

Étude du système U–Ca–O par diffractométrie de rayons X à haute température

A. Pialoux ^{*}, B. Touzelin

Laboratoire de Chimie Générale, Bâtiment 462, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex, France

Received 15 July 1997; accepted 20 January 1998

Résumé

Les diverses phases solides qui se forment par réaction de la chaux sur le dioxyde d'uranium sont étudiées par diffraction X à haute température ($20 \leq T$ (°C) ≤ 1620) et sous atmosphère contrôlée ($10^5 \geq P_{O_2}$ (Pa) $\geq 10^{-24}$), avec mesure de leurs paramètres cristallins et évaluation de leurs compositions. C'est ainsi qu'avec un échantillon de rapport Ca/U = 1, on observe successivement les phases: (a) 'CaUO₄' rhomboédrique dont la réduction ($3.67 \geq O/U \geq 3.15$) se traduit par un accroissement volumique de la maille voisin de 4%. (b) 'CaUO₃' monoclinique jusqu'alors inconnue, avec pour cette pérovskite déformée une composition constante (O/U \approx 3) et une transition (α -monoclinique, β -orthorhombique) au voisinage de 1500°C. (c) U_{1- δ} Ca _{δ} O_{2- δ} de structure fluorine et dont les variations de paramètre attestent, contrairement à toute attente, que la teneur en chaux de cette solution solide s'accroît avec la température ($0.25 \leq \delta \leq 0.45$ pour $20 \leq T$ (°C) ≤ 1390) puis diminue au-dessus de 1390°C. Avec un échantillon de rapport Ca/U = 3, la phase 'Ca₃UO₆' monoclinique obtenue se montre stable quel que soit le P_{O_2} jusqu'à 1100°C, avant d'être progressivement réduite en oxyde 'CaUO₃' isomorphe sous $P_{O_2} \approx 10^{-24}$ Pa à 1290°C. Un diagramme de phases est proposé pour le système pseudo-binaire UO₂–CaO.

Abstract

The different solid phases formed from uranium dioxide with lime are studied by high temperature X-ray diffraction ($20 \leq T$ (°C) ≤ 1620) under controlled atmosphere ($10^5 \geq P_{O_2}$ (Pa) $\geq 10^{-24}$), with lattice parameter measurements and composition estimations. Thus, with a Ca/U = 1 compound, successively we observe the phases: (a) Rhombohedral 'CaUO₄' whose reduction ($3.67 \geq O/U \geq 3.15$) is explained by a near 4% increase in volume of the cell. (b) Monoclinic 'CaUO₃', thus far unknown; this deformed perovskite shows a constant composition (O/U \approx 3) and an α -monoclinic, β -orthorhombic transition near 1500°C. (c) Fluorite type U_{1- δ} Ca _{δ} O_{2- δ} solid solution whose, contrary to all expectations, with temperature the lattice parameter variations agree with an increasing of the lime content ($0.25 \leq \delta \leq 0.45$ for $20 \leq T$ (°C) ≤ 1390) and with a decreasing above 1390°C. With a Ca/U = 3 sample, the monoclinic 'Ca₃UO₆' phase remains stable whatever P_{O_2} until 1100°C, then gradually reduces in 'CaUO₃' isomorph oxide under $P_{O_2} \approx 10^{-24}$ Pa at 1290°C. A pseudo-binary UO₂–CaO phase diagram is established. © 1998 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

1. Introduction

De nombreux oxydes doubles formés par l'uranium et un métal alcalino-terreux ont été identifiés mais, à notre connaissance, trois d'entre eux seulement se montrent

communs aux trois éléments Ca, Sr et Ba et stables au-dessus de 1000°C: ce sont les uranates 'MUO₄' de symétrie rhomboédrique ou orthorhombique, ainsi que les composés 'M₃UO₆' et 'MUO₃' de structure pérovskite. A la lumière des données bibliographiques [1–11] [12–16], cette dernière structure s'obtient d'autant plus aisément que l'élément M est lourd et que la pérovskite considérée est de type substitué (oxyde 'M₃UO₆' ou 'M₂(U,M)O₆'

^{*} Corresponding author. Fax: +33-4 69 15 48 19.

préparé indépendamment de la pression d'oxygène) plutôt que de type simple (composé 'MUO₃' formé sous des P_{O_2} extrêmement faibles et difficilement accessibles). La plus connue des pérovskites simples est la phase BaUO_{3+x} qui présente un large domaine d'homogénéité ($0 \leq x \leq 0.25$) [3,10,13,16], alors que l'oxyde 'SrUO₃' a été observé à deux reprises [4,10] et que l'uranate 'CaUO₃' vient tout juste d'être mis en évidence par diffraction X à chaud [17]. Or ce résultat a de quoi surprendre: de précédents travaux portant, il est vrai, exclusivement sur des produits trempés, font en effet état de l'existence de la solution solide U_{1-δ}Ca_δO_{2-δ} de structure fluorine et de composition variable [1,2,5,10], voire de structure C pour une teneur maximale en chaux de 50% [1]. Cette surstructure n'a toutefois pas été confirmée par les recherches ultérieures [2,5,10], ce qui signifiait nullement l'absence de tout ordonnancement à plus ou moins courte distance au sein du réseau cubique de l'oxyde U_{1-δ}Ca_δO_{2-δ}, comme il en existe d'ailleurs pour les solutions solides isomorphes à base de zirconium ou de hafnium [18]. Les caractéristiques cristallines, ainsi que la composition de la phase fluorine, et partant le diagramme de phases relatif au système U–Ca–O, méritaient donc d'être précisés. C'est dans cette perspective, et aussi dans celle d'une utile comparaison avec le système U–Ba–O [16], que nous avons entrepris la présente étude in situ. Il était fascinant de constater la dualité structurale existant entre les deux composés 'CaUO₃' et U_{1-δ}Ca_δO_{2-δ}.

2. Conditions expérimentales

L'appareillage utilisé est celui qui nous a déjà permis d'étudier le système U–Ba–O [16]. Bornons-nous à rappeler qu'il est constitué de deux ensembles diffractométriques équipés chacun d'un four pour rayons X à haute température. Le premier de ces fours est susceptible de fonctionner aussi bien sous vide ($10^{-4} \leq P(\text{Pa}) \leq 10^{-1}$) que sous pression atmosphérique d'azote entre 20 et 2000°C, son résistor de graphite impliquant un milieu très réducteur ($10^{-1} \leq P_{CO}(\text{Pa}) \leq 10^3$, $P_{O_2} \leq 10^{-19}$ Pa). Le second est un four Rigaku-Denki dont la résistance de platine rhodié permet de travailler jusqu'au voisinage de 1200°C dans un courant gazeux oxydo-réducteur de 24 dm³ h⁻¹, la pression d'oxygène étant soigneusement contrôlée ($10^{-19} \leq P_{O_2}(\text{Pa}) \leq 10^5$).

Confectionnés à l'aide de dioxyde d'uranium Kock–Light à 99.97% et de carbonate de calcium ou de chaux Johnson–Mattey de qualité 'Specpure', les échantillons polycristallins de départ les plus oxydés sont de quatre sortes. Ils répondent soit aux compositions 1 UO₂ + 1 CaCO₃ (pour 4 d'entre eux traités exclusivement dans le four à graphite) et 1 UO₂ + nCaO (avec $n = 1, 2$ et 3), soit aux compositions approximatives CaUO_{3,6} (phase 'CaUO₄' rhomboédrique [19] pure) et Ca₃UO_{5,6} (mélange des 3

phases 'Ca₃UO₆' monoclinique [6], 'CaUO₄' et 'Ca₂UO₅' monoclinique [20]) pour les autres spécimens, préparés dans un four annexe à partir des mélanges respectifs 1 UO₂ + 1 CaCO₃ et 1 UO₂ + 3 CaCO₃ chauffés 4 heures durant à 1100°C sous circulation d'oxygène. Un cinquième type d'échantillon, obtenu après réduction à 1100°C de la phase 'CaUO₄' par un mélange H₂ + N₂ à 10% d'hydrogène est en outre utilisé dans le four R.D.

En règle générale, chaque échantillon est soumis à un nombre variable de traitements thermiques (jusqu'à 15 dans le four à graphite) entre 20 et 1620°C, ainsi qu'à autant de trempes à 20°C. L'évolution des diverses phases solides et de leurs paramètres cristallins est contrôlée pour chaque température de travail, maintenue constante à $\pm 5^\circ\text{C}$ près, dans un intervalle de temps généralement compris entre 1 et 4 heures mais pouvant atteindre exceptionnellement 144 heures à 1000°C.

3. Résultats et discussion

La zone de température comprise entre 1000 et 1200°C a été choisie dès le début de ce travail car c'était celle qui correspondait à la formation des divers uranates de baryum à partir des oxydes UO₂ et BaO [16]. La moindre réactivité de la chaux vis à vis du dioxyde d'uranium nécessite toutefois l'emploi de températures plus élevées. C'est ainsi que le premier traitement thermique sous vide d'un comprimé 1 UO₂ + 1 CaCO₃ dans le four à graphite permet d'observer tour à tour:

La dissociation totale du carbonate monoclinique en chaux (de structure type NaCl) dès 800°C, ainsi que l'absence de toute réaction entre les oxydes UO₂ et CaO pour $800 \leq T (^\circ\text{C}) \leq 1100$, conformément aux observations thermogravimétriques antérieures de Tagawa et al. [21].

L'apparition de l'uranate 'CaUO₄' à partir de 1100°C environ et sa coexistence avec les oxydes UO₂ et CaO jusqu'au voisinage de 1200°C.

La formation de l'uranate 'CaUO₃' aux dépens de l'oxyde 'CaUO₄' entre 1200 et 1350°C, sans que les proportions en phases UO₂ et CaO résiduelles subissent la moindre modification.

La disparition des phases 'CaUO₃' et CaO pour $T = 1450 \pm 50^\circ\text{C}$ au profit de la seule solution solide U_{1-δ}Ca_δO_{2-δ} de paramètre cristallin plus faible ($a = 0.5540$ nm) que celui de l'oxyde UO_{2,00} ($a = 0.5555$ nm).

C'est donc dans l'ordre de leurs températures de formation que nous nous proposons d'étudier chacun des uranates 'CaUO₄', 'CaUO₃' et U_{1-δ}Ca_δO_{2-δ}, les valeurs de leurs paramètres cristallins étant indiquées en fonction de la température respectivement sur les Figs. 1–3. Quant aux paramètres de la phase 'Ca₃UO₆', ils ont été joints à ceux de l'oxyde 'CaUO₃' (Fig. 2), afin de faciliter la comparaison entre ces deux pérovskites.

3.1. Étude de l'oxyde 'CaUO₄'

Préparée dans l'oxygène, la phase 'CaUO₄' est de couleur jaune, son diagramme de diffraction X, identique à celui proposé initialement par Zachariassen [19], s'apparente à celui d'une structure fluorine déformée de symétrie rhomboédrique (groupe spatial R3m). Comme on peut le constater sur le Tableau 1, les valeurs que nous

attribuons aux paramètres cristallins de cet oxyde à 20°C, en considérant sa maille hexagonale équivalente, sont en parfait accord avec les déterminations antérieures [19,22–24]. Un accord satisfaisant existe également (Tableau 2) entre nos mesures et celles des autres auteurs [22,24], à l'égard de l'oxyde isomorphe mais de couleur noire observé à 20°C, après réduction du précédent uranate à 1100°C par de l'hydrogène dilué à 10% dans l'azote. La

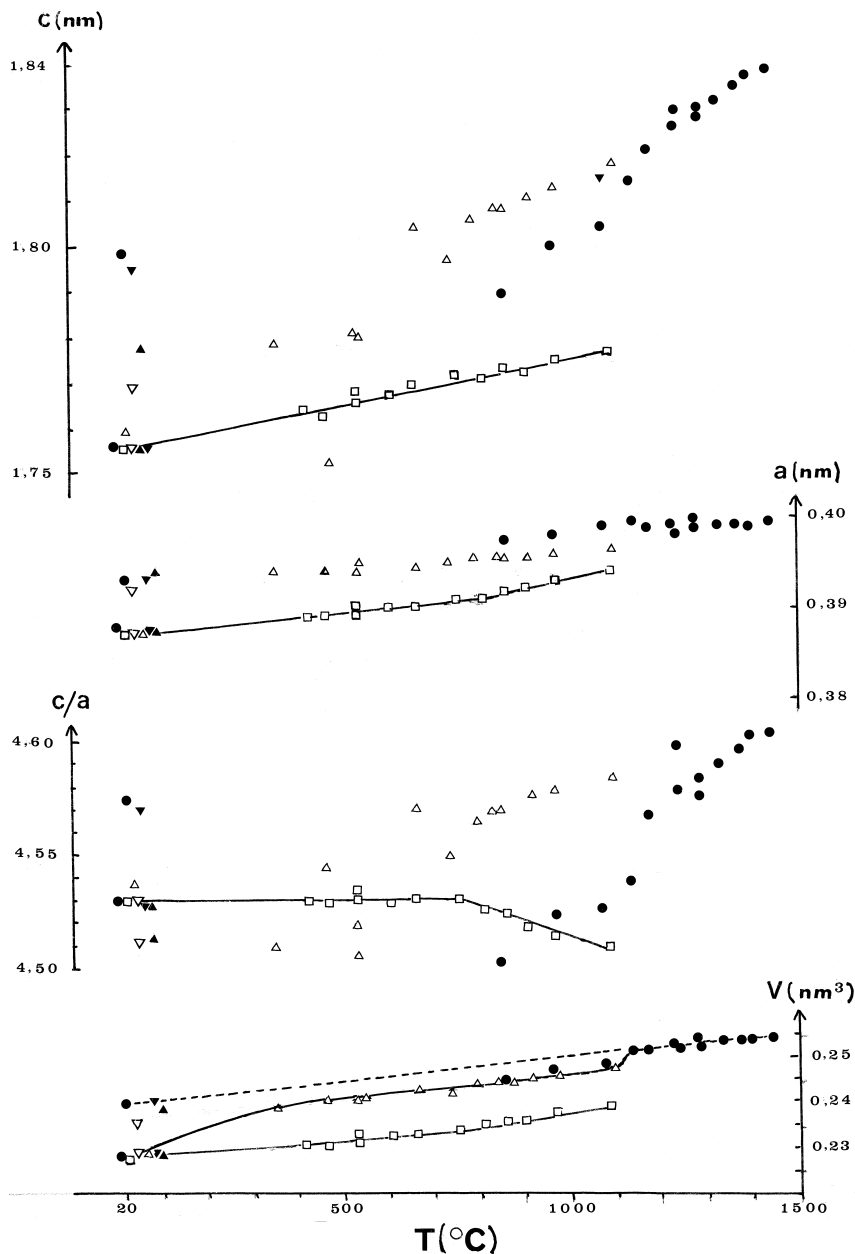


Fig. 1. Variation des paramètres cristallins et du volume de la maille hexagonale de la phase 'CaUO₄' en fonction de la température. La présente étude: □ sous O₂, △ et ▽ sous H₂ + N₂ (four R.D.), ● sous vide (four graphite). Précédentes études à 20°C: ▲ Anderson et Barraclough [22], ▼ Takahashi et al. [24].

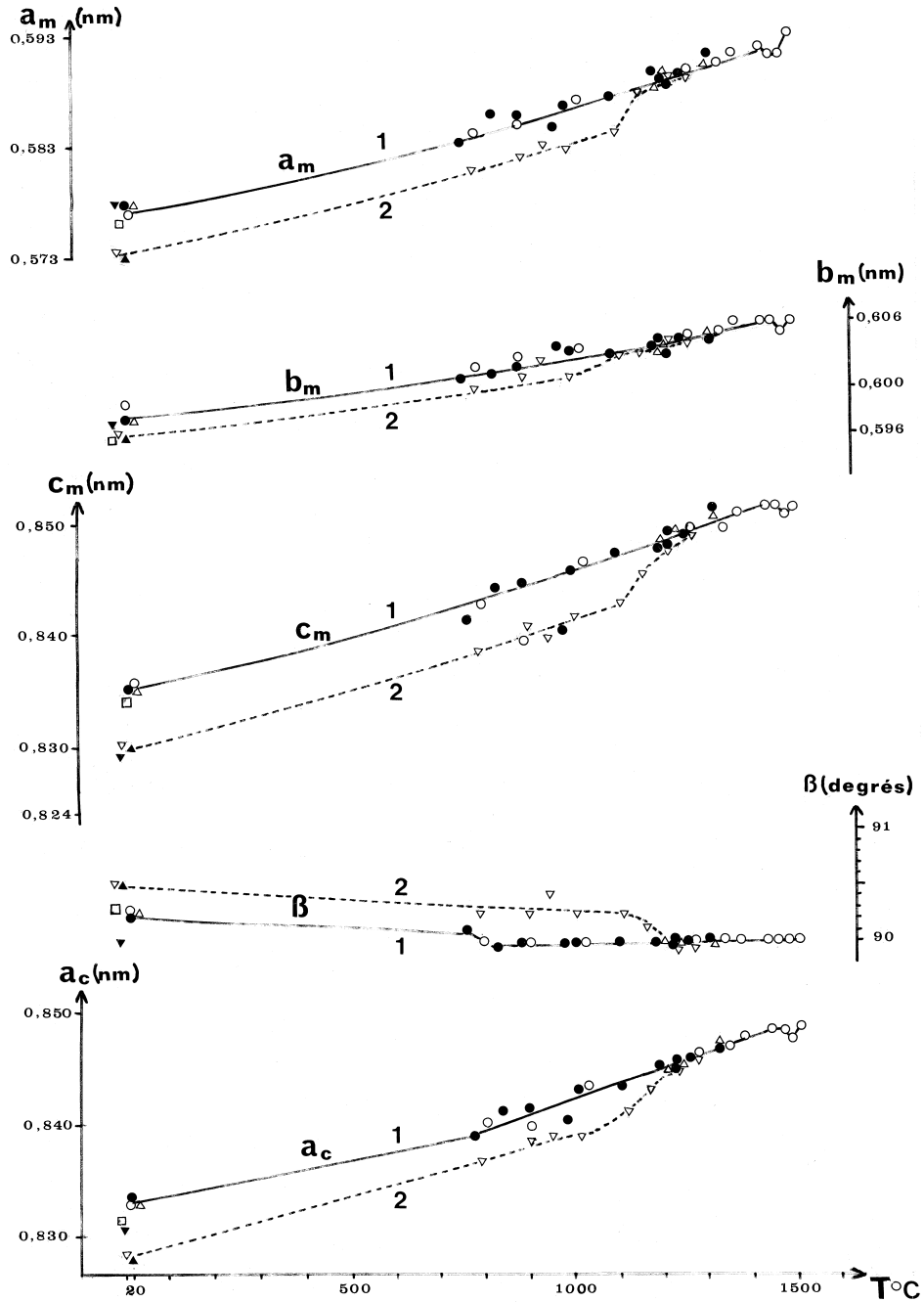


Fig. 2. Variation des paramètres cristallins des oxydes 'CaUO₃' et 'Ca₃UO₆' en fonction de la température. La présente étude: Δ 'CaUO₃' formé par réaction de 1UO₂ + 1CaCO₃, \bullet 'CaUO₃' formé par réduction de 'CaUO₄', \circ 'CaUO₃' formé par réduction de 'Ca₃UO₆', ∇ 'Ca₃UO₆'. Etudes antérieures à 20°C: \blacktriangle phase 'Ca₃UO₆' [6], \blacktriangledown phase 'Ca(U,Ca)O_x' [2], \square phase Ca₂UO_{4,38} [14].

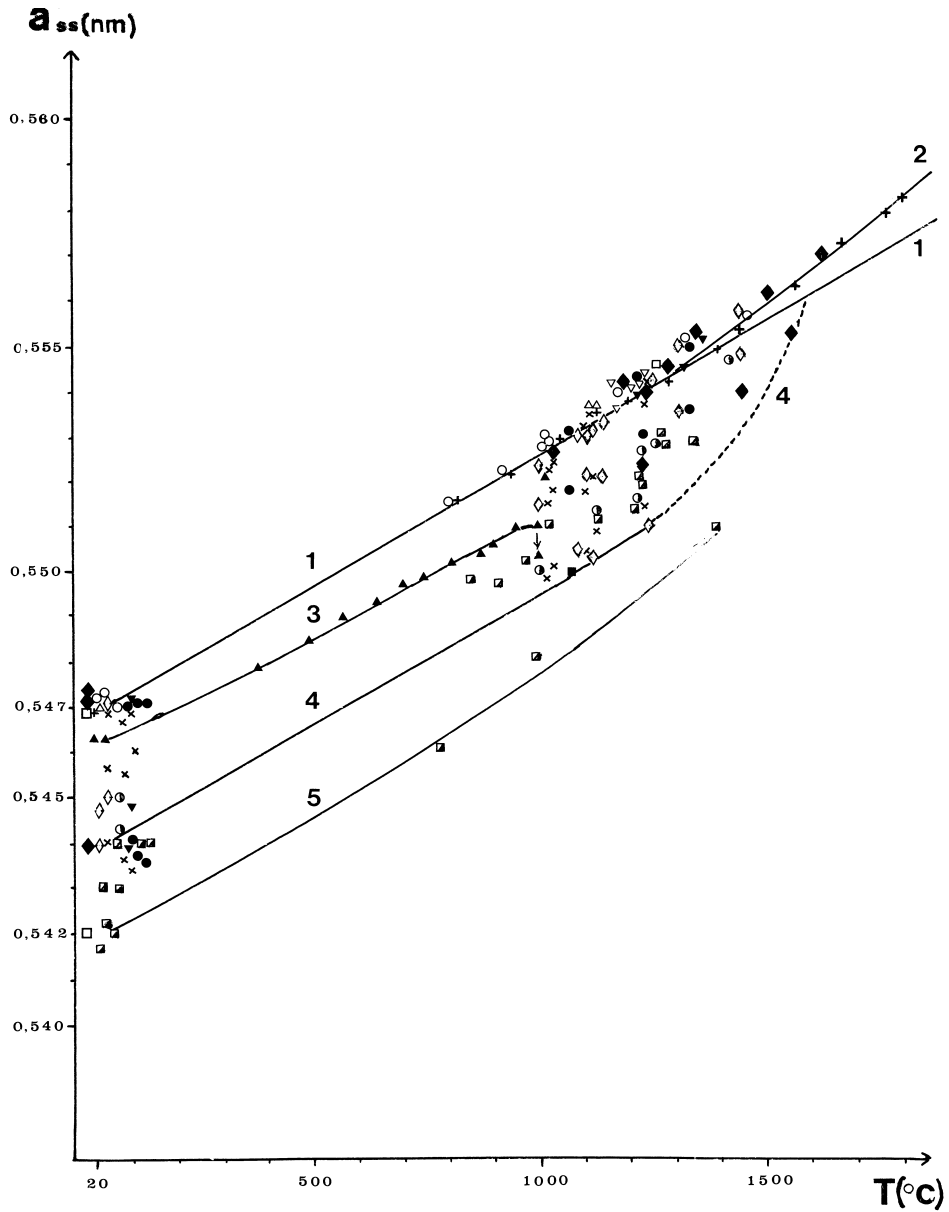


Fig. 3. Variation du paramètre cristallin de la solution solide $U_{1-\delta}Ca_{\delta}O_{2-\delta}$ en fonction de la température. La présente étude dans four R.D. sous $H_2 + N_2$: \blacktriangle S.S. + CaO; dans four à graphite sous N_2 : \circ S.S. + CaO; dans four à graphite sous vide: \bullet S.S. + CaO, \triangle S.S. + CaO + 'CaUO₄', ∇ S.S. + CaO + 'CaUO₄' + 'CaUO₃', \blacktriangledown S.S. + CaO + 'CaUO₃', \blacksquare S.S. + 'CaUO₃', \blacklozenge S.S. seule, \diamond (S.S.)₁ + (S.S.)₂, \bullet (S.S.)₁ + (S.S.)₂ + CaO, \square (S.S.)₁ + (S.S.)₂ + CaO + 'CaUO₃', \blacksquare (S.S.)₁ + (S.S.)₂ + CaO + 'CaUO₄', \times (S.S.)₁ + (S.S.)₂ + (S.S.)₃. Etude antérieure [32]: $+$ UO_{2.00} (droite 1) et UO_{2-x} (courbe 2) en présence de C, 'UC₂', CO.

Tableau 1

Paramètres cristallins et volume de la maille hexagonale à 20°C proposés pour la forme oxydée de l'uranate 'CaUO₄'

	Précédentes études				Présente étude
	Zachariasen [19]	Anderson et Barraclough [22]	Loopstra et Rietveld [23]	Takahashi et al. [24]	
a (nm)	0.3876	0.3876	0.3878	0.3877	0.3876
c (nm)	1.756	1.755	1.7564	1.756	1.756
V (nm ³)	0.2285	0.2283	0.2288	0.2286	0.2285

Tableau 2
Paramètres cristallins et volume de la maille hexagonale à 20°C proposés pour la forme réduite de l'uranate 'CaUO₄'

	Précédentes études		La présente étude	
	Sous $P_{\text{CO}} = 3 \times 10^4$ Pa d'après Anderson et Barraclough [22]	Sous $P_{\text{H}_2} \approx 10^5$ Pa d'après Takahashi et al. [24]	Sous $P_{\text{H}_2} \approx 10^4$ Pa $P_{\text{N}_2} \approx 9 \times 10^4$ Pa (four R.D.)	Sous vide $P_{\text{CO}} \approx 10^{-1}$ Pa (four à graphite)
a (nm)	0.3940	0.3930	0.3920	0.3929
c (nm)	1.778	1.795	1.769	1.798
V (nm ³)	0.2390	0.2401	0.2354	0.2403

forte augmentation ainsi obtenue sur les paramètres cristallins de cet oxyde rhomboédrique (Tableaux 1 et 2) tend à confirmer [22,24] que la phase 'CaUO₄', contrairement à la phase 'BaUO₄' [16], présente un large domaine d'homogénéité. Les limites de ce domaine, ainsi que les principaux défauts cristallins de l'oxyde 'CaUO₄' devraient pouvoir être précisés à l'aide de la Fig. 1.

Voyons tout d'abord les caractéristiques expansives (symbole □, courbes inférieures) de la variété de 'CaUO₄' stable en présence d'oxygène. On peut constater que le paramètre c se dilate linéairement entre 20 et 1100°C, alors que la dilatation du paramètre a est plus prononcée au-dessus de 800°C qu'en dessous de cette température. Le rapport c/a ainsi déduit de ces mesures s'avère constant entre 20 et 800°C ($c/a = 4.530$) puis diminue linéairement entre 800 et 1100°C ($4.530 \leq c/a \leq 4.510$). Une telle constance du rapport c/a implique celle de la composition de l'oxyde examiné, l'indice d'oxygène correspondant ($O/U \approx 3.67$) pouvant être estimé, de même que nous l'avons fait pour la phase 'BaUO₄' [16], à partir de celui de l'oxyde U₃O₈ stoechiométrique à 800°C (soit $O/U = 2.67$ [25]) augmenté de celui de la chaux ($O/Ca = 1.00$) admis constant à toute température. La diminution que subit le rapport c/a au-dessus de 800°C est selon toute vraisemblance liée au départ d'oxygène avec création simultanée de lacunes plus ou moins ionisées au sein du cristal rhomboédrique de 'CaUO₄'. Pour justifier cette interprétation, il suffit de se souvenir que l'oxyde U₃O₈ devient facilement sous-stoechiométrique dans l'air au-dessus de 800°C, avec un indice d'oxygène $O/U \approx 2.62$ à 1100°C [25]. La composition de l'uranate observé (symbole □) devrait donc évoluer entre CaUO_{3,67} à 800°C et CaUO_{3,62} à 1100°C. Une telle conclusion contredit l'affirmation a priori des précédents auteurs [5,7,8,14,21,22,24,26,27] d'après laquelle un rapport $O/U \approx 4$ caractérise la forme oxydée de 'CaUO₄'.

Pour ce qui concerne la variété réduite de 'CaUO₄', la Fig. 1 permet de constater que les paramètres a et c , ainsi que le rapport c/a augmentent de manière fort variable avec la température, selon que les examens sont réalisés en présence d'hydrogène dans le four R.D. entre 20 et 1100°C (symboles Δ et ▽) ou sous vide dans le four à graphite entre 20 et 1450°C (symbole ●). Comme les mesures correspondantes du volume de la maille hexagonale (symboles Δ, ▽ et ●) se montrent considérablement moins dispersées que les précédentes et se distribuent le long de deux droites séparées par une légère discontinuité au voisinage de 1100°C, il n'est pas douteux que la dispersion en question soit liée au comportement anisotrope de l'oxyde étudié.

Indépendamment de cette anisotropie, et comme le laissaient prévoir nos mesures à 20°C (Tableaux 1 et 2), le passage de la forme oxydée (symbole □) à la forme réduite (symboles Δ, ▽ et ●) de 'CaUO₄' se traduit par un accroissement considérable des dimensions réticulaires à haute température. Celui du rapport c/a notamment

($4.510 \leq c/a \leq 4.604$ pour $1100 \leq T$ (°C) ≤ 1450) s'interprète par un départ d'oxygène et une diminution simultanée du degré d'oxydation d'un certain nombre d'atomes d'uranium, la substitution U^{VI}/U^{IV} devenant prépondérante devant la création de lacunes anioniques. L'existence de microdomaines ordonnés a également été proposée [26].

Quant à l'accroissement volumique de la maille hexagonale qui est de 3.8% à 1100°C, il devrait correspondre à une diminution du rapport O/U de 0.49 ± 0.02 , d'après les pertes de masses que nous avons observées sur deux échantillons réduits par l'hydrogène à cette température. La variation $\Delta(O/U) \approx 0.49$ est d'ailleurs pratiquement confondue avec celle ($\Delta(O/U) = 0.50$) qui a été adoptée par de précédents auteurs [14,22,24,26]. La phase 'CaUO₄' limite inférieure obtenue à 1100°C sous $P_{O_2} \approx 10^{-19}$ Pa devrait donc atteindre une composition proche de CaUO_{3.13}, soit un rapport O/U ≈ 3.13 considérablement plus faible que celui ($3.67 \geq O/U \geq 3.62$) qui caractérise l'uranate 'BaUO₄' orthorhombique en équilibre avec la phase BaUO_{3+x} [16].

A noter que cette composition limite (O/U ≈ 3.13) varie, elle aussi, de façon appréciable avec la température. C'est ainsi que, si l'on se réfère à nos mesures à 20°C, l'oxyde réduit sous vide puis trempé depuis 1450°C (symbole ●) présente un accroissement volumique de 5.2% par rapport à son homologue CaUO_{3.67}. Aussi devrait-il répondre à une composition voisine de CaUO_{3.00}. A l'inverse, la variation de volume ($\Delta V/V = 2.6\%$) qui se manifeste entre les deux phases rhomboédriques observées simultanément à 20°C (symbole ▽) après refroidissement

depuis 530°C, conduit à leur attribuer les compositions respectives CaUO_{3.67} et CaUO_{3.33}. La coexistence de ces deux phases donne d'ailleurs à penser, ainsi que d'autres chercheurs [22] l'ont fait avant nous, qu'elles forment une lacune de miscibilité qui, selon nos observations, pourrait se refermer au voisinage de 300°C.

3.2. Étude des phases 'CaUO₃' et 'Ca₃UO₆'

L'emploi du four à graphite a été indispensable pour mettre en évidence la nouvelle phase 'CaUO₃'.

Outre la préparation que nous avons signalée au début de ce chapitre et qui consiste à chauffer au voisinage de 1300°C un échantillon 1 UO₂ + 1 CaCO₃ dans un vide de 10^{-1} Pa, deux autres modes de préparation sont utilisés.

Avec un échantillon CaUO_{3.6}, il convient d'atteindre la température de 1390°C pour provoquer l'amorçage de la réaction: 'CaUO₄' rhomboédrique → 'CaUO₃' monoclinique + U_{1-δ}Ca_δO_{2-δ} c.f.c. Quant aux traitements thermiques effectués avec un échantillon Ca₃UO_{5.6} polyphasé, ils permettent de constater sans équivoque:

La disparition des phases 'Ca₂UO₅' et 'CaUO₄' respectivement à 800 et 1300°C.

L'existence d'une réaction 'Ca₃UO₆' monoclinique → 'CaUO₃' monoclinique + CaO c.f.c. entre 1130 et 1300°C.

La formation de la solution solide U_{1-δ}Ca_δO_{2-δ} au détriment de l'oxyde 'CaUO₃' à partir de 1480°C.

Précisons que nos examens ne se poursuivent pas au-delà de 1525°C, en raison d'une intense évaporation de la chaux.

Tableau 3

Distances réticulaires, intensités relatives et indices de Miller des phases 'CaUO₃' et 'Ca₃UO₆' monocliniques

Phase 'CaUO ₃ ' (la présente étude)			Phase 'Ca ₃ UO ₆ ' (étude de Rietveld [6])		
d_{hkl} (nm)	I/I_0	hkl	d_{hkl} (nm)	I/I_0	hkl
0.487	15	011	0.484	100	011
0.476	10	10 $\bar{1}$	0.473	50	10 $\bar{1}$
0.475	10	101	0.469	50	101
0.418	40	002	0.414	25	002
0.416	60	110	0.413	60	110
0.2994	80	020	0.2978	45	020
0.2949	75	11 $\bar{2}$	0.2937	90	11 $\bar{2}$
0.2944	100	112	0.2916	85	112
0.2889	35	200	0.2864	40	200
		12 $\bar{1}$	0.2521	30	12 $\bar{1}$
0.2529	15	121	0.2514	20	121
		013	0.2509	20	013
0.2504	10	103	0.2480	25	103
0.2486	10	21 $\bar{1}$	0.2471	30	21 $\bar{1}$
0.2432	15	022	0.2419	10	022
0.2382	5	20 $\bar{2}$	0.2368	5	20 $\bar{2}$
0.2372	10	202	0.2346	10	202
0.2089	20	004	0.2075	25	004
0.2078	35	220	0.2065	40	220

Sur le Tableau 3 nous avons indiqué les valeurs des distances réticulaires et des intensités relatives correspondant aux pics de diffraction enregistrés à 20°C pour la phase 'CaUO₃', ainsi que celles qui ont été proposées par Rietveld [6] pour la phase 'Ca₃UO₆' indexée dans le système monoclinique (groupe d'espace P2₁), elles-mêmes en parfait accord avec nos propres déterminations sur cette pérovskite. On pourra ainsi constater que ces deux phases sont isomorphes, leurs mailles élémentaires contenant respectivement 4 groupements 'CaUO₃' et deux groupements Ca₂(Ca,U)O₆, cette écriture offrant l'avantage de souligner la substitution d'un ion U⁴⁺ sur deux par un ion Ca²⁺ dans le sous-réseau cationique de la pérovskite simple. Cette substitution est probablement responsable des variations observées sur le rapport I/I_0 entre les phases 'CaUO₃' et 'Ca₃UO₆' du fait que nos mesures s'accordent de manière satisfaisante avec celles relatives à d'autres pérovskites simples telles que CaTiO₃, CaZrO₃, CaHfO₃ [28], et aussi BaThO₃ [11]. Il convient, en revanche, de voir dans la diminution des valeurs de d_{hkl} l'influence simultanée d'une double contribution, à savoir la substitution U⁴⁺/Ca²⁺ et l'augmentation du degré d'oxydation de l'uranium U^{IV}/U^{VI}. Des observations similaires ont été faites à propos du composé Ca₂(Ca_{0.67}U_{0.33})UO_{5.83} [14] que l'on peut aussi écrire Ca₂UO_{4.38}.

La maille 'CaUO₃' s'avère ainsi de plus grandes dimensions ($a = 0.5776$ nm, $b = 0.5981$ nm, $c = 0.8360$ nm) et moins déformée ($\beta = 90.30$ degrés) que celle de l'oxyde 'Ca₃UO₆' ($a = 0.5728$ nm, $b = 0.5958$ nm, $c = 0.8301$ nm et $\beta = 90.57$ degrés [6]). Quant aux paramètres cristallins des mailles pseudo-cubiques correspondantes ($a_c \approx a_m \times \sqrt{2} \approx b_m \times \sqrt{2} \approx c_m$), leurs valeurs respectives à 20°C ($a_1 = 0.8328$ nm et $a_2 = 0.8275$ nm) conduisent à un accroissement de 0.6% pour le passage 'Ca₃U^{VI}O₆' → 'CaU^{IV}O₃'. La faible valeur du facteur de tolérance ($t = 0.81$), très proche de la limite de stabilité théorique de cette structure ($t = 0.8$ [29]), ne peut que faciliter la transformation de la phase 'CaUO₃', soit en oxyde 'CaUO₄' rhomboédrique par oxydation, soit en solution solide U_{1- δ} Ca _{δ} O_{2- δ} cubique par réduction, et cela d'autant plus aisément que les pressions d'oxygène correspondant à ces trois oxydes mixtes sont très proches et extrêmement faibles ($P_{O_2} \approx 10^{-24}$ Pa à 1300°C [16]). Dans ces conditions, il n'est pas surprenant que la pérovskite 'CaUO₃' soit demeurée inconnue des précédents auteurs [1,2,5,7,8,10,12,14,21] [22,24,27,30], bien que l'on puisse envisager une parenté avec un certain oxyde Ca(U,Ca)O_x orthorhombique qui, d'après Lang et al. [2], coexiste avec la solution solide U_{1- δ} Ca _{δ} O_{2- δ} , après traitement sous argon à 1800°C d'un mélange contenant 38% de UO₂ et 62% de chaux.

Les mesures effectuées en fonction de la température (Fig. 2) sur les paramètres cristallins des mailles monoclinique et pseudo-cubique de l'oxyde 'CaUO₃' (courbes 1, symboles Δ , \bullet et \circ) permettent de distinguer trois stades dans l'évolution de ces paramètres.

1°/Le stade principal correspond au domaine de formation de cet uranate et à son interaction avec les autres phases du système. On y observe que 18 des 20 valeurs déterminées pour chaque paramètre sont correctement alignées entre 800 et 1450°C (en particulier: $0.8398 \leq a_c$ nm ≤ 0.8485 , soit $\bar{\alpha} = 15 \times 10^{-6}$ K⁻¹). La composition de cette pérovskite ne devrait donc pas varier avec la température, le rapport $r = O/U + Ca \approx 1.50$ lui étant attribué sur la base des observations suivantes:

Elle prend naissance aux dépens de l'oxyde 'Ca₃UO₆' ($r \leq 1.4$) ou de l'oxyde 'CaUO₄' ($r \leq 1.8$), lui-même formé par réaction d'une mole de UO₂ sur une mole de CaO ($r = 1.50$) sous faible P_{O_2} .

Elle disparaît au bénéfice de la solution solide U_{1- δ} Ca _{δ} O_{2- δ} de paramètre 0.5417 nm à 20°C et contenant environ 50% de chaux [1,2,10,12], soit $r \approx 1.50$.

Bien que les calculs effectués ne révèlent pas de variation significative de l'angle β ($89.95 \leq \beta$ degrés ≤ 90.05), la symétrie monoclinique ne fait cependant aucun doute, en raison de la parfaite résolution du doublet (20 $\bar{2}$)–(202) présent entre 37 et 38 degrés 2 θ de Bragg (Tableau 3).

2°/Entre 1450 et 1525°C, on constate la présence de discontinuités dans les variations des paramètres a_m , b_m , c_m et a_c , avec l'obtention d'une valeur minimale pour chacun d'entre eux à 1500°C. Un tel comportement, similaire à celui qui a été observé pour les phases 'Ba₃UO₆' et 'BaUO₄' [16], est révélateur du changement de composition que subit l'oxyde 'CaUO₃' en perdant de la chaux par évaporation à ces températures élevées. Comme les précédentes discontinuités sont associées à l'observation d'un angle β rigoureusement égal à 90 degrés pour $T = 1500$ et 1525°C (superposition des pics (20 $\bar{2}$) et (202)), l'existence d'une transition α -'CaUO₃' monoclinique \rightleftharpoons β -'CaUO₃' orthorhombique ne saurait être niée.

3°/Une déformation de la maille se produisant obligatoirement à la suite d'une trempe, seule la variété α monoclinique de l'uranate se manifeste à 20°C (Tableau 3). Aussi estimons-nous que la symétrie orthorhombique que Lang et al. [2] ont attribuée à leur oxyde Ca(U,Ca)O_x est à mettre sur le compte des imprécisions de mesures ou de calculs. Au demeurant parfaitement réversible, cette déformation est probablement consécutive à une oxydation partielle de la phase examinée. En effet, les recuits de nos échantillons aux températures les moins élevées permettent d'observer.

Une diminution de l'angle β qui s'avère progressive entre 20 et 780°C ($90.3 \geq \beta$ degrés ≥ 90.1) puis brutale entre 780 et 800°C ($\beta \approx 90.0$ degrés).

Une dilatation plus faible entre 20 et 800°C ($\bar{\alpha} = 11 \times 10^{-6}$ K⁻¹) qu'au-dessus de 800°C.

Des observations comparables sont d'ailleurs effectuées sur la phase 'Ca₃UO₆' dont les paramètres cristallins (symbole ∇) se dilatent suivant les courbes (2) sensiblement parallèles aux courbes (1) entre 20 et 1130°C (par exemple: $0.8290 \leq a_c$ (nm) ≤ 0.8405), avant de croître fortement entre 1130 et 1290°C ($0.8405 \leq a$ (nm) ≤ 0.8455)

jusqu'à se confondre aux paramètres de l'oxyde 'CaUO₃' (symboles Δ , \bullet et \circ). Comme en outre un dédoublement des pics de la structure monoclinique n'est jamais observé, on doit conclure que la réduction de la phase 'Ca₃UO₆' s'effectue de manière homogène, avec production simultanée de chaux. Un domaine monophasé de type pérovskite est ainsi mis en évidence, avec pour limites de cette solution solide à 1100°C les composés Ca₃UO_{5,62} ($r \approx 1.41$) et CaUO_{3,00} ($r \approx 1.50$).

3.3. Étude de la solution solide U_{1- δ} Ca _{δ} O_{2- δ}

En consultant la Fig. 3, on pourra tout d'abord constater qu'à 20°C le paramètre cristallin de la phase U_{1- δ} Ca _{δ} O_{2- δ} est susceptible de varier entre 0.5473 et 0.5417 nm. L'accord qui se manifeste ainsi sur la valeur minimale du paramètre entre nos mesures ($a = 0.5417$ nm) et celles de Alberman et al. ($a = 0.5413$ nm [1]), Lang et al. ($a = 0.5418$ nm [2]), ainsi que Voronov et Sofronova ($a = 0.5423$ nm [10]), est d'autant plus troublant que les résultats de ces auteurs [1,2,10] ont été obtenus à des températures et avec des teneurs initiales en chaux considérablement plus élevées que les nôtres. Nul doute que ces divergences expérimentales étaient liées à l'évaporation de la chaux [1], phénomène que nos examens in situ ont permis de mettre aisément en évidence, en même temps qu'ils confirmaient leur incontestable supériorité sur le plan cinétique [31] par rapport aux autres méthodes d'investigations à haute température.

On peut néanmoins estimer, conformément aux conclusions de ces mêmes auteurs [1,2,10], qu'il existe une solution solide continue de type fluorine dont la teneur maximale en chaux devrait atteindre 45% à $\pm 5\%$ près. En réalité, il n'en est rien, les 44 valeurs que nous avons attribuées au paramètre à 20°C (Fig. 3) ne se distribuant pas de manière uniforme entre les 2 valeurs extrêmes ($0.5473 \geq a$ (nm) ≥ 0.5417). De plus, elles concernent des échantillons très hétérogènes dont les examens révèlent la présence tout aussi bien d'une phase fluorine (symboles \circ , \bullet , Δ , ∇ , \blacktriangledown , \blacktriangle , \blacklozenge et \blacksquare) que de deux (symboles \diamond , \square , \bullet et \blacksquare), voire de trois (symbole \times), ces diverses phases coexistant éventuellement avec les oxydes CaO, 'CaUO₄' et 'CaUO₃'.

Les observations effectuées à 20°C sont donc plus discordantes qu'elles n'apparaissent à première vue. Si bien qu'un examen approfondi de nos mesures de paramètre à haute température (Fig. 3) s'avère indispensable pour mieux comprendre le comportement de la solution solide étudiée.

3.3.1. La phase fluorine limite supérieure (côté UO₂)

Grande a été notre surprise de constater qu'il était impossible de provoquer la formation, même transitoire, des phases 'CaUO₄', 'CaUO₃' et U_{1- δ} Ca _{δ} O_{2- δ} par réduction directe des mélanges $1 \text{ UO}_2 + n \text{ CaO}$ (ou CaCO₃) aussi bien sous azote dans le four à graphite que sous

hydrogène dans le four annexe. Seules étaient alors observées les phases 'UO₂' et CaO en raison, selon toute vraisemblance, d'un trop faible P_{O_2} imposé. On peut voir sur la Fig. 3 que les valeurs du paramètre obtenues dans ces conditions (symbole \circ) se placent de manière très satisfaisante sur la droite (1) de dilatation de l'UO_{2,00} (symbole + [32]) tant que la température ne dépasse pas 1100°C. Aude-là, nos valeurs de a_{UO_2} (symboles \circ , Δ , \diamond , \blacklozenge et \bullet) se distribuent pour la plupart au-dessus de la droite (1), l'écart augmentant avec la température et finissant par se confondre, au voisinage de 1600°C, avec celui que manifeste l'oxyde UO_{2-x} (symbole +, courbe(2) [32]). C'est ce qui explique pourquoi le paramètre du matériau trempé à 20°C est d'autant plus grand ($0.5470 \leq a$ (nm) ≤ 0.5473), par rapport à celui de l'oxyde stoechiométrique ($a = 0.5469$ nm), que la température de trempe est plus élevée. Bien que ces écarts soient faibles, nous pensons qu'ils sont significatifs et consécutifs à une accentuation de la sous-stoechiométrie du dioxyde d'uranium en milieu fortement réducteur. On peut interpréter l'augmentation du paramètre en admettant que la chaux présente au sein des échantillons induit la substitution de quelques ions U⁴⁺ ($r_i = 0.100$ nm) par un nombre égal d'ions U³⁺ légèrement plus gros ($r_i = 0.106$ nm [29]), ainsi que la formation simultanée de lacunes d'oxygène réparties au hasard sur les sites normaux du réseau c.f.c. Dans ces conditions, et au vu de nos précédents résultats sur la réduction carbothermique des oxydes UO₂ et ThO₂ [32–34], la composition de la phase limite étudiée ne devrait pas trop s'éloigner de U_{0,98}^{IV}U_{0,02}^{III}O_{1,99} à 1100°C et de U_{0,94}^{IV}U_{0,06}^{III}O_{1,97} à 1600°C.

3.3.2. La phase fluorine intermédiaire

Pour observer la phase U_{1- δ} Ca _{δ} O_{2- δ} se former quel que soit le four utilisé, il est indispensable de procéder par réduction des oxydes 'CaUO₄' et 'CaUO₃'. En atmosphère d'hydrogène (four R.D.), le paramètre obtenu pour cette phase entre 20 et 1000°C (symbole \blacktriangle , courbe (3)) est d'autant plus faible par rapport à celui de l'UO_{2,00} (droite (1)) que la température est plus élevée. La loi de dilatation $a = f(T)$ suivant la courbe (3) est de plus vérifiée par les mesures réalisées dans le four à graphite entre 1000 et 1450°C (symboles \diamond , \times , \bullet , \square , \blacksquare et \blacklozenge), en même temps que la fréquente coexistence des phases U_{1- δ} Ca _{δ} O_{2- δ} et UO_{2-x} (symbole \diamond), voire de trois phases à structure CaF₂ (symbole \times) est constatée lors de recuits prolongés sous vide entre 1000 et 1300°C. Comme en outre, aucune valeur intermédiaire du paramètre ne se manifeste entre la droite (1) et la courbe (3) en dessous de 1300°C, on est conduit à envisager l'existence d'un domaine diphasé entre ces deux oxydes isomorphes. Dans cette hypothèse, et en utilisant les données antérieures relatives aux produits trempés [1,2,10], on peut admettre pour limites supérieures de la solution solide examinée (courbe (3)) les compositions respectives U_{0,95}Ca_{0,05}O_{1,95} à 20°C, U_{0,86}Ca_{0,14}O_{1,86} à 1000°C et U_{0,84}Ca_{0,16}O_{1,84} à 1300°C.

L'existence de la solution solide intermédiaire de type fluorine est pleinement confirmée par l'obtention d'un grand nombre de valeurs du paramètre (symboles \blacktriangle , \times , \diamond , \bullet , \blacksquare et \blacksquare) situées en dessous de la courbe (3) tant à 20°C qu'entre 850 et 1250°C, la droite (4) permettant d'estimer la limite inférieure de cette phase cubique comme étant proche de $U_{0.75}Ca_{0.25}O_{1.75}$ entre 20 et 1250°C. Au-dessus de cette température la teneur en chaux diminue très vite avec l'accroissement de T (courbe (4) en pointillés) pour atteindre la composition $U_{0.95}Ca_{0.05}O_{1.95}$ à 1560°C (symbole \blacklozenge).

A noter la diminution de paramètre entre 0.5510 et 0.5503 nm que nous avons observée se produire dans le four R.D. à 1000°C (symbole \blacktriangle), à la suite d'un simple remplacement du mélange gazeux (90% N_2 + 10% H_2) par de l'azote pur. Cette observation revêt une grande importance: elle montre que la solution solide étudiée se forme de manière réversible et doit par conséquent être considérée comme thermodynamiquement stable, son enrichissement en chaux impliquant un léger accroissement du potentiel d'oxygène.

3.3.3. La phase fluorine limite inférieure (côté 'CaUO₃')

Cette phase dont nous avons admis la composition $U_{0.55}Ca_{0.45}O_{1.55}$ a été formée à deux reprises à 1390°C aux dépens de l'oxyde 'CaUO₃', la disparition de celui-ci ayant soigneusement été évitée, ce qui impliquait une limitation de la durée des chauffages. Son identification, impossible au-dessus de 1390°C, a par contre été effectuée en dessous de cette température, et notamment après trempe à 20°C. Comme le montre la Fig. 3, elle coexiste alors avec l'uranate 'CaUO₃' (symbole \blacksquare) et éventuellement les oxydes UO_{2-x} et CaO (symbole \square). Son paramètre cristallin ($0.5422 \geq a$ (nm) ≥ 0.5417 à 20°C et $a = 0.5510$ nm à 1390°C) se dilate suivant la courbe (5) dont l'écart positif par rapport à la linéarité est manifestement consécutif à une diminution de la teneur en chaux du matériau examiné. Ce changement de composition a d'ailleurs été confirmé à plusieurs reprises par l'accroissement systématique de paramètre qui se produisait sous l'effet d'un probable abaissement du P_{O_2} lors d'un recuit prolongé. Le fait que nous n'ayons jamais observé le composé $U_{0.55}Ca_{0.45}O_{1.55}$ (courbe (5)) en présence de la solution solide intermédiaire (courbe (4)), ni même déterminé la moindre valeur de paramètre entre ces deux courbes, nous incite à penser que ce composé était métastable en dessous de 1390°C.

Précisons que nous sommes dans l'impossibilité de confirmer l'existence de la phase cubique de paramètre $a = 0.53745$ nm à 20°C qu'Alberman et al. [1] ont prétendu avoir obtenue par réaction d'un mélange $1 UO_2 + 3 CaO$ au voisinage de 1800°C, lui attribuant en outre la composition 'CaUO₃' et la structure C type Mn_2O_3 ($a_{c.c.} = 2a_{c.f.c.} = 1.0749$ nm). Or ces résultats n'ont jamais été confirmés ultérieurement [2,5,10,14]. Ils ont même été fortement contestés par Lang et al. [2] dont les travaux ont permis de

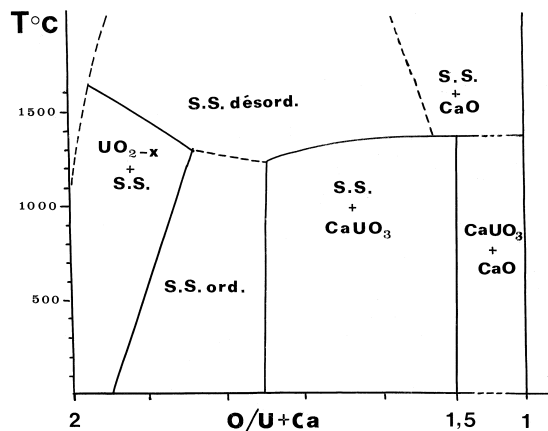


Fig. 4. Diagramme de phases du système pseudo-binaire UO_2 –CaO.

montrer que la phase C de Alberman et al. [1] n'existait probablement pas, en raison d'un certain nombre d'erreurs d'indexation commises par ces auteurs. En tout état de cause, il est troublant de constater que le report de la valeur $a = 0.53745$ nm sur la droite de Vegard $a_{s.s.} = f(\% CaO)$ à 20°C [1,2,10] conduit à une teneur en chaux de $83 \pm 3\%$, beaucoup moins éloignée de la teneur nominale (75% de chaux) que de celle correspondant à la composition 'CaUO₃' (50% de chaux).

3.4. Le diagramme de phases du système pseudo-binaire UO_2 –CaO

Compte tenu de nos résultats expérimentaux et de quelques hypothèses, nous suggérons le diagramme d'équilibre représenté sur la Fig. 4. Il diffère essentiellement des précédents diagrammes qui ont été proposés [1,2,10,12] sur les points suivants:

Le domaine monophasé correspondant à la solution solide $U_{1-\delta}Ca_{\delta}O_{2-\delta}$ de structure fluorine présente deux zones distinctes par leur expansion très variable en fonction de la température.

(a) Entre 20 et 1250°C, ce domaine est encadré par les deux domaines diphasés ($U_{1-\delta}Ca_{\delta}O_{2-\delta} + UO_{2-x}$) et ($U_{1-\delta}Ca_{\delta}O_{2-\delta} + CaUO_3$), sa limite gauche correspondant à un accroissement de la teneur en chaux avec T ($1.95 \geq O/U + Ca \geq 1.84$), alors que la limite droite est verticale ($O/U + Ca \approx 1.75$).

(b) Au-dessus de 1250°C, la solubilité de la chaux dans le dioxyde d'uranium diminue notablement sur le côté gauche ($O/U + Ca \approx 1.95$ à 1560°C), tandis qu'elle augmente très vite à droite pour atteindre la composition limite $U_{0.55}Ca_{0.45}O_{1.55}$ dès 1390°C. Cette dernière température se montre ainsi considérablement plus faible que celles ($T \approx 1950^\circ C$) précédemment indiquées [1,2,10,12] pour une composition limite voisine ($1.40 \leq O/U + Ca \leq 1.50$).

(c) La phase $U_{1-\delta}Ca_{\delta}O_{2-\delta}$ est probablement le siège d'une réaction ordre-désordre au voisinage de 1250°C, ainsi qu'il s'en produit dans les oxydes isomorphes à base de zirconium ou de hafnium alliés à la chaux [18]. Aucune preuve de l'existence d'états ordonnés au sein de ce matériau n'a toutefois pu être apportée par nos diffractogrammes tant à chaud qu'après trempe à 20°C.

Pour une teneur en chaux de 50% (rapport O/U + Ca = 1.50) la phase 'CaUO₃' de structure pérovskite se montre stable entre 20 et 1390°C, température pour laquelle se produit la transformation péritectique:



De part et d'autre de la température de 1390°C, la chaux coexiste soit avec l'uranate 'CaUO₃', soit avec la phase $U_{1-\delta}Ca_{\delta}O_{2-\delta}$ dont la vaporisation excessive rend illusoire toute détermination de composition.

4. Conclusion

La présente étude nous a permis de mettre en évidence la nouvelle phase 'CaUO₃' qui présente une transition polymorphique (α -monoclinique, β -orthorhombique) à 1500°C.

Cette phase, ainsi que les uranates 'Ca₃UO₆' monoclinique, 'CaUO₄' rhomboédrique et $U_{1-\delta}Ca_{\delta}O_{2-\delta}$ c.f.c., ont fait l'objet d'une détermination de leurs paramètres cristallins, et partant, d'une évaluation de leurs compositions dans l'intervalle de température compris entre 20 et 1620°C. Soulignons notamment la convergence des trois structures étudiées vers la composition 'CaUO₃' au voisinage de 1400°C.

Compte tenu de ces évaluations, nous attribuons au système pseudo-binaire UO₂-CaO un diagramme de phases très différent de ceux qui ont été précédemment proposés [1,2,10,12].

Par contre, ce diagramme s'apparente à ceux des systèmes ZrO₂-CaO et HfO₂-CaO, avec notamment l'obtention du composé défini CaMO₃ et de la solution solide $M_{1-\delta}Ca_{\delta}O_{2-\delta}$ dont la teneur maximale en chaux est comprise entre 20 et 25% [18].

Peut-être plus troublante encore est sa ressemblance avec le diagramme du système pseudo-binaire UO₂- α U₂N₃ [31]. L'existence d'une transformation monotectique se produisant à 1130°C pour la composition $UO_{1.0}N_{0.8}\square_{0.2}$ [31] montre toutefois que, pour un taux de lacunes anioniques constant, la structure fluorine est moins stabilisée par l'azote qu'elle ne l'est par le calcium, l'oxyde mixte $U_{0.8}Ca_{0.2}O_{1.8}\square_{0.2}$ se manifestant à 20°C. Il est probable que la différence de stabilité entre ces deux composés soit en relation avec la différence de leurs paramètres cristallins ($a_1 = 0.5461$ nm [31] et $a_2 = 0.5515$ nm à 1130°C, soit $\Delta a/a \approx 1\%$ en faveur de l'oxyde). La substitution d'azote à l'oxygène implique en effet un accroissement du degré

d'oxydation de l'uranium, avec la possible formation de lacunes anioniques partiellement ionisées, comme il en existe dans les composés isomorphes $ZrO_{1.80}N_{0.10}\square_{0.10}$ [35] et $HfO_{1.80}N_{0.10}\square_{0.10}$ [36].

Bibliographie

- [1] K.B. Alberman, R.C. Blakey, J.S. Anderson, J. Chem. Soc. (1951) 1352.
- [2] S.M. Lang, F.P. Knudsen, C.L. Fillmore, R.S. Roth, Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ. 568 (1956).
- [3] W. Trzebiatowski, A. Jablonski, Nukleonika 10 (1960) 587.
- [4] C. Brisi, Ric. Sci. 12 (1960) 2376.
- [5] J.C. Bobo, Rev. Chim. Minér. 1-1 (1964) 3.
- [6] H.M. Rietveld, Acta Crystallogr. 20 (1966) 508.
- [7] E.H.P. Cordfunke, B.O. Loopstra, J. Inorg. Nucl. Chem. 29 (1967) 51.
- [8] C. Brisi, M. Montorsi Appendino, Ann. Chim. Rome 59 (1969) 400.
- [9] J.P. Charvillat, G. Baud, J.P. Besse, Mater. Res. Bull. 5 (1970) 933.
- [10] N.M. Voronov, R.M. Sofronova, in: O.S. Ivanov (Ed.), Physical Chemistry of Alloys and Refractory Compounds of Thorium and Uranium, Israel Program for Scientific Translation, Jerusalem, 1972, p. 204.
- [11] T. Nakamura, Chem. Lett. (Chem. Soc. Jpn.) (1974) 429.
- [12] C. Keller, Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System-NrSS, U Erg-Bd Teil C 3 (1975) 55.
- [13] S.A. Barrett, A.J. Jacobson, B.C. Toffield, B.E.F. Fender, Acta Crystallogr. B 38 (1982) 2775.
- [14] J. Holc, D. Kolar, J. Solid State Chem. 47 (1983) 98.
- [15] J. Holc, L. Golic, J. Solid State Chem. 48 (1983) 396.
- [16] B. Touzelin, A. Pialoux, J. Nucl. Mater. 217 (1994) 233.
- [17] A. Pialoux, B. Touzelin, C.R. Acad. Sci. (Paris) 323 (IIB) (1996) 687.
- [18] R. Collongues, La Non-Stoichiométrie, Masson, Paris, 1971.
- [19] W.H. Zachariassen, Acta Crystallogr. 1 (1948) 281.
- [20] I. Sawyer, J. Inorg. Nucl. Chem. 25 (1963) 899.
- [21] H. Tagawa, T. Fujino, T. Yamashita, J. Inorg. Nucl. Chem. 41 (1979) 1729.
- [22] J.S. Anderson, C.G. Barraclough, Trans. Faraday Soc. 59 (1962) 1572.
- [23] B.O. Loopstra, H.M. Rietveld, Acta Crystallogr. B 25 (1969) 787.
- [24] K. Takahashi, T. Fujino, L.R. Morss, J. Solid State Chem. 105 (1993) 234.
- [25] A. Kotlar, P. Gerdanian, M. Dodé, J. Chim. Phys. 64 (7-8) (1967) 1135.
- [26] A. Prodan, F.W. Boswell, Acta Crystallogr. B 42 (1986) 141.
- [27] N.M. Voronov, R.M. Sofronova, in: O.S. Ivanov (Ed.), Physical Chemistry of Alloys and Refractory Compounds of Thorium and Uranium, Israel Program for Scientific Translation, Jerusalem, 1972, p. 215.
- [28] Fiches ASTM: n° 22-153 (Calcium titanium oxide), n° 35-790 (Calcium zirconium oxide), n° 36-1473 (Calcium hafnium oxide).
- [29] F.D. Bloss, Crystallography and Crystal Chemistry, An Introduction, Holt, Rinehart and Winston, New York, 1971.
- [30] N.M. Voronov, R.M. Sofronova, in: O.S. Ivanov (Ed.), Phys-

ical Chemistry of Alloys and Refractory Compounds of Thorium and Uranium, Israel Program for Scientific Translation, Jerusalem, 1972, p. 222.

- [31] A. Pialoux, *Bull. Soc. Chim. Fr. Part I* 11–12 (1982) 420.
- [32] A. Pialoux, M. Dodé, *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract.* 8 (1971) 155.
- [33] A. Pialoux, M. Dodé, *J. Nucl. Mater.* 56 (1975) 221.
- [34] A. Pialoux, J. Zaug, *J. Nucl. Mater.* 61 (1976) 131.
- [35] A. Pialoux, M. Achour, *J. Less-Common Met.* 169 (1991) 317.
- [36] A. Pialoux, *J. Nucl. Mater.* 200 (1993) 1.