquelles se succèdent les processus de germination et de croissance de l'octooxyde de triuranium et du dioxyde d'uranium. Seule la deuxième réaction de réduction de l'octooxyde de triuranium en dioxyde d'uranium a fait l'objet d'une étude approfondie sur le plan des mécanismes, étude au cours de laquelle ont été précisés de manière quantitative les différents aspects de la « réactivité » d'un solide et ce de façon généralisable à d'autres solides en réaction.

L'étude cinétique de cette deuxième réaction a abouti à la proposition de deux mécanismes relatifs à la germination et à la croissance du dioxyde d'uranium, ainsi qu'à la détermination de deux grandeurs spécifiques : réactivité de croissance et fréquence spécifique de germination qui caractérisent la réactivité intrinsèque de l'octooxyde de triuranium vis-à-vis de ces deux processus. Le modèle géométrique qui a permis d'interpréter l'allure des courbes cinétiques et des courbes de vitesse expérimentales entre 500°C et 600°C, est un modèle de germination-croissance anisotrope. La germination de la phase dioxyde d'uranium à la surface des grains d'octooxyde de triuranium se produit avec une fréquence spécifique de germination notée γ indépendante du temps ; dès qu'un germe apparaît à la surface d'un grain, celui-ci est entièrement recouvert d'une couche de la nouvelle phase car la réactivité de croissance est très grande le long de la surface du grain. Le développement de la phase dioxyde d'uranium se fait vers l'intérieur du grain et l'étape limitante du mécanisme de croissance est une réaction d'interface externe.

Les valeurs de la réactivité de croissance et de la fréquence spécifique de germination en fonction de la température et de la pression partielle d'hydrogène ont ainsi été obtenues à partir de chaque expérience. Leurs variations ont été interprétées par deux modèles physico-chimiques qui sont les mécanismes de croissance et de germination. L'étape limitante du mécanisme de croissance a ainsi pu être identifiée comme la désorption de l'eau par réaction entre deux ions hydroxyde superficiels. Pour la germination, le mécanisme proposé a également mis en évidence une étape de désorption d'eau limitante, mais il s'agit dans ce cas

d'une désorption de la surface de l'octooxyde de triuranium, d'où la distinction des lois de vitesse des deux processus obtenus par les deux modèles physico-chimiques.

Deux difficultés ont toutefois été rencontrées : il s'agit de la complexité de la courbe cinétique obtenue lors de la première réduction, attribuée à une hétérogénéité de taille de grains, et de la non reproductibilité des expériences d'hydratation du trioxyde d'uranium liée très probablement à une répartition non homogène d'impuretés chimiques (ions nitrate). Ces deux problèmes ont la même cause : le caractère hétérogène du solide réel qui est en opposition aux hypothèses simplificatrices d'un modèle, grains sphériques de même taille, de composition chimique parfaitement homogène ... Cette étude met donc bien en évidence les limites de la modélisation des transformations d'un solide, un modèle étant acquis lorsque la cohérence de l'ensemble des résultats issus de la comparaison directe aux expériences est bonne.

Ceci ne résout pas le problème de la modélisation de la réaction directe du trioxyde d'uranium qui nécessiterait de considérer que la poudre au cours de la transformation contient trois sortes de grains, des grains contenant les phases octooxyde de triuranium et trioxyde d'uranium, d'autres dans lesquels les trois phases trioxyde d'uranium, octooxyde de triuranium et dioxyde d'uranium sont présentes et enfin des grains contenant les phases octooxyde de triuranium et dioxyde d'uranium. Chaque type de grain se transforme avec une réactivité de croissance propre ; en supposant qu'il existe pour chacun d'eux une étape limitante, les inconnues du modèle sont alors fixées par la taille des grains initiaux, les deux fréquences spécifiques de germination relatives à l'apparition de germes d'octooxyde de triuranium à la surface des grains de trioxyde d'uranium et à l'apparition de germes de dioxyde d'uranium sur la phase octooxyde de triuranium, et trois réactivités de croissance relatives au trois états de transformation décrits précédemment. Nous pensons qu'il devrait être possible de modéliser sur cette base la réduction directe, avec un choix judicieux de paramètres, à condition de partir d'un solide très homogène en taille de grains, afin de s'affranchir des problèmes rencontrés lors de la première réduction de l'octooxyde de triuranium.

En ce qui concerne l'hydratation du trioxyde d'uranium, le chemin réactionnel est lié à la forme sous laquelle les ions nitrate sont présents dans la phase trioxyde d'uranium. En

présence de nitrate d'uranyle hydraté, le chemin réactionnel de la transformation du trioxyde d'uranium sous vapeur d'eau a pu être identifié et fait intervenir trois réactions simultanément. En éliminant cette phase par calcination, l'hydratation du trioxyde d'uranium est ralentie, ce qui peut être une solution au problème du stockage de ce solide. D'un point de vue des caractéristiques extensives, l'hydratation occasionne une chute de la surface spécifique d'un facteur dix, surface qui reste inchangée lors de la calcination de l'hydroxyde d'uranyle en trioxyde d'uranium.

La réduction ultérieure de l'octooxyde de triuranium en dioxyde d'uranium, qui est moins rapide qu'avec un trioxyde d'uranium non hydraté, obéit aux mêmes mécanismes que celle du solide obtenu par calcination directe. Cependant, les courbes cinétiques sont modifiées et grâce à la modélisation géométrique, nous avons pu montrer que la fréquence spécifique de germination est plus faible en partant d'un solide hydraté que celle de l'octooxyde obtenu par calcination directe du trioxyde d'uranium. La réactivité de croissance, par contre, est identique pour les deux types de solides. L'hydratation entraîne donc une baisse de la vitesse de réduction qui a pour origines d'une part une surface spécifique plus faible, et d'autre part une réactivité de germination du trioxyde d'uranium plus faible.

Sur le plan de la modélisation du réacteur industriel, cette étude fournit une loi cinétique traduisant le comportement en fonction du temps d'un ensemble de grains d'octooxyde de triuranium, qui peut être introduite dans les équations de bilan de matière et de chaleur. Toutefois à ce jour, il n'est possible de prendre en compte que des lois basées sur l'un des deux processus seulement, germination ou croissance, l'autre étant supposé instantané. En supposant la germination instantanée, le modèle alors est réductible à une loi simple, qui est mieux appropriée même si elle est inexacte, à la réaction de réduction de l'octooxyde de triuranium que les lois classiques utilisées habituellement.

Bibliographie

[1] H. R. Hoekstra ; S. Siegel ; J. Inorg. Nucl. Chem. ; 18 ; 154 ; **(1961)**

[2] W. H. Zachariasen ; Acta Cryst. ; 1 ; 265 ; **(1948)**

[3] P. Pério ; Bull. Soc. Chim. Fr. ; 776 ; **(1963)**

[4] D'après T. Challier ; Thèse Marseille **1991** ; réf. n°31 :
C. Greaves ; B. E. H. Fender ; Acta Cryst. ; B28 ; 3609 ; **(1972)**

[5] D'après T. Challier ; Thèse Marseille 1991 ; réf. n°30 :
C. Loopstra ; E. H. P. Cordfunke ; Rec. Trav. Chim. Pays Bas ; 85 ; 135 ; **(1966)**

[6] T. Challier ; Thèse Marseille 1991

[7] M. D. Karkhanavala ; A. B. Phadnis ; Thermal Anal. ; 2 ; 157 ; **(1971)**

[8] D'après T. Challier ; Thèse Marseille **1991** ; réf. n°22 :
B. O. Loopstra ; J. Appl. Cryst. 3 ; 94 ; **(1970)**

[9] D'après T. Challier ; Thèse Marseille **1991** ; réf. n°23 :
S. Siegel ; Acta Cryst. ; 8 ; 617 ; **(1955)**

[10] D'après T. Challier ; Thèse Marseille **1991** ; réf. n°27 :
H. R. Hoekstra ; S. Siegel ; L. H. Fuchs ; J. J. Katz ; J. Phys. Chem ; 59 ; 136 ; **(1955)**

[11] P. C. Debets ; J. Inorg. Nucl. Chem ; 26 ; 1468 ; **(1964)**

[12] D'après T. Challier ; Thèse Marseille **1991** ; réf. n°34 :
S. Siegel ; H. R. Hoekstra ; Inorg. Nucl. Chem. Lettres ; 7 ; 455 ; **(1971)**

[13] R. Engmann ; P. M. Wolff ; Acta Cryst. ; 16 ; 993 ; **(1963)**

[14] D'après T. Challier ; Thèse Marseille **1991** ; réf. n°35 :
B. O. Loopstra ; J. C. Taylor ; A. B. Waugh ; J. Solid State Chem. ; 20 ; 9 ; **(1977)**

[15] E. Wait ; J. Inorg. Nucl. Chem. ; 1 ; 309 ; **(1955)**

[16] J. J. Katz ; D. M. Gruen ; J. Am. Chem. Soc. ; 71 ; 2106 ; **(1949)**

[17] S. Siegel ; H. Hoekstra ; E. Sherry ; Acta Cryst. ; 20 ; 292 ; **(1966)**

[18] S. Aronson ; J. C. Clayton ; J. Inorg. Nucl. Chem. ; 7 ; 384 ; **(1958)**

[19] R. E. De Marco ; M. G. Mendel ; J. Phys. Chem ; 64 ; 132 ; **(1960)**

[20] K. J. Notz ; M. G. Mendel ; J. Inorg. Nucl. Chem ; 14 ; 55 ; **(1960)**

[21] S. A. Morrow ; S. Graves ; L. Tomlinson ; Trans. Far. Soc. ; 57 ; 1400 ; **(1960)**

[22] R. M. Dell ; V. J. Wheeler ; Trans. Far. Soc. ; 58 ; 485 **; (1962)**

[23] V. H. Heiskala ; J. Phys. Chem. ; 69 ; 6 ; 2012 ; **(1965)**

[24] A. H. Le Page ; A. G. Fane ; J. Inorg. Nucl. Chem. ; 36 ; 87 ; **(1974)**

[25] T. Gilardi ; Thèse Marseille **1993**

[26] G. C. Allen ; J. T. Buswell ; P. A. Tempest ; J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 589 ; **(1983)**

[27] L. A. Bursill ; Peng Ju Lin ; David J. Smith ; I. E. Grey ; Inst. Phys. Conf. Ser. ; 78 ; 12 ; 463 ; **(1985)**

[28] H. R. Hoekstra ; S. Siegel ; J. Inorg. Nucl. Chem. ; 35 ; 761 ; **(1973)**

[29] D. T. Vier ; The Chemistry of Uranium ; edited by Katz et Rabinovitz ; **(1951)**

[30] J. K. Dawson ; E. Wait ; K. Alcock ; D. R. Chilton ; J. Chem. Soc. ; 3531 ; **(1956)**

[31] V. J. Wheeler ; R.M. Dell ; E. Wait ; J. Inorg. Nucl. Chem. ; 26 ; 1829 ; **(1964)**

[32] H. R. Hoekstra ; S. Siegel ; J. Inorg. Nucl. Chem ; 35 ; 761 ; **(1973)**

[33] E. H. P. Cordfunke ; P. C. Debets ; J. Inorg. Nucl. Chem. ; 26 ; 1671 ; **(1964)**

[34] L. A. Harris ; A. J. Taylor ; J. Am. Ceramic Soc. ; 45 ; 1 ; 25 ; **(1962)**

[35] J. C. Taylor ; H. J. Hurst ; Acta Cryst. ; B27 ; 2018 ; **(1971)**

[36] P. C. Debets ; B. O. Loopstra ; J. Inorg. Nucl. Chem ; 25 ; 945 ; **(1963)**

[37] M. Soustelle ; M. Pijolat ; Solid State Ionics ; 95 ; 33 ; **(1997)**

[38] V. Bouineau ; M. Pijolat ; M. Soustelle ; soumis à publication dans J. of the European Ceramic Society

[39] B. Delmon ; « Introduction à la Cinétique Hétérogène » ; ed. Technip ; 227 ; **(1969)**

[40] K. L. Mampel ; Z. Phys. Chem. ; A 187, 43-57 et 235-249 ; **(1940)**

[41] J. P. Viricelle ; M. Pijolat ; M. Soustelle ; C. Zing ; J. Chem. Soc. Faraday Trans. ; 91 (24) ; 4431 ; **(1995)**

[42] P. W. M. Jacobs ; F. C. Tompkins ; in « Chemistry of the Solid State » ; ed. W. E. Garner ; Butterworks Scientific Publication ; London ; 203 ; **(1955)**

[43] F. Valdivieso ; V. Bouineau ; M. Pijolat ; M. Soustelle ; à paraître dans Solid Sate Ionics

[44] F. A. Kröger, in The Chemistry of Imperfect Crystals, North Holland, Amsterdam, p 796, **(1964)**

[45] A. Perrin, J. Prigent, Bull. Soc. Chim. de France, n°11-12, **(1975)**

Annexe I :
Modélisation géométrique.
Grains sphériques de rayons r_0 à développement interne limité par une réaction d'interface externe dans l'hypothèse d'une germination instantanée

Nous supposons que la réaction étudiée est du type :

$$A + (G) = B + (G')$$

Les calculs ont été effectués dans l'hypothèse d'une poudre de solide A constituée de grains sphériques de même rayon initial r_0. Les figures AI.1a et AI.1b représentent l'évolution de la poudre entre un instant proche de l'instant initial et un instant t quelconque :

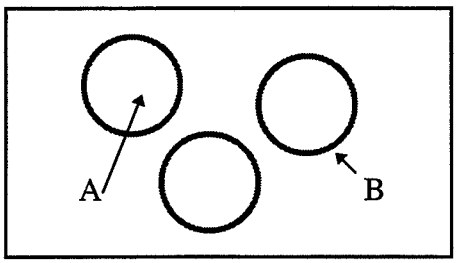


Figure AI.1a : instant initial $+\varepsilon$

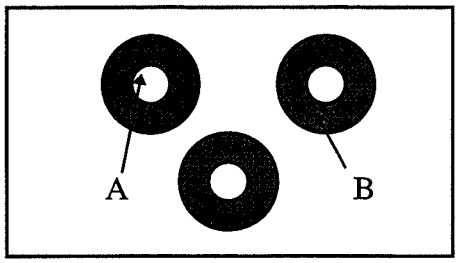


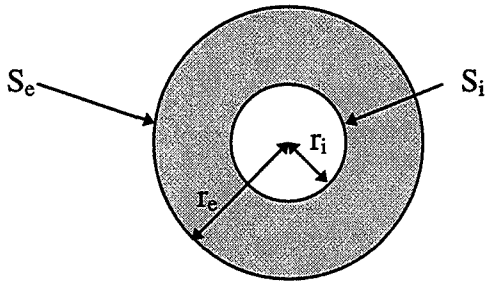
Figure AI.1b : instant t

Figure AI.1 : Transformation d'un ensemble de grains sphériques, de même rayon, selon un mode de germination instantanée, à développement interne limité par une réaction d'interface externe.

Pour un instant très proche de l'instant initial, tous les grains de solide A sont recouverts par une fine couche de germes de la phase B, la germination étant instantanée ; à un instant t quelconque, tous les grains sont recouverts d'une couronne de solide B de même épaisseur. Le développement de cette couche se fait vers l'intérieur du grain et la réaction limitante est une réaction d'interface externe.

☛ **Mise en équation :**

Représentons un grain à un instant t quelconque :



On note :

- r_e, le rayon externe, soit le rayon du grain
- r_i, le rayon interne, soit le rayon de la sphère de solide A restant
- S_e, la surface externe, soit la surface du grain
- S_i, la surface interne, soit la surface de l'interface entre les phases A et B.

On définit Z, le coefficient d'expansion volumique, par le rapport des volumes molaires des phases finale et initiale :

$$Z = \frac{Vm_B}{Vm_A}$$

où Vm_B est le volume molaire du solide B, et Vm_A est le volume molaire du solide A. Le volume de solide B peut être exprimé par :

$$V_B = \frac{4}{3}\pi\left(r_e^3 - r_i^3\right) = Z\frac{4}{3}\pi\left(r_0^3 - r_i^3\right) \qquad [AI.1]$$

car le volume de solide B formé est égal au volume de solide A transformé multiplié par le coefficient d'expansion volumique.

En différenciant les deux membres de l'équation [AI.1], on obtient :

$$dV_B = 4\pi \left(r_e^2 dr_e - r_i^2 dr_i \right) = -Z4\pi\, r_i^2 dr_i \qquad [AI.2]$$

d'où :

$$r_e^2 dr_e = (1-Z)\, r_i^2 dr_i \qquad [AI.3]$$

En utilisant les équations [AI.2] et [AI.3] on peut aussi écrire :

$$dV_B = 4\pi \frac{Z}{Z-1} r_e^2 dr_e \qquad [AI.4]$$

Nous sommes dans le cas d'une étape limitante située à l'interface externe. La vitesse absolue de la transformation s'écrit :

$$\frac{d\xi}{dt} = \Phi\, S_e(t) \qquad [AI.5]$$

où S_e est l'aire de l'interface externe et Φ la réactivité de croissance. En terme de variation de volume, l'équation [AI.5] peut s'écrire :

$$\frac{dV_B}{dt} = Vm_B \Phi S_e = Vm_B \Phi 4\pi r_e^2 \qquad [AI.6]$$

L'équation [AI.6] peut s'écrire :

$$dV_B = Vm_B \Phi 4\pi r_e^2 dt \qquad [AI.7]$$

L'égalité entre [AI.7] et [AI.4] permet de déduire l'équation différentielle suivante :

$$\frac{Z}{Z-1} dr_e = Vm_B \Phi dt \qquad [AI.8]$$

La résolution de l'équation [AI.8] conduit à la loi de variation du rayon externe en fonction du temps. On obtient :

$$r_e = r_0\left[1-(1-Z)\frac{Vm_A}{r_0}\Phi t\right] \qquad [AI.9]$$

La surface externe S_e pour un grain est :

$$S_e = 4\pi r_0^2\left[1-(1-Z)\frac{Vm_A}{r_0}\Phi t\right]^2 \qquad [AI.10]$$

La réactance $\Re$ est définie comme la dérivée du degré d'avancement par rapport au temps :

$$\Re = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{N_0\, Vm_B}\frac{dV_B}{dt} \qquad [AI.11]$$

où N_0 est le nombre de mole de solide A initial pour un grain.

On peut ainsi retrouver l'expression de la réactance en fonction du temps en reportant l'expression de r_e en fonction du temps [AI.9] dans [AI.6] et [AI.10] on obtient :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3Vm_A\Phi}{r_0}\left(1-(1-Z)\frac{Vm_A\Phi}{r_0}t\right)^2 \qquad [AI.12]$$

Par intégration de l'équation [AI.11], on obtient les variations du degré d'avancement en fonction du temps :

$$\alpha(t) = \frac{1}{Z-1}\left[\left(1-(1-Z)\frac{Vm_A\Phi}{r_0}t\right)^3 - 1\right] \qquad [AI.13]$$

Dans ce cas, il est possible d'obtenir une expression de la réactance en fonction du degré d'avancement en combinant [AI.11] et [AI.12] :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3Vm_A\Phi}{r_0}(1+(Z-1)\alpha)^{2/3} \qquad [AI.14]$$

Annexe II :

Modèle germination croissance anisotrope.

Développement interne limité par une réaction d'interface externe pour des grains sphériques de même rayon r_0

La réaction étudiée est la réaction de réduction de l'octooxyde de triuranium, U_3O_8, par l'hydrogène en dioxyde d'uranium dont l'équation bilan est :

$$U_3O_8 + 2H_2 = 3UO_2 + 2H_2O$$

La poudre est supposée constituée de grains sphériques, de même rayon r_0. La fréquence spécifique de germination de la phase UO_2 est notée γ (nombre de germe.s^{-1}.m^{-2}) et la réactivité de croissance est notée Φ (mol.s^{-1}.m^{-2}).

L'expression générale de la vitesse d'une transformation se déroulant selon un processus de germination-croissance peut s'écrire :

$$\frac{d\xi}{dt} = \gamma\,\Phi\int_o^t S_L(\tau)s_i(t,\tau)d\tau \qquad [AII.1]$$

où S_L est la surface libre pour la germination, dans notre cas il s'agit de la surface totale des grains non attaqués, et s_i est la surface pour un grain de l'interface où se déroule le processus limitant la croissance ; ici, il s'agit de l'interface externe.

En fait, les grains ne sont pas tous attaqués à la même date, mais se transforment ensuite à la même vitesse, et selon le même mode. Par conséquent, en fin de réaction, la poudre comportera des grains complètement transformés et des grains en cours de transformation. Il est nécessaire, dans le calcul de la vitesse absolue, d'enlever la contribution des grains complètement transformés. Pour cela, il faut introduire le temps t_f, qui est le temps nécessaire pour transformer complètement un grain à partir du moment où il a été attaqué. Ce temps est le même pour tous les grains, puisqu'ils sont identiques et se transforment ensuite à

la même vitesse Φ. Pour exprimer la vitesse absolue de la réaction, il faut considérer deux intervalles.

Tout d'abord, entre 0 et t_f, aucun grain n'est complètement transformé. La vitesse absolue de la réaction est donc :

Pour $t < t_f$:

$$\frac{d\xi}{dt} = \gamma \Phi \int_0^t S_L(\tau) s_e(t,\tau) d\tau \qquad \text{[AII.2]}$$

Ensuite, pour des temps t supérieurs à t_f, les grains qui ont été attaqués entre 0 et t_f sont complètement transformés. Il faut donc enlever leur contribution à la vitesse :

Pour $t > t_f$:

$$\frac{d\xi}{dt} = \gamma \Phi \int_o^t S_L(\tau) s_e(t,\tau) d\tau - \gamma \Phi \int_o^{t-t_f} S_L(\tau) s_e(t,\tau) d\tau$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \gamma \Phi \int_{t-t_f}^t S_L(\tau) s_e(t,\tau) d\tau \qquad \text{[AII.3]}$$

Il est nécessaire, pour calculer $d\xi/dt$, de connaître les fonctions $S_L(\tau)$, $s_e(t, \tau)$ ainsi que le temps nécessaire pour transformer complètement un grain, t_f.

☛ **Calcul de la surface libre pour la germination :**

Soit N le nombre de grains non attaqués à l'instant τ, la surface libre pour la germination est :

$$S_L = 4\pi r_0^2 N \qquad \text{[AII.4]}$$

Entre les instants τ et $\tau+d\tau$, la diminution du nombre de grains non attaqués est reliée à la fréquence spécifique de germination par :

$$dN = -\gamma\, N\, 4\pi\, r_0^2 d\tau \qquad \text{[AII.5]}$$

Si le nombre initial de grains est N_0, l'équation différentielle [5] se résout en :

$$N(\tau) = N_0 \exp\left(-4\pi\, r_0^2 \gamma\, \tau\right) \qquad \text{[AII.6]}$$

La surface libre pour la germination à un instant τ varie selon :

$$S_L(\tau) = 4\pi\, r_0^2 N_0 \exp\left(-4\pi r_0^2 \gamma\, \tau\right) \qquad \text{[AII.7]}$$

- **Calcul des variations en fonction du temps de la surface externe d'un grain qui a été attaqué à un instant τ :**

En annexe I, nous avons présenté la transformation d'une poudre constituée de grains sphériques de rayon r_0, dans l'hypothèse d'une germination instantanée, avec développement interne de la phase formée, limité par une réaction d'interface externe. Dans ce modèle, l'instant de germination était l'instant initial identique pour tous les grains, et l'évolution de la surface externe en fonction du temps au cours de la transformation était :

$$s_e(t) = 4\pi r_0^2 . \left[1 - (1 - Z)\frac{Vm_A \Phi}{r_0} t\right] \qquad \text{[AII.8]}$$

Dans le cas étudié, les germes apparaissent à des dates τ différentes, mais se transforment ensuite suivant le même mode que pour le modèle limite. Pour un grain attaqué à un instant τ, la surface s_e varie donc en fonction de t et τ selon une même loi de la forme :

$$s_e(t,\tau) = 4\pi r_0^2 \left[1-(1-Z)\frac{Vm_A \Phi}{r_0}(t-\tau) \right] \qquad [AII.9]$$

Le volume molaire de la phase A doit être dans le cas de la réaction étudiée, remplacé par le volume molaire de l'octooxyde de triuranium, U_3O_8 ramené à un atome d'uranium, c'est-à-dire : $Vm_{U_3O_8}/3$.

Le coefficient Z est appelé coefficient d'expansion volumique, égal au rapport des volumes molaires des phases finales et initiales ramenés à un atome d'uranium, dans ce cas :

$$Z = \frac{3.Vm_{UO_2}}{Vm_{U_3O_8}} \qquad [AII.10]$$

où Vm_{UO_2} est le volume molaire du dioxyde d'uranium, égal à 24,6 cm^3/mol, et $Vm_{U_3O_8}$ est le volume molaire de l'octooxyde de triuranium, égal à 100,3 cm^3/mol.

Ici, la valeur théorique de Z est 0,75. La surface $s_e(t,\tau)$ s'écrit donc :

$$s_e(t,\tau) = 4\pi r_0^2 \left[1-(1-Z)\frac{Vm_{U_3O_8} \Phi}{3r_0}(t-\tau) \right]^2 \qquad [AII.11]$$

Le temps t_f nécessaire pour transformer complètement un grain à partir de l'instant où il a été attaqué est celui calculé dans le cas d'une transformation en cas limite présenté en annexe I.

$$t_f = \frac{Z^{1/3}-1}{Z-1}\frac{r_0}{Vm_A \Phi} \qquad [AII.12]$$

En remplaçant Vm_A par $Vm_{U_3O_8}/3$, [AII.12] s'écrit :

$$t_f = \frac{Z^{1/3} - 1}{Z - 1} \frac{3r_0}{Vm_{U_3O_8} \Phi} \qquad [AII.13]$$

Ayant les expression de $S_L(\tau)$, $s_e(t, \tau)$ et t_f, en reportant ces lois dans les équations [AII.2] et [AII.3] il est possible d'obtenir la loi $d\xi/dt$ et par intégration, les variations de l'avancement de la réaction en fonction du temps. En pratique, pour simplifier les expressions et les calculs, et aussi pour faciliter la comparaison aux résultats expérimentaux, on utilise des variables dites réduites car sans dimension. Le temps expérimental t est transformé en temps réduit appelé θ. θ est défini par :

$$\theta = \frac{Vm_{U_3O_8} \Phi}{3r_0} t \qquad [AII.14]$$

De manière analogue, l'âge de naissance des germes τ est remplacé par un âge réduit η, défini par :

$$\eta = \frac{Vm_{U_3O_8} \Phi}{3r_0} \tau \qquad [AII.15]$$

Le temps nécessaire pour transformer un grain t_f est donc remplacé par θ_f :

$$\theta_f = \frac{Vm_{U_3O_8} \Phi}{3r_0} t_f = \frac{Z^{1/3} - 1}{Z - 1} \qquad [AII.16]$$

Pour simplifier les expressions, nous introduisons également un nombre sans dimension A appelé le paramètre modèle, identique à celui introduit par Mampel [39], défini par :

$$A = \frac{4\pi r_0^3 \gamma}{\frac{Vm_{U_3O_8}}{3} \Phi} \qquad [AII.17]$$

Dans ce système sans dimension, la vitesse sera exprimée par : $d\alpha/d\theta$ et le degré d'avancement par $\alpha(\theta)$.

$d\alpha/d\theta$ peut s'exprimer en fonction de la dérivée du degré d'avancement par rapport au temps :

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = \frac{d\alpha}{dt}\frac{dt}{d\theta} = \frac{3r_0}{Vm_{U_3O_8}\Phi}\frac{d\alpha}{dt} \qquad [AII.18]$$

Nous connaissons $d\xi/dt$, vitesse de la transformation ; si M_0 est le nombre initial de mole d'uranium, $d\alpha/dt$ peut s'exprimer en fonction de $d\xi/dt$ par :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{M_0}\frac{d\xi}{dt} \qquad [AII.19]$$

M_0 est aussi égal au nombre final de mole de dioxyde d'uranium ou à trois fois le nombre initial de mole d'octooxyde de triuranium. D'où :

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = \frac{3r_0}{Vm_{U_3O_8}\Phi}\frac{1}{M_0}\frac{d\xi}{dt} \qquad [AII.20]$$

Si on désigne par V_0 le volume initial d'un grain, et N_0 le nombre de grains on a en fait :

$$N_0 V_0 = Vm_{U_3O_8}\left(\frac{M_0}{3}\right) = \frac{4}{3}\pi r_0^3 N_0 \qquad [AII.21]$$

D'où une autre écriture de $d\alpha/d\theta$:

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = \frac{r_0}{N_0 V_0 \Phi} \frac{d\xi}{dt} \qquad [AII.22]$$

$d\xi/dt$ a été exprimé en fonction du temps expérimental t sur les deux intervalles de temps $t < t_f$ et $t > t_f$ par les formules [AII.2] et [AII.3] respectivement ; dans ces formules interviennent les variations de la surface libre totale et de la surface externe d'un grain qui ont été calculées précédemment. Ces variations peuvent être exprimées en fonction des variables réduites θ et η en utilisant les formules [AII.7], [AII.15] et [AII.17] pour l'expression de S_L et [AII.11], [AII.14] et [AII.15] pour l'expression de s_e.

On obtient ainsi :

$$S_L(\eta) = 4\pi r_0^2 N_0 \exp(-A\eta) \qquad [AII.23]$$

et :

$$s_e(\theta,\eta) = 4\pi r_0^2 \left[1-(1-Z)(\theta-\eta)\right]^2 a \qquad [AII.24]$$

Sur chacun des intervalles de calcul, il faut faire le changement de variable dans l'intégrale en transformant τ en η et t en θ. Calculons tout d'abord l'expression de $d\alpha/d\theta$ sur l'intervalle $[0 ; \theta_f]$:

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = \frac{r_0}{N_0 V_0 \Phi} \frac{3r_0}{Vm_{U_3O_8} \Phi} \int_0^\theta \gamma \Phi S_L(\eta) s_e(\theta,\eta) d\eta$$

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = \frac{3r_0^2 \gamma}{N_0 V_0 \Phi Vm_{U_3O_8}} \int_0^\theta 4\pi r_0^2 N_0 \, e^{-A\eta} 4\pi r_0^2 \left[1-(1-Z)(\theta-\eta)\right]^2 d\eta \qquad [AII.25]$$

En sortant les termes constants de l'intégrale, après simplification en utilisant les formules [AII.17] et [AII.21], on obtient :

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = 3A\int_0^{\theta} e^{-A\eta}\left[1-(1-Z)(\theta-\eta)\right]^2 d\eta \qquad \text{[AII.26]}$$

La fonction peut s'intégrer par partie et conduit à l'expression de $d\alpha/d\theta$ suivante :

Pour $\theta < \theta_f$:

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = 3\left[(1+(Z-1)\theta)^2 - e^{-A\theta} - \frac{2(Z-1)}{A}\left(1+(Z-1)\theta - e^{-A\theta}\right) + \frac{2(Z-1)^2}{A^2}\left(1-e^{-A\theta}\right)\right] \qquad \text{[AII.27]}$$

Le degré d'avancement $\alpha(\theta)$ est obtenu en intégrant $d\alpha/d\theta$ entre 0 et θ :

$$\alpha(\theta) = \int_0^{\theta} \frac{d\alpha}{d\theta'} d\theta' \qquad \text{[AII.28]}$$

En intégrant la formule [AII.27], on obtient une expression de $\alpha(\theta)$ valable pour θ inférieur à θ_f :

$\theta < \theta_f$:

$$\begin{aligned}\alpha(\theta) = {} & 3\left[\frac{1}{3(Z-1)}\left(1+(Z-1)\theta\right)^3 - 1\right] + \frac{1}{A}\left(e^{-A\theta}-1\right) - \\ & \frac{2(Z-1)}{A}\left[\frac{1}{2(Z-1)}\left(1+(Z-1)\theta\right)^2 - 1 + \frac{1}{A}\left(e^{-A\theta}-1\right)\right] + \\ & \frac{2(Z-1^2)}{A^2}\left[\theta + \frac{1}{A}\left(e^{-A\theta}-1\right)\right]\end{aligned} \qquad \text{[AII.29]}$$

Pour des temps θ supérieurs à θ_f, les calculs conduisent à la même expression que la formule [AII.21] pour le calcul de $d\alpha/d\theta$ mais à intégrer entre θ-θ_f et θ :

Pour $\theta > \theta_f$:

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = 3A\int_{\theta-\theta_f}^{\theta} e^{-A\eta}\left[1-(1-Z)(\theta-\eta)\right]^2 d\eta \qquad \text{[AII.30]}$$

On obtient l'expression suivante après intégration, pour $\theta > \theta_f$:

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = 3\left[\left(1+(Z-1)\theta_f\right)^2 e^{-A(\theta-\theta_f)} - e^{-A\theta} - \frac{2(Z-1)}{A}\left[\left(1+(Z-1)\theta_f\right)e^{-A(\theta-\theta_f)} - e^{-A\theta}\right] + \frac{2(Z-1)^2}{A^2}\left[e^{-A(\theta-\theta_f)} - e^{-A\theta}\right]\right] \qquad \text{[AII.31]}$$

L'expression du degré d'avancement pour des valeurs $\theta > \theta_f$ est obtenue par :

$$\alpha(\theta) = \alpha(\theta_f) + \int_{\theta_f}^{\theta} \frac{d\alpha}{d\theta'} d\theta' \qquad \text{[AII.32]}$$

dans laquelle la formule utilisée pour $d\alpha/d\theta$ est la formule [AII.31] correspondant aux valeurs de θ supérieures à θ_f. Après calcul, on obtient l'expression suivante :

Pour $\theta > \theta_f$:

$$\alpha(\theta) = \alpha(\theta_f) - \frac{3}{A}\left[\begin{array}{l}\left(1+(Z-1)\theta_f\right)\left(e^{-A(\theta-\theta_f)}-1\right) - e^{-A\theta} + e^{-\theta_f} \\ -\frac{2(Z-1)}{A}\left(\left(1+(Z-1)\theta_f\right)\left(e^{-A(\theta-\theta_f)}-1\right) - e^{-A\theta} + e^{-A\theta_f}\right) \\ +\frac{2(Z-1)^2}{A^2}\left(e^{-A(\theta-\theta_f)} - 1 - e^{-A\theta} + e^{-A\theta_f}\right)\end{array}\right] \qquad \text{[AII.33]}$$

Annexe III :
Modélisation physico-chimique de la croissance.
Calculs de la réactivité de croissance dans l'hypothèse d'une cinétique pure d'interface externe

Le mécanisme proposé a été présenté au chapitre II, paragraphe 2.3.1. Il comporte quatre étapes supposées élémentaires que nous rappelons :

- $H_2 + 2O_{O_s}^{\times} + U_U^{\cdot\cdot} \Leftrightarrow 2OH_{O_s}^{\cdot} + U_U^{\times}$ (1)
- $2OH_{O_s}^{\cdot} + O_i^{\cdot\cdot} \Leftrightarrow 2O_{O_s}^{\times} + H_2O + V_i^{\times}$ (2)
- Diffusion des défauts $U_U^{\cdot\cdot}$ et $O_i^{\cdot\cdot}$ de l'interface interne vers l'interface externe (3)
- $\left(2U_{U^{6+}} + U_{U^{4+}} + 8O_0^{\times}\right)_{U_3O_8} \Leftrightarrow \left(2U_U^{\cdot\cdot} + 2O_i^{\cdot\cdot} + U_U^{\times} + 6O_O^{\times}\right)_{UO_2}$ (4)

Par cohérence avec le modèle géométrique, l'étape limitante est une étape d'interface externe c'est-à-dire qu'il s'agit soit de l'étape (1), adsorption d'hydrogène ou de l'étape (2), désorption de l'eau. Par cohérence avec le modèle géométrique, les calculs ont été effectués dans l'hypothèse où l'une de ces deux étapes est limitante, les autres étant à l'équilibre.

La constante de vitesse de l'étape (i) sera notée k_i et la constante d'équilibre de l'étape (j), K_j.

La conservation des sites de surface permet d'écrire :

$$\left[O_{O_s}^{\times}\right] + \left[OH_{O_s}^{\cdot}\right] = 1 \qquad \text{[AIII-1]}$$

La diffusion étant à l'équilibre, les concentrations en défauts $U_U^{\cdot\cdot}$ et $O_i^{\cdot\cdot}$ aux interfaces interne et externe sont égales :

$$\left[U_U^{\cdot\cdot}\right]_{int} = \left[U_U^{\cdot\cdot}\right]_{ext} = \left[U_U^{\cdot\cdot}\right] \qquad \text{[AIII-2]}$$

$$\left[O_i^{\cdot\cdot}\right]_{int} = \left[O_i^{\cdot\cdot}\right]_{ext} = \left[O_i^{\cdot\cdot}\right] \qquad \text{[AIII-3]}$$

L'électroneutralité dans le dioxyde d'uranium permet d'écrire :

$$\left[U_U^{\cdot\cdot}\right] = \left[O_i^{\cdot\cdot}\right] \qquad \text{[AIII-4]}$$

L'étape limitante étant une étape d'interface externe, l'étape (4) sera donc considérée comme étant à l'équilibre, les défauts étant dilués, ce qui implique la relation :

$$K_4 = \left[U_U^{\cdot\cdot}\right]^2 \left[O_i^{\cdot\cdot}\right]^2 \qquad \text{[AIII-5]}$$

En combinant les équations [AIII-4] et [AIII-5], il est possible d'exprimer les concentrations en défauts $U_U^{\cdot\cdot}$ et $O_i^{\cdot\cdot}$; on obtient :

$$\left[U_U^{\cdot\cdot}\right] = \left[O_i^{\cdot\cdot}\right] = K_4^{1/4} \qquad \text{[AIII-6]}$$

☛ **Etape (1) limitante :**

L'étape (2) est alors à l'équilibre :

$$K_2 = \frac{P_{H_2O}\left[O_{O_s}^{\times}\right]^2}{\left[O_i^{\cdot\cdot}\right]\left[OH_{O_s}^{\cdot}\right]^2} \qquad \text{[AIII-7]}$$

En utilisant les relations [AIII-1], [AIII-6] et [AIII-7], on peut obtenir les concentrations des espèces $O_{O_s}^{\times}$ et $OH_{O_s}^{\cdot}$ en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau et des constantes d'équilibre des étapes (2) et (4) :

$$\left[O_{O_s}^{\times}\right] = \frac{K_2^{1/2} K_4^{1/8}}{\sqrt{P_{H_2O}} + K_2^{1/2} K_4^{1/8}} \qquad \text{[AIII-8]}$$

$$\left[OH^{\cdot}_{O_s}\right] = \frac{\sqrt{P_{H_2O}}}{\sqrt{P_{H_2O}} + K_2^{1/2} K_4^{1/8}} \qquad \text{[AIII-9]}$$

L'expression de la réactivité de croissance est dans ce cas égale à :

$$\Phi_1 = k_1 \, P_{H_2} \left[U^{\cdot\cdot}_{U}\right] \left[O^{\times}_{O_s}\right]^2 - k_{-1} \left[OH^{\cdot}_{O_s}\right]^2 \qquad \text{[AIII-10]}$$

En reportant les concentrations des espèces $O^{\times}_{O_s}$, $OH^{\cdot}_{O_s}$ et $U^{\cdot\cdot}_{U}$ données respectivement par les équations [AIII-8], [AIII-9] et [AIII-6] dans l'équation [AIII-10] et en utilisant la relation entre la constante d'équilibre de l'étape (1), K_1, de la constante de vitesse k_1 et celle de la réaction inverse k_{-1} :

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} \qquad \text{[AIII-11]}$$

On obtient alors :

$$\Phi_1 = k_1 \cdot \frac{K_2 K_4^{1/2} P_{H_2}}{\left(\sqrt{P_{H_2O}} + K_2^{1/2} K_4^{1/8}\right)^2} \cdot \left(1 - \frac{P_{H_2O} / P_{H_2}}{K_1 K_2 K_4^{1/2}}\right) \qquad \text{[AIII-12]}$$

☛ **Etape (2) limitante :**

L'étape (1) est alors à l'équilibre :

$$K_1 = \frac{\left[OH^{\cdot}_{O_s}\right]^2}{P_{H_2} \left[U^{\cdot\cdot}_{U}\right] \left[O^{\times}_{O_s}\right]^2} \qquad \text{[AIII-13]}$$

En utilisant les relations [AIII-1], [AIII-6] et [AIII-13], on peut obtenir les concentrations des espèces $O_{O_s}^{\times}$ et $OH_{O_s}^{\cdot}$ en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau et des constantes d'équilibre des étapes (2) et (4) :

$$\left[O_{O_s}^{\times}\right] = \frac{1}{1 + K_1^{1/2} K_4^{1/8} \sqrt{P_{H_2}}} \qquad \text{[AIII-14]}$$

$$\left[OH_{O_s}^{\cdot}\right] = \frac{K_1^{1/2} K_4^{1/8}}{1 + K_1^{1/2} K_4^{1/8} \sqrt{P_{H_2}}} \qquad \text{[AIII-15]}$$

L'expression de la réactivité de croissance est dans ce cas égale à :

$$\Phi_2 = k_2 \left[O_i^{\cdot\cdot}\right]\left[OH_{O_s}^{\cdot}\right]^2 - k_{-2}\, P_{H_2O} \left[O_{O_s}^{\times}\right]^2 \qquad \text{[AIII-16]}$$

En reportant les concentrations des espèces $O_{O_s}^{\times}$, $OH_{O_s}^{\cdot}$ et $U_U^{\cdot\cdot}$ données respectivement par les équations [AIII-14], [AIII-15] et [AIII-6] dans l'équation [AIII-16] et en utilisant la relation entre la constante d'équilibre de l'étape (2), K_2, de la constante de vitesse k_2 et celle de la réaction inverse k_{-2} :

$$K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} \qquad \text{[AIII-17]}$$

On obtient alors :

$$\Phi_2 = k_2 \cdot \frac{K_1 K_4^{1/2} P_{H_2}}{\left(1 + K_1^{1/2} K_4^{1/8} \sqrt{P_{H_2}}\right)^2} \cdot \left(1 - \frac{P_{H_2O} / P_{H_2}}{K_1 K_2 K_4^{1/2}}\right) \qquad \text{[AIII-18]}$$

Annexe IV :
Modélisation physico-chimique de la germination.
Calculs de la vitesse spécifique de germination dans l'hypothèse d'une cinétique pure d'interface externe

Le mécanisme proposé a été présenté au chapitre II, paragraphe 2.4.1. Il comporte trois étapes supposées élémentaires que nous rappelons :

- $H_2 + 2O_O + 2s + 2U_{U^{6+}} \Leftrightarrow 2OH - s + 2V_O^{\cdot\cdot} + 2U_{U^{6+}}^{''}$ (G-1)
- $2OH - s + V_O^{\cdot\cdot} + U_{U^{6+}}^{''} \Leftrightarrow 2s + O_O + H_2O + U_{U^{6+}}$ (G-2)
- $n_c\left(U_U^{''}\right)_{U_3O_8} + n_c\left(V_O^{\cdot\cdot}\right)_{U_3O_8} \Leftrightarrow n_c\left(U_U^{\times}\right)_{UO_2}$ (G-3)

Les calculs ont été effectués dans l'hypothèse où l'une de ces étapes est limitante, les autres étant à l'équilibre. La constante de vitesse de l'étape (G-i) sera notée k_{g_i} et la constante d'équilibre de l'étape (G-j), K_{g_j}.

La conservation des sites de surface permet d'écrire :

$$[s] + [OH - s] = 1 \qquad \text{[AIV-1]}$$

L'électroneutralité dans l'octooxyde de triuranium permet d'écrire :

$$\left[U_{U^{6+}}^{''}\right] = \left[V_O^{\cdot\cdot}\right] \qquad \text{[AIV-2]}$$

- **Etape (G-1) limitante :**

Les étapes (G-2) et (G-3) sont alors à l'équilibre :

$$K_{g_2} = \frac{P_{H_2O}\,[s]^2}{\left[V_O^{\cdot\cdot}\right][OH-s]^2\left[U''_{U^{6+}}\right]} \qquad \text{[AIV-3]}$$

$$K_{g_3} = \frac{1}{\left[V_O^{\cdot\cdot}\right]^{n_c}\left[U''_{U^{6+}}\right]^{n_c}} \qquad \text{[AIV-4]}$$

En utilisant les relations [AIV-2] et [AIV-4], on peut déterminer les concentrations en espèces $V_O^{\cdot\cdot}$ et $U''_{U^{6+}}$:

$$\left[V_O^{\cdot\cdot}\right] = \left[U''_{U^{6+}}\right] = K_{g_3}^{-1/2n_c} \qquad \text{[AIV-5]}$$

En utilisant les relations [AIV-1], [AIV-3] et [AIV-4], on peut obtenir les concentrations des espèces s et OH-s en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau et des constantes d'équilibre des étapes (G-2) et (G-3) :

$$[s] = \frac{K_{g_2}^{1/2}}{K_{g_2}^{1/2} + K_{g_3}^{1/2n_c}\sqrt{P_{H_2O}}} \qquad \text{[AIV-6]}$$

$$[OH-s] = \frac{K_{g_3}^{1/2n_c}\sqrt{P_{H_2O}}}{K_{g_2}^{1/2} + K_{g_3}^{1/2n_c}\sqrt{P_{H_2O}}} \qquad \text{[AIV-7]}$$

L'expression de la vitesse spécifique de germination est dans ce cas égale à :

$$v_{g_1} = k_{g_1} P_{H_2} [s]^2 - k_{g_{-1}} [OH-s]^2 \left[V_O^{\cdot\cdot}\right]^2 \left[U''_{U^{6+}}\right]^2 \qquad \text{[AIV-8]}$$

En reportant les concentrations des espèces s, OH-s, $V_O^{\cdot\cdot}$ et $U''_{U^{6+}}$ données respectivement par les équations [AIV-6], [AIV-7] et [AIV-5] dans l'équation [AIV-8] et en utilisant la relation entre la constante d'équilibre de l'étape (G-1), K_{g_1}, de la constante de vitesse k_{g_1} et celle de la réaction inverse $k_{g_{-1}}$:

$$K_{g_1} = \frac{k_{g_1}}{k_{g_{-1}}} \qquad \text{[AIV-9]}$$

On obtient alors :

$$v_{g_1} = k_{g_1} \cdot \frac{K_{g_2} P_{H_2}}{\left(K_{g_3}^{1/2n_c} \sqrt{P_{H_2O}} + K_{g_2}^{1/2} \right)^2} \cdot \left(1 - \frac{P_{H_2O} / P_{H_2}}{K_{g_1} K_{g_2} K_{g_3}^{1/n_c}} \right) \qquad \text{[AIV-10]}$$

☛ **Etape (G-2) limitante :**

Les étapes (G-1) et (G-3) sont alors à l'équilibre ; en conséquence les relations [AIV-4] et [AIV-5] sont vérifiées et on peut écrire l'expression de la constante d'équilibre de l'étape (G-1) :

$$K_{g_1} = \frac{[OH-s]^2 \left[V_O^{\cdot\cdot}\right]^2 \left[U'_{U^{6+}}\right]^2}{P_{H_2} [s]^2} \qquad \text{[AIV-11]}$$

En utilisant les relations [AIV-1], [AIV-3] et [AIV-11], on peut obtenir les concentrations des espèces s et OH-s en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau et des constantes d'équilibre des étapes (G-2) et (G-3) :

$$[s] = \frac{1}{1 + K_{g_3}^{1/n_c} K_{g_1}^{1/2} \cdot \sqrt{P_{H_2}}} \qquad \text{[AIV-12]}$$

$$[OH-s] = \frac{K_{g_3}^{1/n_c} K_{g_1}^{1/2} \sqrt{P_{H_2}}}{1 + K_{g_3}^{1/n_c} K_{g_1}^{1/2} \sqrt{P_{H_2}}} \qquad \text{[AIV-13]}$$

L'expression de la vitesse spécifique de germination est dans ce cas égale à :

$$v_{g_2} = k_{g_2}\,[OH-s]^2\left[V_{\ddot{O}}\right]\left[U''_{U^{6+}}\right] - k_{g_{-2}}\,P_{H_2O}\,[s]^2 \qquad \text{[AIV-14]}$$

En reportant les concentrations des espèces s, OH-s, $V_{\ddot{O}}$ et $U''_{U^{6+}}$ données respectivement par les équations [AIV-12], [AIV-13] et [AIV-5] dans l'équation [AIV-14] et en utilisant la relation entre la constante d'équilibre de l'étape (G-2), K_{g_2}, de la constante de vitesse k_{g_2} et celle de la réaction inverse $k_{g_{-2}}$:

$$K_{g_2} = \frac{k_{g_2}}{k_{g_{-2}}} \qquad \text{[AIV-15]}$$

On obtient alors :

$$v_{g_2} = k_{g_2} \cdot \frac{K_{g_1} K_{g_3}^{1/n_c} P_{H_2}}{\left(K_{g_3}^{1/n_c} K_{g_1}^{1/2} \sqrt{P_{H_2}} + 1\right)^2} \cdot \left(1 - \frac{P_{H_2O}/P_{H_2}}{K_{g_1} K_{g_2} K_{g_3}^{1/n_c}}\right) \qquad \text{[AIV-16]}$$

☛ **Etape (G-3) limitante :**

Les étapes (G-1) et (G-2) sont alors à l'équilibre ; en conséquence les relations [AIV-11] et [AIV-3] sont vérifiées.

En utilisant les relations [AIV-2], [AIV-11] et [AIV-3], on peut obtenir les concentrations des espèces $V_{\ddot{O}}$ et $U''_{U^{6+}}$ en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau et des constantes d'équilibre des étapes (G-1) et (G-2) :

$$\left[V_{\ddot{O}}\right] = \left[U''_{U^{6+}}\right] = \frac{K_{g_1}^{1/2} K_{g_2}^{1/2} \sqrt{P_{H_2}}}{\sqrt{P_{H_2O}}} \qquad \text{[AIV-17]}$$

L'expression de la vitesse spécifique de germination est dans ce cas égale à :

$$v_{g_3} = k_{g_3}\left[V_O^{\cdot\cdot}\right]^{n_c}\left[U_{U^{6+}}^{''}\right]^{n_c} - k_{g_{-3}} \qquad \text{[AIV-18]}$$

En reportant les concentrations des espèces $V_O^{\cdot\cdot}$ et $U_{U^{6+}}^{''}$ données par l'équation [AIV-17] dans l'équation [AIV-18] et en utilisant la relation entre la constante d'équilibre de l'étape (G-3), K_{g_3}, de la constante de vitesse k_{g_3} et celle de la réaction inverse $k_{g_{-3}}$:

$$K_{g_3} = \frac{k_{g_3}}{k_{g_{-3}}} \qquad \text{[AIV-19]}$$

On obtient alors :

$$v_{g_3} = k_{g_3}.\frac{K_{g_1}^{n_c}K_{g_2}^{n_c}\,P_{H_2}^{n_c}}{P_{H_2O}^{n_c}}.\left(1-\frac{P_{H_2O}/P_{H_2}}{K_{g_1}^{n_c}K_{g_2}^{n_c}K_{g_3}}\right) \qquad \text{[AIV-20]}$$

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° d'ordre : 170 CD

Nom : Catherine BRUN

Titre : MODELISATION DE LA CINETIQUE DE REDUCTION D'OXYDES D'URANIUM PAR L'HYDROGENE. REACTIVITES DE GERMINATION ET DE CROISSANCE

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clés : trioxyde d'uranium, UO_3
dioxyde d'uranium, UO_2
octooxyde de triuranium, U_3O_8
réduction
hydratation
cinétique
mécanismes de germination et de croissance
physico-chimie

Résumé :

Le but de cette étude est de modéliser la réaction de réduction par l'hydrogène de l'octooxyde de triuranium, U_3O_8 (obtenu par calcination de trioxyde d'uranium), en dioxyde d'uranium. Il s'agit de construire un modèle complet comportant un modèle géométrique et deux mécanismes physico-chimiques de croissance et de germination permettant d'interpréter l'ensemble des résultats expérimentaux.

Les courbes cinétiques ont été obtenues par analyse thermogravimétrique, en isotherme et sous atmosphère contrôlée : pressions de vapeur d'eau et d'hydrogène fixées. Le modèle géométrique qui a permis d'interpréter l'allure des courbes cinétiques et des courbes de vitesse est un modèle de germination-croissance anisotrope. La poudre est supposée constituée de grains sphériques de même rayon. Les germes de la nouvelle phase, UO_2 , apparaissent à la surface des grains d'U_3O_8 avec une fréquence spécifique de germination. La réactivité de croissance est anisotrope et est très grande dans la direction tangentielle à la surface des grains ; en conséquence, dès qu'un germe apparaît à la surface d'un grain, celui est instantanément recouvert d'un couche de la nouvelle phase. Ensuite, le développement du dioxyde d'uranium se fait vers l'intérieur du grain et l'étape limitante est située à l'interface externe, c'est à dire la surface du grain.

Les variations de la réactivité de croissance et de la fréquence spécifique de germination en fonction des pressions partielles des gaz et de la température ont été interprétées par deux mécanismes distincts. L'étape limitante du mécanisme de croissance est la désorption de l'eau de la surface du dioxyde d'uranium. Pour le mécanisme de germination, l'étape limitante est également une désorption d'eau mais de la surface de l'octooxyde de triuranium.

Le même modèle géométrique et les mêmes mécanismes de germination et de croissance ont pu être appliqués à la réduction d'un octooxyde de triuranium obtenu par calcination de trioxyde d'uranium hydraté. Les valeurs de la fréquence spécifique de germination de ce solide sont cependant plus faibles que celles du solide obtenu par calcination directe de trioxyde d'uranium.