

FR 880 2412

CEA-R-5438

CEA-R-6438
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

B.12

**PURIFICATION DE L'HYDROGENE
SOUS FORME LIBRE OU COMBINÉE
DANS UN MELANGE GAZEUX PAR
REACTIONS CHIMIQUES AVEC L'URANIUM**

par

Marylise CARON CHARLES

**INSTITUT DE RECHERCHE TECHNOLOGIQUE
ET DE DEVELOPPEMENT INDUSTRIEL**

**DIVISION D'ETUDES DE SEPARATION ISOTOPIQUE
ET DE CHIMIE PHYSIQUE**

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay

Rapport CEA-R-5438

PLAN DE CLASSIFICATION DES RAPPORTS ET BIBLIOGRAPHIES CEA

(Classification du système international de documentation nucléaire SIDON/INIS)

A 11	Physique théorique	C 30	Utilisation des traceurs dans les sciences de la vie
A 12	Physique atomique et moléculaire	C 40	Sciences de la vie : autres études
A 13	Physique de l'état condensé	C 50	Radioprotection et environnement
A 14	Physique des plasmas et réactions thermonucléaires	D 10	Isotopes et sources de rayonnements
A 15	Astrophysique, cosmologie et rayonnements cosmiques	D 20	Applications des isotopes et des rayonnements
A 16	Conversion directe d'énergie	E 11	Thermodynamique et mécanique des fluides
A 17	Physique des basses températures	E 12	Cryogénie
A 20	Physique des hautes énergies	E 13	Installations pilotes et laboratoires
A 30	Physique neutronique et physique nucléaire	E 14	Explosions nucléaires
B 11	Analyse chimique et isotopique	E 15	Installations pour manipulation de matériaux radioactifs
B 12	Chimie minérale, chimie organique et physico-chimie	E 16	Accélérateurs
B 13	Radiochimie et chimie nucléaire	E 17	Essais des matériaux
B 14	Chimie sous rayonnement	E 20	Réacteurs nucléaires (en général)
B 15	Corrosion	E 30	Réacteurs nucléaires (types)
B 16	Traitement du combustible	E 40	Instrumentation
B 21	Métaux et alliages (production et fabrication)	E 50	Effluents et déchets radioactifs
B 22	Métaux et alliages (structure et propriétés physiques)	F 10	Economie
B 23	Céramiques et cermets	F 20	Législation nucléaire
B 24	Matières plastiques et autres matériaux	F 30	Documentation nucléaire
B 25	Effets des rayonnements sur les propriétés physiques des matériaux	F 40	Sauvegarde et contrôle
B 30	Sciences de la terre	F 50	Méthodes mathématiques et codes de calcul
C 10	Action de l'irradiation externe en biologie	F 60	Divers
C 20	Action des radioisotopes et leur cinétique		

Rapport CEA-R-5438

Cote-matière de ce rapport : B.12

DESCRIPTION-MATIERE (mots clefs extraits du thesaurus SIDON/INIS)

<i>en français</i>	<i>en anglais</i>
HYDROGENE	HYDROGEN
PURIFICATION	PURIFICATION
RECUPERATION DU TRITIUM	TRITIUM RECOVERY
HYDRURES	HYDRIDES
CRAQUAGE	CRACKING
CINETIQUE DES REACTIONS CHIMIQUES	CHEMICAL REACTION KINETICS
HAUTES TEMPERATURES	HIGH TEMPERATURE
INFLUENCE DE LA PRESSION	PRESSURE DEPENDENCE
URANIUM	URANIUM
OXYDATION	OXIDATION
NITRURATION	NITRIDATION
HYDRURATION	HYDRIDATION

RAPPORT CEA-R-5438 - Marylise CARON CHARLES

"PURIFICATION DE L'HYDROGENE SOUS FORME LIBRE OU COMBINEE DANS UN MELANGE GAZEUX, PAR REACTIONS CHIMIQUES AVEC L'URANIUM".

Sommaire - Dans le cadre du programme européen de la fusion thermonucléaire contrôlée, nous étudions les conditions de purification de l'hydrogène (tritium) inclus dans un mélange gazeux de H_2 , N_2 , NH_3 , CH_4 , O_2 . Le procédé qui nous intéresse consiste à décomposer les différentes molécules hydrogénées sans retenir l'hydrogène, et éliminer les impuretés par réactions chimiques avec l'uranium.

L'étude thermodynamique des réactions chimiques des constituants gazeux avec l'uranium prévoit que la gamme de température $950 K < T < 1200 K$ convient : la décomposition de l'hydrogène est totale pour une pression d'hydrogène inférieure à une dizaine d'atmosphères ; inversement, les réactions de formation des oxydes, nitrures et carbures d'uranium sont totales. Par ailleurs, dans ce domaine de températures on obtient des produits stables à l'hydrogène, et l'utilisation du matériau est optimale ; dans ces conditions, il est en effet possible d'éviter la formation de couches compactes susceptibles de protéger l'uranium et d'inhiber les réactions chimiques.

Les expériences sont réalisées à partir d'uranium massif chauffé à 973 K dans un réacteur fermé. Elles montrent qu'un tel procédé peut convenir à nos objectifs, mais elles soulignent l'importance des interactions entre les systèmes gazeux et solides, sur les vitesses de réactions.

/...

RAPPORT CEA-R5438 - Marylise CARON CHARLES

"PURIFICATION OF HYDROGEN UNDER A FREE OR COMBINED FORM IN A GASEOUS MIXTURE, BY CHEMICAL REACTIONS WITH URANIUM".

Summary - Within the framework of the european fusion program, we are dealing with the purification of hydrogen (tritium) under a free or combined form, from a H_2 , N_2 , NH_3 , CH_4 , O_2 , gaseous mixture. The process considered consists in cracking the hydrogenated molecules and absorbing the impurities by chemical reactions with uranium, without holding back hydrogen.

Thermodynamical investigations on the chemical reactions occurring between the gaseous components and uranium let us predict the suitable temperature range : $950 K < T < 1200 K$. Under these conditions hydrides is indeed fully decomposed for hydrogen partial pressures lower than ten atmospheres while uranium oxides, nitrides and carbides formation reactions are promoted. In this temperature range, solid products are more over stable under hydrogenated atmosphere and material consumption is optimized : the formation of a compact shell likely to protect uranium material and to inhibit chemical reactions will be avoid.

The experiments are carried out with massive uranium heated at 973 K and set in a closed reactor. They confirm that such a process may satisfy our goals, but they point out the importance of interactions occurring between the gaseous and solids systems and interfere with the conversion rates.

... ..

La pression des gaz décroît en fonction du temps selon deux phases successives : la première est régie par une loi de cinétique chimique, puis après un court régime de transition, apparaît la deuxième phase au cours de laquelle la diffusion des gaz dans les produits solides devient l'étape limitante de la réaction et la ralentit.

La comparaison des résultats relatifs aux gaz purs et aux mêmes gaz en mélange, établit que les solides formés sont différents. Les exemples les plus probants sont ceux des réactions de l'azote et du méthane : avec les gaz purs on obtient des couches rapidement compactes qui font décroître les vitesses apparentes des réactions ; en mélange, on observe une augmentation de la vitesse des régimes de cinétique courante, et l'apparition des régimes diffusifs est retardée. La compacité des produits solides dépend donc de leurs conditions de formation, et l'influence de l'état de la surface réactionnelle sur la vitesse et la durée du régime chimique est mise en évidence.

1988

162 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France.

Gaseous pressure decreases with time according to two successive phases : the first one is governed by a surface kinetic law, while after a short transition time, gas diffusion in the solid products arises and becomes the limiting step of the reactions.

The comparison between the experimental results obtained with pure gases and mixtures, proves that solid products have different structures. An illustrative example is given by nitrogen and methane reactions with uranium : the solid layers are compactly formed with each pure gas and they slow down the chemical kinetic rates ; on the contrary the chemical kinetic rates of the mixed gases reactions are clearly increased and the diffusional rates are postponed. Then, the compacity of the solid products merely depends on the operating conditions and the influence of the reactional surface state on the chemical kinetic rates is here pointed out.

1988

162 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France.

T H E S E

PRESENTEE POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR
DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

Spécialité : Génie Chimique

par

Marylise CARON CHARLES

**PURIFICATION DE L'HYDROGENE
SOUR FORME LIBRE OU COMBINEE DANS UN MELANGE GAZEUX
PAR REACTIONS CHIMIQUES AVEC L'URANIUM**

Soutenu le 31 octobre 1987 devant le jury composé de :

MM. BUGAREL	Président
AGOSTINI	
BASTICK	Membres
GILOT	
LEGER	

- Rapport CEA-R-5438 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
Institut de Recherche Technologique et de Développement Industriel
Division d'Etudes de Séparation Isotopique et de Chimie Physique
Département de Développement et de Technologie des Procédés
Section d'Etudes et d'Evaluation des Procédés

PURIFICATION DE L'HYDROGENE
SOUS FORME LIBRE OU COMBINEE DANS UN MELANGE GAZEUX
PAR REACTIONS CHIMIQUES AVEC L'URANIUM

par

Marylise CARON CHARLES

- Mars 1988 -

Ce travail a été effectué dans le Département du Développement Technologique des Procédés, au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay. La Communauté Economique Européenne lui a apporté une contribution financière.

Je remercie Monsieur Agostini, chef de section au DDTP, pour les facilités matérielles et l'environnement scientifique qu'il m'a procurés, et la confiance qu'il m'a accordée.

Je remercie Monsieur Léger, ingénieur au CEA, chargé de missions auprès de la CEE, de l'intérêt qu'il a porté à cette étude.

Que Monsieur le Professeur Bugarel, de l'Ecole Nationale Supérieure de l'Institut du Génie Chimique de Toulouse, directeur de cette thèse, ainsi que Monsieur le Professeur Gilot, trouvent ici l'expression de ma plus profonde gratitude. L'aopui permanent et les précieux conseils qu'ils m'ont toujours prodigués avec une grande gentillesse, ont largement facilité ma tâche.

Je remercie Monsieur le Professeur Bastick, de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, de s'être intéressé à mon travail, et d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Monsieur Guiheux, ingénieur au CEA, aidé de son équipe, a consacré une grande partie de son temps à la réalisation des installations expérimentales. Je l'en remercie vivement et ne saurai oublier toutes les connaissances qu'il a bien voulu me transmettre, avec gentillesse et patience.

Monsieur Marcel, ingénieur au CEA, s'est toujours montré disponible. Ses remarques précieuses et ses nombreuses indications m'ont été très utiles à la conduite de cette étude ; je lui en suis très reconnaissante.

Enfin, je ne saurai oublier les ingénieurs et techniciens de la section d'Evaluation Economique des Procédés du CEN Saclay, qui ont su créer un climat amical, et auxquels j'exprime toute ma sympathie.

NOTATIONS ET SYMBOLES

a	: constante propre au système expérimental
b	: constante propre au système expérimental
c	: concentration du gaz extérieur (mole/m ³)
c _i	: concentration du gaz à l'interface réactionnelle
C _p	: capacité calorifique (joule)
C	: facteur préexponentiel (loi d'ARRHENIUS)
d	: diamètre (m)
D	: coefficient de diffusion (m ² /s)
D _K	: diffusivité de Knudsen (m ² /s)
D _{AB}	: diffusivité moléculaire (m ² /s)
e	: épaisseur (m)
E	: énergie d'activation (Joule)
ΔG ⁰	: variation d'énergie libre à l'état standard (Joule/mole)
ΔH ⁰	: variation d'enthalpie libre à l'état standard (Joule/mole)
k, k ₀	: constante de cinétique chimique
k _d	: constante de transfert de matière externe (m/s)
J	: flux de matière (mole/s.m ²)
K _p	: constante d'équilibre thermodynamique
l	: largeur (m)
l	: libre parcours moyen (m)
L	: longueur (m)
m	: facteur exponentiel
n, n ₀	: ordre par rapport au réactif gazeux
N _D	: flux molaire diffusif (mole/m ² .s)
N _R	: flux molaire réactionnel (mole/m ² .s)
P	: pression (Pa)
Q	: débit volumique (m ³ /s)
R	: constante des gaz parfaits (J/K)
s ₀	: solubilité
ΔS	: entropie à P=1 atm (Joule)
S ₀	: mesure géométrique de la surface initiale (m ²)
t, t _d , t	: temps (s)
T	: température (K)
u	: vitesse en fût vide (m/s)
V, V ₀	: vitesse réactionnelle (Pa/s)
x	: épaisseur de la couche de produit (m)
X	: titre molaire à l'équilibre thermodynamique
X	: taux de conversion du réactif gazeux

SYMBOLES

- α : recouvrement de la surface réactionnelle (g/cm^2)
 a : diffusivité thermique de l'uranium (m^2/s)
 δ : diamètre des pores (m)
 ϵ_p : porosité
 μ : viscosité dynamique ($\text{kg}/\text{m}\cdot\text{s}$)
 ρ : masse volumique (kg/m^3)
 σ : diamètre moyen de collision (m)
 σ : conductivité électrique ($\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$)
 τ : constante de temps (s)
 τ_p : tortuosité
 ϕ : rapport du volume du produit solide à celui de l'uranium
 Ω_D : intégrale de collision

S O M M A I R E

	Page
INTRODUCTION : PRESENTATION DU PROGRAMME DE FUSION THERMONUCLEAIRE CONTROLEE	1
CHAPITRE 1 : DEFINITION DES CONDITIONS OPERATOIRES DU PROCEDE DE PURIFICATION DE L'HYDROGENE PAR REACTIONS CHIMIQUES AVEC L'URANIUM	9
1. ETUDE THERMODYNAMIQUE DES REACTIONS CHIMIQUES	9
2. EVOLUTION DE LA NATURE DES PRODUITS SOLIDES AVEC LA TEMPERATURE	20
3. ETUDE EXPERIMENTALE PRELIMINAIRE	21
CHAPITRE 2 : ETUDE DES REACTIONS HETEROGENES GAZ/SOLIDE	27
1. ETUDE DU FRONT REACTIONNEL	27
2. PROCESSUS ELEMENTAIRES D'UNE REACTION GAZ/SOLIDE	28
3. DEFINITION DES LOIS DE VITESSE REACTIONNELLE A PRESSION VARIABLE	30
4. COMPARAISON DES LOIS DE VITESSE REACTIONNELLE	41
5. CONCLUSION	42
CHAPITRE 3 : DESCRIPTION DE L'ETUDE EXPERIMENTALE	45
1. SYSTEME GAZEUX	45
2. SYSTEME SOLIDE	46
3. DESCRIPTION DE L'EXPERIENCE ET DE LA METHODE DE MESURE	48
CHAPITRE 4 : REACTIONS D'OXYDATION DE L'URANIUM	58
1. ETUDE DES OXYDES D'URANIUM	58
2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES REACTIONS D'OXYDATION DE L'URANIUM	62

3. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA REACTION D'OXYDATION DE L'URANIUM PAR O_2 SEC, DANS LE DOMAINE $670^\circ C < T < 770^\circ C$	67
CHAPITRE 5 : REACTIONS CHIMIQUES DE L'AZOTE ET DE L'AMMONIAC AVEC L'URANIUM	84
1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES NITRURES D'URANIUM ET DE LEURS REACTIONS DE FORMATION	84
2. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA REACTION CHIMIQUE DE L'AZOTE AVEC L'URANIUM A $700^\circ C$	88
3. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA REACTION CHIMIQUE DE L'AMMONIAC AVEC L'URANIUM A $700^\circ C$	99
4. COMPARAISON DES DEUX REACTIONS DE NITRURATION DE L'URANIUM, PAR N_2 ET PAR NH_3 , A $700^\circ C$	110
CHAPITRE 6 : REACTION CHIMIQUE DU METHANE AVEC L'URANIUM	116
1. ETUDE DES CARBURES D'URANIUM	116
2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA REACTION URANIUM-METHANE	117
3. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA REACTION DU METHANE AVEC L'URANIUM A $700^\circ C$	119
CHAPITRE 7 : REACTIONS CHIMIQUES DE MELANGES GAZEUX AVEC L'URANIUM A $700^\circ C$	134
1. DEROULEMENT DES REACTIONS	134
2. ETUDE DU REGIME CHIMIQUE DES REACTIONS DES MELANGES GAZEUX A $700^\circ C$	139
3. ETUDE DU REGIME DIFFUSIONNEL DES REACTIONS DES MELANGES GAZEUX A $700^\circ C$	147
4. STABILITE DES PRODUITS SOLIDES SOUS HYDROGENE	147
5. CONCLUSION	150
CONCLUSION : ESTIMATION DE LA MASSE D'URANIUM NECESSAIRE A LA PURIFICATION DE L'HYDROGENE SOUS FORME LIBRE OU COMBINEE DANS LES EFFLUENTS GAZEUX ISSUS DU TORE	152

INTRODUCTION

CHAPITRE 1

CHAPITRE 2

CHAPITRE 3

CHAPITRE 4

CHAPITRE 5

CHAPITRE 6

CHAPITRE 7

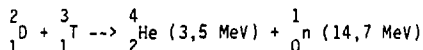
CONCLUSION

INTRODUCTION

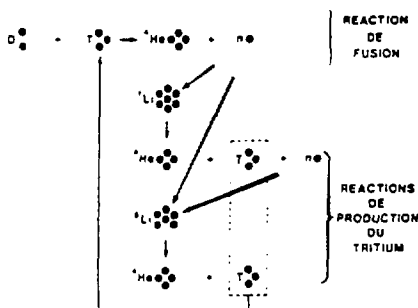
PRESENTATION DU PROGRAMME DE FUSION THERMONUCLEAIRE CONTROLÉE

Notre étude s'inscrit dans le cadre du programme européen de la fusion thermonucléaire, dont la finalité est la production contrôlée d'énergie.

La seule réaction nucléaire exothermique envisagée pour une première génération de réacteur de fusion, est celle de la fusion des deux éléments légers Deutérium et Tritium selon :



Elle présente l'avantage d'utiliser le deutérium dont les ressources sont pratiquement inépuisables (on l'extrait des océans à raison de 33 g/m³). Par contre, le tritium est un émetteur β radioactif (60000 Curie/mole) et il n'existe pratiquement pas à l'état naturel en raison de sa période de désintégration, 12,5 ans. Une solution consiste à produire cet élément directement à partir de la couverture du réacteur, en la revêtant de lithium. Aussi, les réactions de fusion et de production de tritium sont générées simultanément [0.1].



La mise en oeuvre de la réaction de fusion implique le chauffage du mélange D-T jusqu'à des températures très élevées, de l'ordre de 100 millions de degrés et plus. Il s'agit alors de confiner le plasma pendant un temps suffisant pour que le bilan énergétique soit positif ; c'est-à-dire que la puissance provenant du plasma soit supérieure à l'ensemble des pertes thermiques (conduction, rayonnement...).

On conçoit la diversité et la difficulté des problèmes technologiques liés à la conception d'un tel système. A partir des années 1950, des recherches se sont développées sur la fusion par confinement magnétique (TOKAMAK). La configuration magnétique est obtenue en faisant circuler un courant électrique dans un tore de plasma, contenu dans une chambre à vide ; et en disposant autour de cette chambre des bobinages, on crée une induction magnétique colinéaire au courant dans le plasma [0.2]. Un avantage du Tokamak est que le courant toroidal nécessaire au confinement du plasma, permet également son chauffage par effet Joule. La figure 1 illustre le Joint Européen Torus, basé sur le principe du Tokamak.

JM

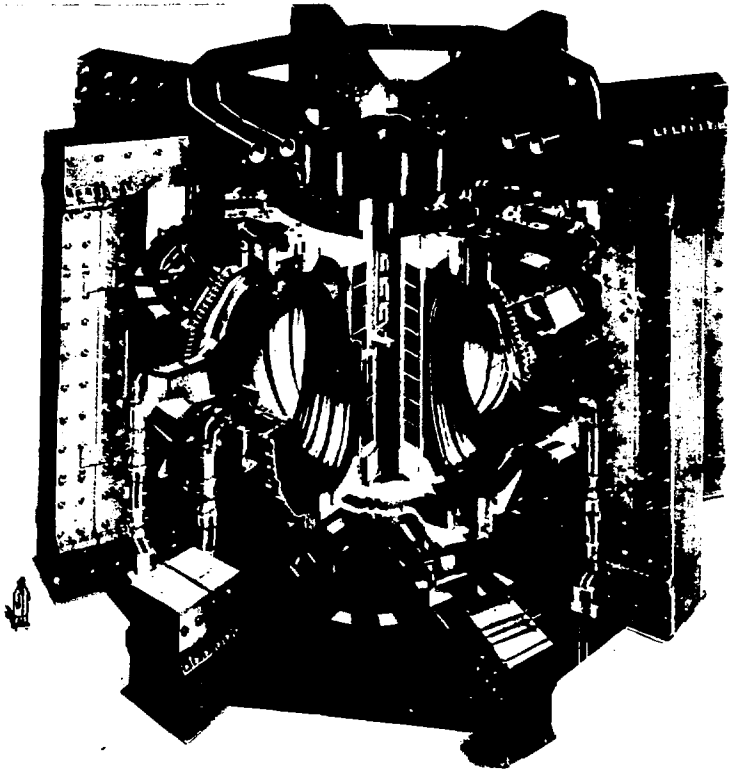


Figure 1 : Coupe du Tokamak du JET [0.2]

Pour l'instant, l'objectif principal de ces machines est d'obtenir et d'étudier un plasma ayant des paramètres approchant ceux requis dans un réacteur thermonucléaire. L'un des problèmes est celui des impuretés qui augmentent les pertes thermiques (par rayonnement) et d'énergie. La purification du combustible s'avère nécessaire, dès que l'ensemble des molécules ou atomes étrangers au mélange isotopique D-T atteint une concentration molaire supérieure ou égale à 5 ou 6 %.

Parmi les produits à rejeter ${}^4_2\text{He}$ représente les cendres de la réaction de fusion. Les autres impuretés peuvent provenir d'un dégazage incomplet de la chambre de combustion, mais elles résultent surtout de l'érosion de la première paroi suite au bombardement des particules aux bords du plasma. On envisage la production d'oxygène, d'azote, de gaz carbonique, d'oxyde de carbone, et d'eau tritiée ou deutérée. Une fraction de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique pourrait se convertir en méthane ou autres hydrocarbures par radiolyse, comme par exemple CD_2T_2 . Dans certains cas, de fortes quantités de méthane ou même d'hydrocarbures supérieurs pourraient se trouver présentes dans le gaz extrait du tore. Une telle situation pourrait se produire par exemple, si on introduisait de grandes quantités de graphite ou de carbures à l'intérieur de la chambre à plasma. Un cas analogue peut se rencontrer avec de l'ammoniac.

Il y a donc une incertitude totale quant à la teneur de ces impuretés. Par contre, les expériences sur les Tokamaks actuels fonctionnant à l'hydrogène normal, concluent que leur proportion globale ne doit pas dépasser 1 % molaire. D'après les données du projet INTOR phase II (International Tokamak Reactor), le mélange gazeux pompé et qu'il convient de traiter a la composition approximative suivante :

		Moles/h		% molaire		l/h (TPN)	
A récupérer pour réinjection	Tritium	10,2	22	43,8	94,4	228,5	492,8
	Deutérium	11,8		50,6		264,3	
A rejeter après récupération du T combiné	⁴ He	1,1	1,3	4,7	5,6	24,6	29,1
	impuretés	0,2		0,9		4,5	
Total		23,3		100		521,9	

Table 1 : Composition approximative du mélange gazeux issu du tore

La purification s'effectue en deux temps : la première action traite un mélange très riche en isotope D-T (94,4 % molaire) qu'il s'agit de purifier rapidement et de renvoyer dans le circuit du combustible (action T_1) ; la seconde se préoccupe du traitement des impuretés (action T_2) (Fig. 2). C'est précisément dans le cadre de cette seconde action que se situe notre étude.

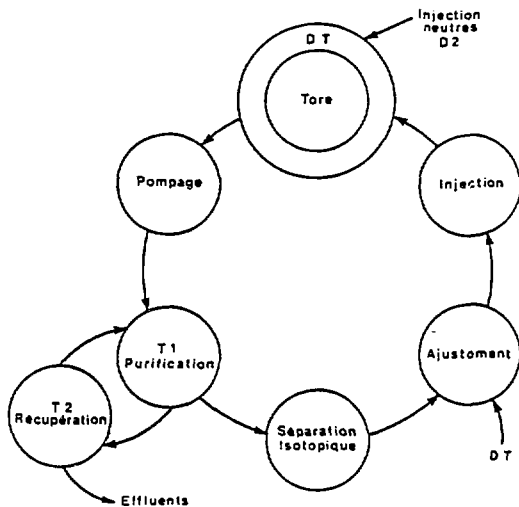


Figure 2 : Cycle de purification du combustible

TRAITEMENT DES IMPURETES GAZEUSES

Cette action a deux vocations impératives qui consistent d'une part à récupérer le tritium sous forme libre ou combinée pour le recycler dans le circuit du combustible, et d'autre part, à fournir des effluents gazeux convenablement détritiiés pour ne pas nuire à l'environnement après rejet.

Les données du projet INTOR (table 1) estiment la composition des effluents à traiter à :

	Moles/h	% molaire	l/h (TPN)
Hélium	1,1	83,8	24,6
Impuretés	0,2	15,2	4,5
Mélange isotopique D-T	0,013	1	0,3
Total	1,313	100	29,4

Table 2 : Composition du mélange gazeux à traiter

En évaluant la proportion de D-T contenu dans les impuretés à $\frac{1}{3}$, on obtient 0,08 mole/h de D-T soit 0,04 mole/h de T, qui correspond à une radioactivité de 60000 Curies/jour (1 mole de T/jour). Le rejet admissible étant de 60 Curies/jour, le rendement de l'opération doit être de 99,9 %. Cette valeur est très élevée mais le volume gazeux à traiter quotidiennement est faible, environ 700 litres (TPN) (Table 2). Aussi, l'utilisation de procédés semi-continus avec recyclage pourrait convenir.

Le procédé que nous étudierons a pour principe de faire réagir les combinaisons hydrogénées telles que H_2O , CH_4 , NH_3 sur un matériau réducteur porté à une température convenable, de sorte que les atomes O, C, N soient piégés irréversiblement et que les isotopes de l'hydrogène soient libérés. La réactivité chimique de l'uranium nous suggère l'emploi de ce matériau. En effet, en ajustant les conditions opératoires de température et de pression, il est possible de former des oxydes, nitrures et carbures d'uranium sans retenir l'hydrogène. Après cette première opération de purification, le mélange gazeux n'est alors constitué que d'isotopes de l'hydrogène et d'hélium. L'hélium n'ayant pas d'affinité chimique avec le métal, la séparation du mélange H_2-H_e consistera successivement à former un hydrure d'uranium, pomper l'hélium, et finalement dissocier l'hydrure en augmentant la température réactionnelle (Fig.3).

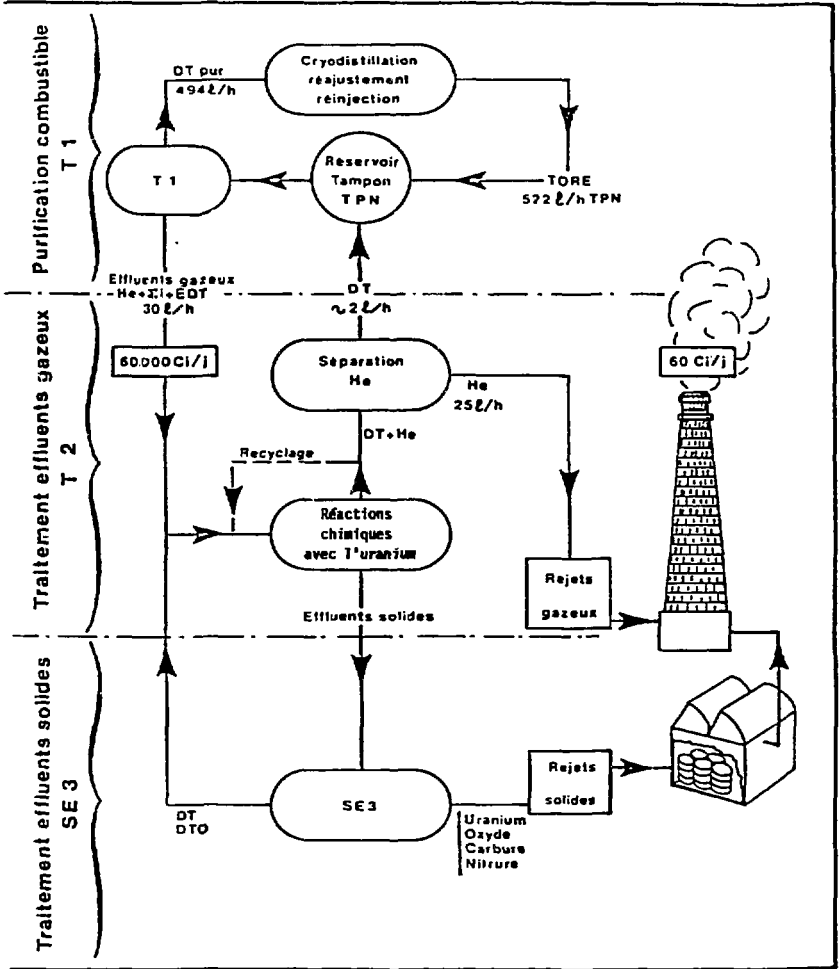


Figure 3 : Procédé de purification des effluents gazeux par réactions chimiques avec l'uranium

REFERENCE.. BIBLIOGRAPHIQUES

0.1 - G. CASINI, RGN, 6, 1980, 535-551

0.2 - J. TACHON, RGN, 6, 1980, 506-534

CHAPITRE I

DEFINITION DES CONDITIONS OPERATOIRES DU PROCEDE DE PURIFICATION DE L'HYDROGENE PAR REACTIONS CHIMIQUES AVEC L'URANIUM

L'hydrogène présent sous forme libre ou combinée dans un mélange gazeux de H_2 , N_2 , O_2 , NH_3 , CH_4 doit être purifié. La réactivité chimique bien connue de l'uranium nous suggère l'emploi de ce matériau pour craquer les molécules hydrogénées et absorber les impuretés sans retenir l'hydrogène. L'étude du système uranium-mélange gazeux nous conduit à envisager toutes les réactions chimiques possibles, relatives à la formation des trois solides : oxyde, carbure et nitruure d'uranium et dans les conditions où l'hydrure se dissocie. Les produits doivent être stables, en particulier dans un milieu fortement hydrogéné, notre objectif étant d'atteindre un degré maximal de pureté de l'hydrogène.

Une étude thermodynamique permettra, dans un premier temps, de définir les conditions opératoires de température et pression qui conviennent. Nos calculs ont été effectués à partir des valeurs ΔH°_F (298 K) et S°_F (298 K), données dans la littérature pour chacun des produits, et qui nous semblaient les meilleures.

1 - ETUDE THERMODYNAMIQUE DES REACTIONS CHIMIQUES

1.1 - Système uranium-hydrogène

Dès 473 K on obtient l'hydrure UH_3 (β) respectivement UD_3 (β) et UT_3 (β), suite à la réaction parfaitement réversible de l'hydrogène (respectivement deutérium et tritium) avec l'uranium : $U + \frac{3}{2} H_2 = UH_3$.
Des expériences ayant montré que les pressions d'équilibre de formation étaient légèrement supérieures aux pressions de dissociation [1.1], les calculs de la table 1 ont été établis relativement à la formation de l'hydrure. Ils démontrent qu'à 700 K, la réaction n'est possible qu'aux pressions d'hydrogène (respectivement deutérium et tritium) supérieures à $1,31 \cdot 10^5$ Pa (respectivement $2,0 \cdot 10^5$ Pa et $2,66 \cdot 10^5$ Pa).

	$U + \frac{3}{2} H_2 = UH_3$				$U + \frac{3}{2} O_2 = UO_3$				$U + \frac{3}{2} T_2 = UT_3$			
T (K)	500	600	700	800	500	600	700	800	500	600	700	800
ΔG°_R (T) Kcal/mole U	-8,38	-3,88	0,56	4,90	-7,66	-3,08	1,43	5,85	-7,26	-2,67	1,63	6,25
P _{eq} (Pa)	373	$0,12 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^5$	$7,9 \cdot 10^5$	679	$0,18 \cdot 10^5$	$1,97 \cdot 10^5$	$11,4 \cdot 10^5$	601	$0,23 \cdot 10^5$	$2,46 \cdot 10^5$	$13,68 \cdot 10^5$

Table 1 : Système uranium-hydrogène, deutérium, tritium

UH_3 (β) : ΔH°_F (298) = -30,35 Kcal/mole, S°_F (298) = 15,22 cal/mole [1.1]

Aussi, la température réactionnelle du craquage des molécules hydrogénées doit être choisie en fonction de la pression d'hydrogène susceptible d'être libérée. La composition du mélange gazeux à traiter n'étant pas définie, $T > 700$ K pourrait convenir à un grand nombre de cas.

1.2 - Système uranium-oxygène

Les oxydes d'uranium présentent de grandes plages de non stoechiométrie, le rapport O/U variant de 2 à 3. Trois phases distinctes ont été mises en évidence par diffraction aux rayons X [1.2, 1.3, 1.4] : une première phase cubique pour des compositions allant de UO_2 à U_3O_7 , une phase orthorhombique de U_2O_5 à U_3O_8 , la troisième phase étant UO_3 ; mais pratiquement UO_2 et U_3O_8 sont les deux produits stables généralement formés.

La première étape des réactions d'oxydation de l'uranium étant la formation de UO_2 , seule cette phase a été prise en considération dans les calculs thermodynamiques de la table 2. On peut en déduire que l'oxygène sec, la vapeur d'eau et de dioxyde de carbone réagissent avec l'uranium de manière irréversible et totale, les très fortes valeurs des constantes d'équilibre confirmant la stabilité des produits formés.

	U + O ₂ → U O ₂			7 U + 6 H ₂ O → 3 U O ₂ + 4 UH ₃		U + 2 H ₂ O → U O ₂ + 2 H ₂		U + CO ₂ → U O ₂ + C		
T (K)	298	500	1000	298	600	700	1000	298	600	1000
ΔH° _R (T) Kcal/mole U	-259,3	-257,9	-256,9	-78,9	-77,8	-139,7	-133,9	-165,3	-163,0	-161,5
ΔG° _R (T) Kcal/mole U	-246,59	-234,3	-218,9	-68,8	-38,9	-126,9	-123,4	-152,3	-140,2	-125,6
ln K _{P,eq}	413,2	195,3	109,5	115,4	49,0	90,7	61,7	255,6	116,9	62,8

Table 2 : Oxydation de l'uranium

UO₂ : ΔH°_F (298) = -259,3 Kcal/mole, S°_F (298) = 18,41 cal/mole [1.5]

1.3 - Système uranium-azote

UN est la forme la plus stable de nitrure d'uranium, à 1473 K la pression d'azote à l'équilibre n'étant que 10⁻⁴Pa. Les deux autres nitrures, U₂N₃ et UN₂ apparaissent souvent sous forme de mélange monophasique U₂N₃ - UN₂, ce qui explique la notation UN_x, 1,5 < x < 2 [1.6]. L'étude de la composition du mélange à l'équilibre a montré qu'elle tendait vers UN₂ aux faibles températures (T < 973 K) et pour des fortes pressions d'azote, alors qu'il existait un domaine de stabilité aux alentours de $\frac{N}{U} = 1,5$, dès 973 K et 1,3 Pa [1.7]. Les calculs thermodynamiques de la Table 3, impliquent que les nitrurations de l'uranium par l'azote et l'ammoniac sont des réactions irréversibles et totales, la première étape étant la formation de UN [1.6, 1.8].

	U + $\frac{1}{2}$ N ₂ → UN			U + NH ₃ → UN + $\frac{3}{2}$ H ₂		
T (K)	298	1000	1300	800	1000	1300
ΔH° _R (T) Kcal/mole U	-71,8	-71,4	-71,9	-60,7	-61,2	-62,9
ΔG° _R (T) Kcal/mole U	-60,27	-57,5	-53,2	-68,2	-70,0	-72,5
ln K _{P,eq}	37,7	28,8	20,5	42,6	35,0	27,9

Table 3 : Nitruration de l'uranium

UN : ΔH°_F (298) = -72,8 Kcal/mole, S°_F (298) = 18 cal/mole [1.9]

1.4 - Système uranium-méthane

Les diagrammes de phase du système uranium-carbone indiquent trois formes de carbure UC, UC₂ et UC₃, les deux carbures supérieurs se décomposant en UC en deçà de 1200 K [1.1]. On a pu cependant observer l'apparition de UC₂, par la réaction du méthane sur l'uranium [1.10]. Les résultats thermodynamiques de la Table 4, montrent que la formation de UC, première étape de la réaction [1.10], est totale et irréversible.

	U + CH ₄ --> UC + 2H ₂		
T (K)	800	1000	1300
ΔH°_R (T) Kcal/mole U	-3,9 10 ⁻¹	7,0 10 ⁻¹	1,35
ΔG°_R (T) Kcal/mole U	-24,9	-31,2	-40,8
$\ln \left \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}} \right _{eq}$	15,6	15,6	15,7

Table 4 : Carburation de l'uranium

UC : ΔH°_F (298) = -23,4 Kcal/mole, S°_F (298) = 14,15 cal/mole [1.1]

1.5 - Etude du ternaire : oxyde nitruire et carbure d'uranium

Parmi les réactions susceptibles de se produire avec un dégagement gazeux d'impuretés, il reste l'étude d'une réaction entre les trois solides : oxyde, nitruire et carbure d'uranium.

Le degré de compacité des solides étant aussi important que le paramètre température, une étude thermodynamique s'avère insuffisante et l'expérience s'impose. Les solides formés ne peuvent réagir qu'après une dissolution suffisante des atomes C, O, N dans le même réseau solide. Ceci ne peut se produire qu'aux très hautes températures (supérieures à 1700 K) et sous un vide d'au moins 10⁻³ Pa [1.13]. Nitruire et carbure étant totalement miscibles, aucune autre interaction n'a été observée. Par contre, nitruire et oxyde d'uranium ne se

dissolvent pas l'un dans l'autre. Enfin, après dissolution suffisante du carbure et de l'oxyde d'uranium, il peut apparaître un dégagement de monoxyde de carbone, qui reste toutefois très négligeable aux températures inférieures à 1873 K [1.13]. Dans le cas de dissolution simultanée des trois phases, le produit obtenu est assimilé à une seule phase U (C, N, O) ou à un ternaire [1.13].

1.6 - Réactions possibles entre les produits solides et le mélange gazeux

Nous nous sommes intéressés aux réactions chimiques pouvant intervenir entre les produits solides formés, oxyde (UO_2 , U_3O_8), nitrure (UN , UN_2 , U_2N_3) et carbure d'uranium (UC , UC_2) et un mélange frais de H_2 , N_2 , NH_3 , CH_4 , O_2 . L'étude des quatre systèmes précédents nous amène à conclure que la réduction par H_2 et l'oxydation par O_2 sont les deux effets importants.

1.6.1 - Stabilité des produits solides sous oxygène

D'après les résultats de la Table 5, l'oxydation des produits est irréversible et totale, la réaction dégageant des impuretés telles que le dioxyde de carbone ou l'azote dans le cas du carbure et du nitrure d'uranium.

REACTION	ΔG°_R (298) Kcal/mole U_3O_8	$\ln K_{p_{eq}}$ (298)	ΔG°_R (600) Kcal/mole U_3O_8	$\ln K_{p_{eq}}$ (600)
$3 UO_2 + O_2 \rightarrow U_3O_8$	-65,6	110,0	-54,6	45,5
$3 UN + 4 O_2 \rightarrow U_3O_8 + \frac{3}{2} N_2$	-602,1	1000,0	-568,4	473,7
$3 U_2 N_3 + 8 O_2$ $\rightarrow 2 U_3O_8 + \frac{9}{2} N_2$	-570,0	956,4	-550,0	458,3
$3 UC + 7 O_2$ $\rightarrow U_3O_8 + 3CO_2$	-1020,9	1712,9	-917,2	809,3

Table 5 : Oxydation des produits solides

U_3O_8 : ΔH°_F (298) = -854,4 Kcal/mole, S°_F (298) = 67,54 cal/mole [1.5]

U_2N_3 : ΔH°_F (298) = -174,75 Kcal/mole, S°_F (298) = 29,27 cal/mole [1.9]

Par conséquent, il semble difficile de traiter le mélange gazeux selon un procédé continu ou par recyclages successifs sur un même lit d'uranium. Une solution consiste à séparer O_2 du mélange. L'oxydation de l'uranium étant d'une part la réaction la plus rapide, d'autre part celle qui nécessite la plus basse température, il est possible d'envisager une telle séparation.

1.6.2 - Stabilité des produits solides sous hydrogène

On constate également que les solides peuvent être instables en milieu fortement hydrogéné, les réactions libérant H_2O (Table 6), NH_3 (Table 7) et CH_4 (Table 8).

Oxyde : la réduction de l'oxyde supérieur U_3O_8 par H_2 est totale et s'accompagne d'un dégagement de vapeur d'eau.

	$U_3O_8 + 2H_2 \rightarrow 3UO_2 + 2H_2O$		
T (K)	298	500	1000
ΔH°_R (T) Kcal/mole U_3O_8	-39,1	-40,3	-43,1
ΔG°_R (T) Kcal/mole U_3O_8	-40,7	-41,4	-41,5
$1n \left \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right _{eq}^2$	68,3	41,4	20,7

Table 6 : Réduction des oxydes supérieurs par H_2

Nitrure : la formation du mononitrure UN étant irréversible (Table 3), seules les réactions de UN_2 et U_2N_3 sont à considérer. Aux hautes températures et

moyennant certaines conditions de pression : $\frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}} < K_{p,eq}$, l'équilibre

U_2N_3 et H_2 peut se déplacer dans le sens de la décomposition de U_2N_3 en UN et NH_3 (Table 7).

	$U_2N_3 + \frac{3}{2} H_2 = 2 UH + NH_3$			
T (K)	900	1100	1300	1500
ΔH°_R (T) Kcal/mole U_2N_3	22,04	24,03	26,35	29,01
ΔG°_R (T) Kcal/mole U_2N_3	10,66	7,94	4,82	1,31
$K_{P_{eq}} = \left \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}} \right _{eq}$ (at $n=1/2$)	$2,67 \cdot 10^{-3}$	$2,67 \cdot 10^{-2}$	$1,57 \cdot 10^{-1}$	$6,45 \cdot 10^{-1}$

Table 7 : Réduction des nitrures supérieurs par H_2

On estime que la réduction de U_2N_3 sous une pression initiale d'hydrogène pur de 10^5 Pa libère $1,29 \cdot 10^4$ Pa de NH_3 à $T = 1300$ K et 139 Pa de NH_3 à $T = 1000$ K à l'équilibre thermodynamique ; ce qui équivaut à des taux de conversion de H_2 de 18 % et 1,5 % respectivement. Cette quantité augmente avec la température car la réaction est endothermique.

Carbure : comme pour le cas des nitrures, seul le carbure UC_2 est sujet à une réduction par l'hydrogène. La réaction étant exothermique (Table 8), l'équilibre se déplace dans le sens de la production de méthane à mesure que la température diminue.

A l'équilibre thermodynamique et sous une pression initiale de 10^5 Pa d'hydrogène pur, le dégagement de méthane s'élève à $3,11 \cdot 10^4$ Pa à 900 K et $1,3 \cdot 10^3$ Pa à 1200 K, équivalent à un taux de conversion de H_2 de 47 % et 2,5 % respectivement.

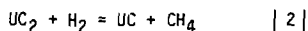
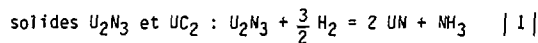
	UC ₂ + 2 H ₂ = UC + CH ₄			
T (K)	800	900	1100	1200
ΔH° _R (T) Kcal/mole UC ₂	- 25,58	- 25,58	- 28,65	- 29,72
ΔG° _R (T) Kcal/mole UC ₂	- 2,19	0,80	7,09	10,38
K _P eq = $\frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2}$ (atm ^{1/2}) eq	3,92	0,64	3,98 10 ⁻²	1,32 10 ⁻²

Table 8 : Réduction des carbures supérieurs par H₂

UC₂ : ΔH°_F (298) = - 20,4 kcal/mole, S°_F (298) = 16,33 cal/mole [1.1]

Contrairement à la réduction des oxydes qui est totale, celle des nitrures et carbures supérieurs est une réaction d'équilibre. Les résultats montrent qu'en présence de traces de CH₄ ou NH₃ diluées dans un excès de H₂, c'est-à-dire $k_p < k_{p,eq}$, la décomposition des produits aboutit à un dégagement gazeux. Mais il est possible de minimiser ce problème en agissant sur la température.

Ne connaissant ni la composition ni la pression du mélange gazeux à traiter, nous nous proposons d'examiner des solutions particulières. En supposant que l'oxygène est éliminé, la composition du mélange gazeux est définie par les teneurs en H₂ (X_{H₂}), CH₄ (X_{CH₄}) et NH₃ (X_{NH₃}) en équilibre avec les produits



de constante d'équilibre K_{p1} et K_{p2} (K_peq).

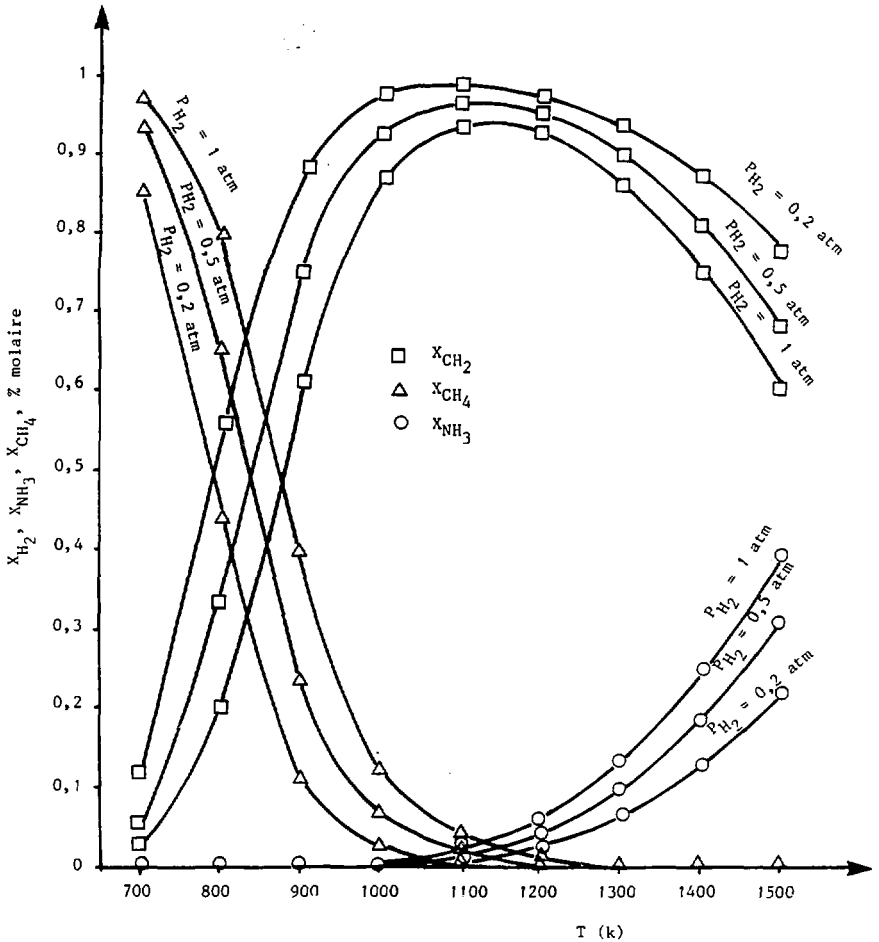


Figure 1.1 : Composition du mélange NH_3 , H_2 , CH_4 à l'équilibre thermodynamique, en fonction de T , et pour différentes valeurs de P_{H_2}

La loi d'action de masse appliquée au système permet de définir :

$$X_{\text{NH}_3} = \frac{P_{\text{H}_2}^{3/2} K_{p1}}{P_{\text{H}_2}^{3/2} K_{p1} + P_{\text{H}_2} + K_{p2} P_{\text{H}_2}^2}, \quad X_{\text{CH}_4} = \frac{P_{\text{H}_2}^{3/2} K_{p2}}{P_{\text{H}_2}^{3/2} K_{p1} + P_{\text{H}_2} + K_{p2} P_{\text{H}_2}^2}$$

$$X_{\text{H}_2} = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2}^{3/2} K_{p1} + P_{\text{H}_2} + K_{p2} P_{\text{H}_2}^2} \cdot P_{\text{H}_2} \text{ est la pression de } \text{H}_2 \text{ à l'équilibre}$$

et résulte des quantités initialement présentes auxquelles s'ajoute (resp. se retranche) l'hydrogène libéré (resp. consommé) par le craquage de CH_4 et NH_3 sur l'uranium (resp. réduction de U_2N_3 et UC_2). En fixant trois valeurs de P_{H_2} (1 atm ; 0,5 atm ; 0,2 atm) nous avons établi l'évolution de la composition du mélange en fonction de la température (fig. I.1).

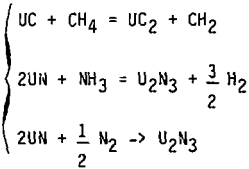
La courbe met clairement en évidence une zone de température :

1000 K < T < 1300 K, dans laquelle les titres molaires en méthane et ammoniac (X_{CH_4} et X_{NH_3}) sont simultanément minima. Par conséquent, c'est dans cette gamme de valeurs que les carbures et nitrures supérieurs seront les plus stables vis-à-vis de la réduction par l'hydrogène.

1.6.3 - Efficacité du procédé

Outre l'étude des conditions d'instabilité des solides, les résultats de la Figure 1.1 ont une application sur la définition du domaine d'efficacité du procédé.

Supposons que la surface d'uranium soit rapidement inaccessible suite à la formation de couches solides compactes et couvrantes, et que les gaz ne soient pas entièrement convertis. La question posée est : jusqu'où peut-on convertir NH_3 , N_2 , CH_4 et quelle sera la composition du mélange gazeux à l'équilibre. Dans ces conditions, les seules réactions envisageables sont :



la dernière réaction étant totale : $T = 1100 \text{ K}$, $K_{peq} = 4 \cdot 10^3 \text{ atm}^{\frac{1}{2}}$, la teneur en N_2 dans le mélange sera donc insignifiante à l'équilibre thermodynamique : $P_{H_2} = 5,9 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ à $T = 1100 \text{ K}$. Nous sommes alors ramenés à l'étude du système CH_4 , NH_3 , H_2 dont la composition à l'équilibre a été définie en fonction de P_{H_2} et T (fig. 1.i). Le degré de pureté de l'hydrogène est maximal pour $1000 \text{ K} < T < 1300 \text{ K}$. D'autre part il augmente à mesure que P_{H_2} diminue, ce qui signifie que les mélanges gazeux doivent être traités sous une pression initiale relativement faible, afin de minimiser la pression d'hydrogène résultante. Dans ces conditions, le procédé satisfait nos objectifs puisqu'il est possible d'atteindre une teneur en hydrogène X_{H_2} supérieure à 95 % molaire. Un tel mélange peut alors être renvoyé vers le procédé adapté à la purification de mélange très riches en isotope D-T, (Introduction) ou bien recyclé sur un autre lit d'uranium.

Par contre, si la surface d'uranium est toujours accessible, les gaz NH_3 et CH_4 seront entièrement consommés, indépendamment de leur dilution dans H_2 (Tables 3,4), et la pureté en H_2 accrue.

1.7 - Conclusion

Cette étude thermodynamique nous permet de prévoir que le matériau uranium pourrait convenir à la purification de l'hydrogène présent sous forme libre ou combinée dans le mélange H_2 , U_2 , N_2 , NH_3 , CH_4 . Certaines conditions de température et de pression sont requises et le choix d'une température $1000 \text{ K} < T < 1300 \text{ K}$ est le plus adapté à l'ensemble des cas à traiter.

L'utilisation pratique de l'uranium dans les conditions que nous venons de définir, dépend totalement de la cinétique des réactions. On peut envisager de décomposer l'étude cinétique en trois aspects. L'attaque initiale du solide par chaque gaz, qui peut vraisemblablement décrire les phénomènes de surface, la cinétique à fort taux de conversion du solide, qui indiquera la masse

de solide utilisable, mais il faudra ensuite tenir compte des interférences possibles, pour être certain d'obtenir une bonne représentation du système uranium-mélange gazeux. La bibliographie fournit des données concernant les deux premiers points. Les études étaient surtout dirigées dans le but de connaître la résistance du matériau uranium à l'attaque des gaz donc souvent effectuées à pression constante. Les attaques du solide donnent généralement naissance à des couches externes de produit très poreuses, ou qui se détachent du métal par morceaux. Mais tous les auteurs sont en accord quant à la formation d'un film compact de produit adhérent à la surface de l'uranium [1.2, 1.6, 1.10]. La diffusion des gaz au travers de cette couche compacte peut correspondre à l'étape lente des réactions chimiques envisagées. Et surtout, la conversion des gaz peut être bloquée du fait de l'existence d'une couche protectrice de l'uranium. Ainsi, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la composition et de la compacité des produits, des réactions avec la température.

2 - EVOLUTION DE LA NATURE DES PRODUITS SOLIDES AVEC LA TEMPERATURE

Oxyde : On distingue le dioxyde d'uranium UO_2 compact et l'oxyde supérieur U_3O_8 pulvérulent. Aux températures comprises entre 573 K et 1100 K, la formation de U_3O_8 favorise l'oxydation de l'uranium en provoquant des fissurations dans la couche de produit, de sorte que l'oxyde UO_2 adhérent à la surface du métal n'est plus protecteur [1.2]. Aux températures supérieures à 1100 K environ, l'oxyde se densifie et les vitesses d'oxydation diminuent [1.2, 1.3].

La littérature fournit les énergies d'activation de la réaction chimique :

$E = 18$ kcal/mole à $T < 673$ K [1.11, 1.14]

et $E = 14,3$ kcal/mole à 723 K $< T < 900$ K [1.4], et de la diffusion chimique de l'oxygène dans UO_2 , les résultats étant très liés à la stoechiométrie de l'oxyde :

pour UO_2 : $E = 56,9$ kcal/mole à 900 K $< T < 1773$ K [1.4]

et pour UO_{2+x} : $E = 28,5$ kcal/mole à 723 K $< T < 1173$ K [1.4, 1.15].

Nitrate : Aux températures inférieures à 1023 K, on trouve principalement UN_2 dans le film compact et dans la couche extérieure de produit ; l'énergie

d'activation de la réaction de nitruration par l'azote étant de $E = 25,5$ kcal/mole pour 823 K $< T < 1023$ K [1.16], valeur confirmée par

C. Moreau et J. Philippot et étendue pour 773 K $< T < 973$ avec $E = 27$ kcal/mole

[1.12]. De 1023 K à 1173 K, le film est principalement composé de UN et la couche extérieure d'un mélange $U_2N_3-UN_2$ [1.6, 1.8], l'énergie d'activation étant alors de $E = 15,1$ kcal/mole [1.16]. Mallett et Gerds [1.16], attribue le changement d'énergie d'activation à la formation des trois nitrures UN, UN_2 U_2N_3 à 1023 K, alors qu'ADDA [1.11] trouve qu'elle s'élève de 18 kcal/mole entre 623 K et 933 K à 32 kcal/mole entre 933 K et 1023 K, suite à la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ de l'uranium à 933 K. Les degrés de pureté du métal et de l'azote pourraient expliquer la divergence des valeurs établies par les différents auteurs, des traces d'oxygène ou de vapeur d'eau pouvant notamment constituer un film d'oxyde contrariant la nitruration. Toutefois, la pulvérulence des produits augmente avec la température, le film n'étant pratiquement plus protecteur au-delà de 1073 K [1.11, 1.16].

Carbure : D'après les diagrammes de phase du système uranium-carbone [1.1], les deux carbures supérieurs U_2C_3 et UC_2 se décomposent en UC aux températures inférieures à 1200 K. Toutefois, la carburation de l'uranium par le méthane peut produire UC_2 . UC est le produit principal en-dessous de 973 K, mais au-delà, UC_2 commence à apparaître et la carburation de UC en UC_2 peut devenir totale dès que la température atteint 1173 K [1.10]. Cette réaction, très lente aux faibles températures, est généralement étudiée à partir de 923 K.

Notre objectif étant d'obtenir une conversion rapide du mélange gazeux à traiter en formant des produits stables (en évitant la formation de nitrures et carbures supérieurs (161)) et en utilisant une quantité minimale de matériau (en évitant la formation de couche compacte (162)), ces résultats nous conduisent à prévoir l'existence d'une température optimale située entre 1000 K et 1200 K, confirmant ainsi la gamme de valeurs établies par l'étude thermodynamique.

3 - ETUDE EXPERIMENTALE PRELIMINAIRE

Pour vérifier et étendre les résultats expérimentaux déjà connus et surtout, connaître les interférences pouvant intervenir au sein du système uranium-mélange gazeux, nous avons construit un appareil (Fig. 1.2). Le mélange gazeux s'écoule dans la boucle fermée du réacteur par le biais d'un circulateur à gaz étanche. Thermocouples et capteurs de pression mesurent respectivement les températures du solide et du gaz et la pression totale, enfin, un chromatographe

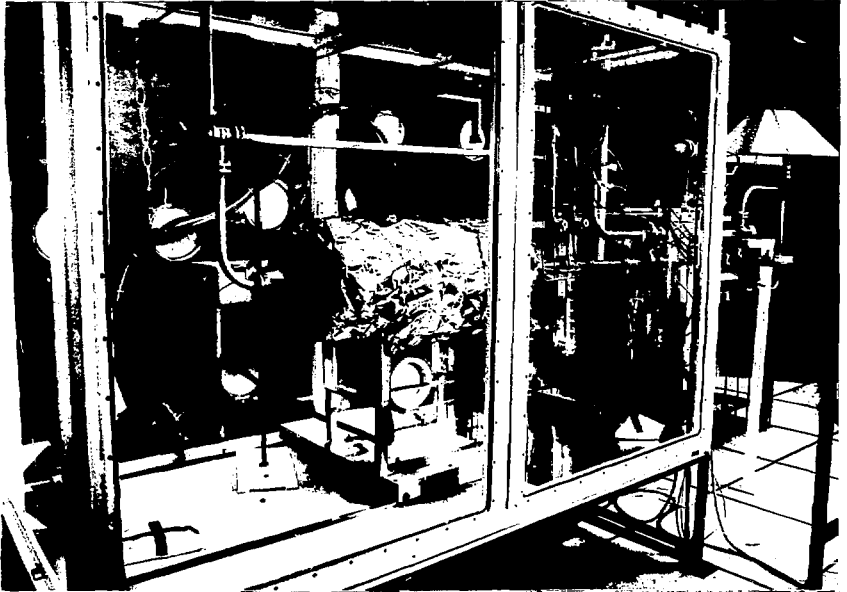


Figure 1.2
Description de
l'appareillage

placé en dérivation de la boucle fournit la composition du mélange. L'enregistrement de ces mesures définit totalement l'évolution du système gazeux en fonction du temps. Nous utilisons des plaques ou cylindres taillés dans de l'uranium appauvri, de pureté 99,5 %. Compte tenu des résultats établis (1,2) nous avons limité notre étude du procédé au cas $T = 973 \text{ K}$.

3.1 - Expériences préliminaires

Une expérience qualitative a été réalisée à 973 K avec un mélange gazeux composé de O_2 , H_2 , N_2 , NH_3 , CH_4 , les pressions partielles n'excèdent pas $3 \cdot 10^4 \text{ Pa}$. Le rapport initial du nombre total de moles gazeuses à la surface d'uranium était d'environ 60 moles/m^2 .

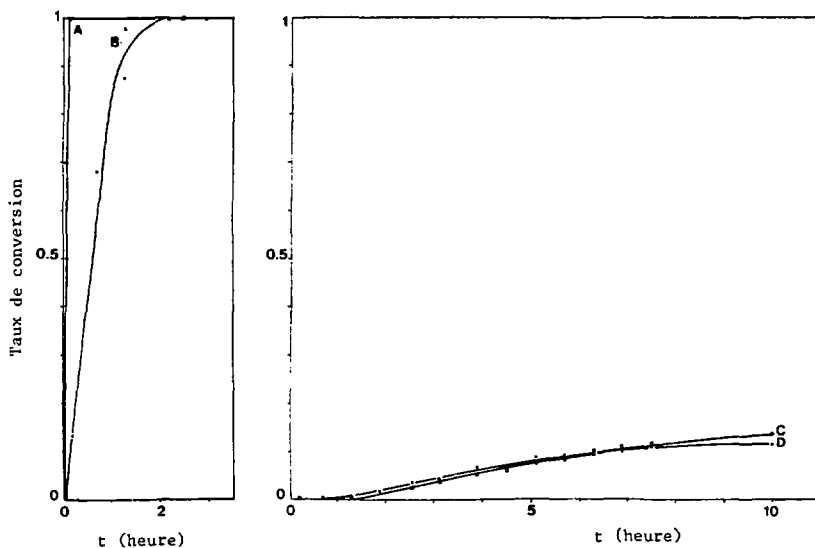


Figure 1.3 : Taux de conversion de O_2 (A), NH_3 (B), N_2 (C) et CH_4 (D) en fonction du temps

Les résultats exposés sur la Figure 1.3 montrent que l'oxygène est immédiatement consommé puis, une partie de l'ammoniac réagit avec l'uranium et produit un nitrure, l'autre partie étant décomposée en azote et hydrogène gazeux. On observe également les réactions du méthane et de l'azote, beaucoup plus lentes que les premières. Enfin, l'hydrogène initialement présent n'a pas réagi chimiquement et le craquage du méthane et de l'ammoniac ont fourni les quantités en hydrogène escomptées.

Cette expérience semble confirmer que l'uranium pourrait être utilisé à la purification de l'hydrogène à 973 K. La question qui se pose alors est celle de l'existence d'interférences au sein du système uranium-mélange gazeux. Elles peuvent résulter de la sélectivité des réactions chimiques entre gaz et solide, la réactivité de O_2 étant plus forte que celle de NH_3 puis N_2 et CH_4 , mais aussi de la formation progressive des différentes couches de produits à la surface du métal.

D'autres expériences s'imposent. Notre objectif est d'étudier séparément le déroulement de chaque réaction mise en jeu et de définir ensuite la réactivité des gaz sur l'uranium en fonction de leur teneur dans le mélange. Ceci permettra d'estimer la quantité de matériau nécessaire aux traitements de mélange gazeux à composition variable.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1.1 : The chemical thermodynamics of actinide elements and compounds.
International Atomic Energy Agency, VIENNA 1984.
- 1.2 : Fundamental Aspects of Nuclear Fuel Elements - D. OLANDER
National Technical Information Service (1976).
- 1.3 : R. DARRAS - Corrosion des combustibles à base d'uranium, dans PASCAL,
Nouveau traité de chimie minérale, Tome XV 4^o fascicule, MASSON et Cie
Editeurs (1967) pp 944-1012.
- 1.4 : C.A. COLMENARES - Progress in solid state chemistry 9.
Co Editors Mc CALDIN and SOMORJAI - PERGAMON Press 1975.
- 1.5 : J. FUGER, Thermodynamical properties of simple actinide compounds, in
M T P International Review of Science : Inorganic chemistry 1,7,
K W BAGNAL Ed, Butterworths, London, 1972, pp 157-210.
- ...6 : Compounds of interest in nuclear reactor technology - I M P special re-
port n° 13.
- 1.7 : J. BUGL and A. BAUER, J. Am. Ceram. Soc. 47, (9), 425-29, (1964).
- 1.8 : R.N. ALIRE and J.H. Mc CRARY, J. Chem. Phys. 45 (11), 3958 (1966).
- 1.9 : P.A.G. O'HARE, J.L. SETTLE, H.M. FEDER, W.N. HUBLARD,
Thermodyn. Nucl. Mater. Proc. Symp. VIENNA 1967 (1968), S/265/78.
- 1.10 : Progress on the development of uranium carbide type fuels
Report n° M B I 1488.
- 1.11 : Y. ADDA - RAPPORT CEA N° 757.

- 1.12 : C. MOREAU, J. PHILIPPOT - Compt. Rend. 253, 1100 (1961).
- 1.13 : F. ANSELIN, G. DEAN, R. LORENZELLI, R. PASCARD, Carbides in nuclear energy 1, Mc MILLAN and Coll, London 1964, pp 113 - 161.
- 1.14 : A.G. RITCHIE, J. Nucl. Mater. 102, (1981), 170-182.
- 1.15 : J. PAIDASSI, M.L. POINTUD, R. CAILLAT et R. DARRAS, J. Nucl. Mater. 3, 2 (1961) 162-174.
- 1.16 : M.W. MALLET and A.F. GERDS, J. Electrochem. Soc. 102, 1955, 292.

CHAPITRE 2

ETUDE DES REACTIONS HETEROGENES GAZ/SOLIDE

Par opposition à la cinétique homogène, la cinétique hétérogène étudie les transformations chimiques qui se produisent entre deux phases distinctes. En plus de la concentration et de la température, d'autres facteurs cinétiques interviennent et compliquent l'interprétation des phénomènes.

Le déroulement d'une réaction chimique au sein d'un système hétérogène nécessite tout d'abord la constitution d'un front réactionnel puis son déplacement. Ce lieu réactionnel est situé à l'interface des deux phases réagissantes.

1 - ETUDE DU FRONT REACTIONNEL

1.1 - Formation du front réactionnel

La création du front réactionnel correspond à la première phase de la réaction, nommée également période d'induction ou de latence. Il se forme à partir de centres en germes isolés (nucléation) qui se développent (germination). Dans le cas de réaction mettant en jeu des solides, on conçoit alors l'influence que peut avoir leur état de surface sur le déroulement de cette phase. Le problème de la reproductibilité des échantillons se pose et complique l'interprétation des observations cinétiques.

1.2 - Influence des défauts sur la formation du front réactionnel

On distingue plusieurs sortes de défauts : les uns sont de nature chimique, les autres cristallographiques. Les défauts chimiques sont constitués par des atomes étrangers en teneurs inférieures aux conditions de saturation relatives à chacun d'eux. Ils peuvent soit occuper des positions normales du réseau (en substitution) ou des positions interstitielles, soit être chimisorbés à la surface libre du solide ou sur les surfaces intercrystallines des solides polycristallins. Les défauts cristallographiques affectent la régularité de

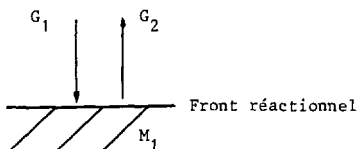
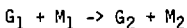
l'édifice cristallin. Ils peuvent être ponctuels (lacunes et interstitiels), linéaires (dislocations) ou plans (irrégularité d'empilement et murs de dislocations). Les surfaces libres appartiennent à cette catégorie de défauts. Ces deux notions de défauts chimiques et cristallographiques sont assez liées. Par exemple, un atome étranger se situe souvent dans une lacune créée au sein du réseau cristallin.

Dans tous les cas, les imperfections influent sur la formation du front réactionnel. Leur présence entraîne une élévation locale d'énergie libre et diminue la hauteur de la barrière d'énergie qu'il y a à franchir pour amorcer la transformation au voisinage du défaut. Les preuves expérimentales de l'influence des imperfections sur la réactivité des solides sont nombreuses. Signalons par exemple l'influence des irradiations sur la vitesse d'évolution des systèmes qui comportent l'apparition d'une phase solide nouvelle.

Une fois formé, le front réactionnel se déplace, car c'est ce qui constitue le déroulement même de la transformation chimique. Pour se faire, les espèces réactives doivent atteindre l'interface puis réagir. Leur transport s'effectue par diffusion.

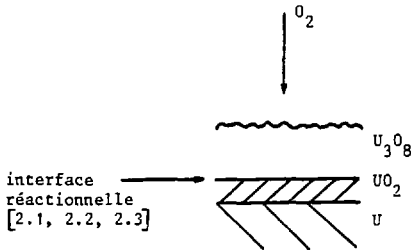
2 - PROCESSUS ELEMENTAIRES D'UNE REACTION GAZ/SOLIDE

Nous nous intéressons aux réactions gaz (G) - solide (M) conduisant à la formation d'une nouvelle phase solide et à un éventuel dégagement gazeux :



L'accomplissement de la réaction de G_1 avec M_1 nécessite que le gaz G_1 diffuse vers le front réactionnel, puis s'adsorbe à l'interface réactionnelle et enfin réagisse chimiquement avec le solide. Dès lors, la couche de produit M_2 s'épaissit. En fonction de sa structure, compacte ou pulvérulente, on conçoit qu'il puisse y avoir modification de l'état de l'interface réactionnelle au cours du temps.

Prenons le cas des oxydes, nitrures et carbures d'uranium. Les couches de produit sont composées d'un film compact, adhérent à la surface du métal, et d'une couche extérieure pulvérulente (chap. 1,3). Le front réactionnel peut être localisé soit à l'interface uranium/film compact ou à l'interface film compact/gaz. En particulier, l'oxydation de nombreux métaux, tels que le fer et l'uranium, interviennent à l'interface oxyde compact/gaz. Le déroulement de la



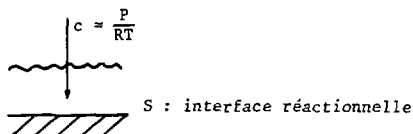
réaction se complique et se décompose en plusieurs étapes successives : diffusion de O_2 à travers la couche de produit solide U_3O_8 , adsorption à l'interface réactionnelle, UO_2/O_2 , diffusion dans le film UO_2 , et réaction chimique proprement dit avec l'uranium. C'est la plus lente des étapes en série qui impose la vitesse de la réaction de transformation. Deux types de processus interviennent : le transport du réactif, diffusif (indépendamment du mécanisme), et l'acte chimique. Soit N_D et N_R les flux molaires de réactifs gazeux relativement à la diffusion et la réaction chimique, et rapportés à l'unité d'aire interfaciale. Si $N_D > N_R$, l'acte chimique est l'étape limitante et le régime est dit chimique ; les lois cinétiques correspondantes sont linéaires. Inversement, si $N_D < N_R$ le régime est diffusif et les lois cinétiques sont dites paraboliques si la pression du gaz est maintenue constante. Signalons l'existence de lois logarithmiques interprétées par la théorie de Mott et Cabrera. Ces lois ne sont applicables qu'aux films minces ; elles reposent sur l'existence d'un gradient de potentiel, donc d'un champ électrique, qui serait la cause essentielle de la diffusion [2.4].

La connaissance de la structure et de la compacité du produit formé pourrait permettre de prévoir les lois cinétiques. Prenons le cas de l'oxydation des métaux dans l'air ou sous une pression constante d'oxygène sec. La plupart du

temps elle conduit à des oxydes couvrants : les lois sont paraboliques. Par contre, l'oxydation dans l'air humide fournit généralement des couches poreuses, ce qui se traduit par une arrivée régulière d'oxygène à travers les pores et les fissures de l'oxyde : les lois sont linéaires.

3 - DEFINITION DES LOIS DE VITESSE REACTIONNELLE A PRESSION VARIABLE

Notre objectif étant d'étudier la purification d'un mélange gazeux par réaction chimique sur de l'uranium, il s'agit d'établir les lois de variation des taux de conversion gazeux en fonction du temps, en tenant compte de l'influence du solide. Le gaz est caractérisé par sa concentration molaire, variable, et le solide par une surface dont la nature physico-chimique peut évoluer au cours du temps (2).



3.1 - Etude du régime chimique

Le régime chimique suppose, par définition, qu'il n'y a pas de limitation par le transport du réactif. La concentration du gaz à l'interface réactionnelle équivaut à sa concentration externe, directement reliée à la pression par $c = \frac{P}{RT}$

3.1.1 - Cinétique chimique initiale

A ce premier stade de la réaction, le solide M_1 présente une surface propre, de mesure géométrique S_0 . L'influence du gaz sur une telle surface s'exprime par un ordre initial n_0 , relatif à P_0 . Dans ces conditions, la vitesse initiale de la réaction s'écrit :

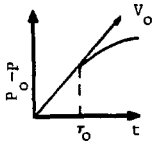
$$v_0 = - \left. \frac{dP}{dt} \right|_{t=0} = k_0 S_0 P_0^{n_0} \quad (A_1)$$

La constante k_0 , indépendante de S_0 et P_0 , rend compte de la réactivité chimique entre les deux systèmes, à une température fixée. Elle suit la loi d'Arrhénius, $k_0 = C e^{-E/RT}$, E étant l'énergie d'activation de la réaction chimique.

Finalement, l'ordre n_0 se déduit de la variation de V_0 avec P_0 :

$\ln V_0 = n_0 \ln P_0 + \ln (k_0 S_0)$. Il décrit le mécanisme de décomposition du gaz G_1 au moment où il va réagir. Par exemple, G_2 se dissocie selon $\frac{1}{2} O_2 \rightarrow O$ au contact de l'uranium et $n_0 = \frac{1}{2}$ [2.1, 2.2, 2.3]. La valeur expérimentale de V_0 se mesure d'après la courbe de variation de P en fonction du temps :

$$V_0 = - \left. \frac{dP}{dt} \right|_{t=0}$$

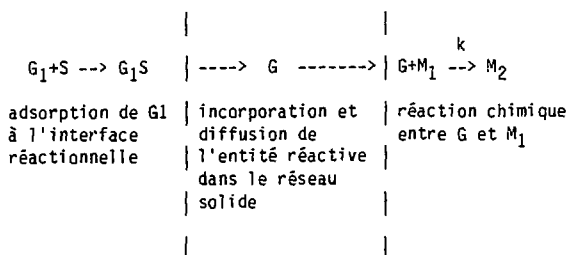


Le tracé de la courbe et de sa tangente au temps zéro fait apparaître un point d'abscisse τ_0 . Par abus de langage, τ_0 définit la durée de "l'instant initial". Au-delà, la surface du solide M_1 est recouverte d'une couche de produit M_2 (2).

3.1.2 - Cinétique chimique courante

Si le mécanisme de décomposition de G_1 reste inchangé, alors ordres initial et courant coïncident et $n_0 = n$. C'est généralement ce qui se passe. Aussi, connaissant l'influence du gaz, il est possible de définir celle du solide, en comparant les vitesses initiales et courantes.

La formation d'une couche de produit compacte et adhérente à la surface du solide M_1 peut modifier la nature de l'interface réactionnelle (2). Considérons le schéma de principe suivant :



S : site d'adsorption à l'interface M_2/G_1

Quand la surface du solide M_1 est neuve, la phase de réaction chimique proprement dite $G + M_1 \xrightarrow{k_0} M_2$ est l'étape lente du processus, et la constante de cinétique chimique vaut k_0 . Mais en présence d'une couche de produit M_2 , la réactivité de la surface peut être différente ; en particulier les phases d'adsorption et de diffusion dans les réseaux solides peuvent être modifiées et interférer sur la phase de réaction chimique. Il en résulte une modification de la vitesse réactionnelle. Signalons toutefois que l'adsorption est rarement limitante.

Dans tous les cas, une loi telle que $\frac{dP}{dt} = -kS P^n$ décrit la cinétique courante de la réaction en régime chimique. Si la réactivité de la surface vis à vis du gaz évolue de manière notable, alors S est une fonction du temps, sa valeur initiale $S(t=0)$ coïncidant avec la mesure géométrique S_0 . Par contre si le régime est stable, il est possible de rapporter la vitesse courante à l'unité d'aire S_0 ; mais dans ce cas, c'est la valeur de k qui traduira l'influence du produit selon :

$$\boxed{\frac{dP}{dt} = -kS_0 P^n} \quad (A_2)$$

Le processus de la réaction entre G_1 et M_1 étant modifié, on observe un freinage de la vitesse réactionnelle de V_0 à V et de la constante cinétique de k_0 à k . Il résulte donc d'une mauvaise régénération de l'interface réactionnelle, occasionnée par une diffusion trop lente des solides, M_2 vers M_1 ou M_1 vers M_2 .

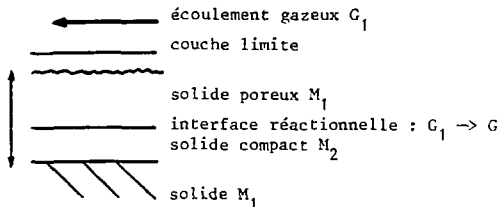
3.2 - Etude du régime diffusif

Ces lois diffusives décrivent les transferts de matière.

Indépendamment de leur mécanisme, on peut les définir formellement par la loi de Fick : $J = -D \frac{dc}{dx}$, J étant le flux de matière transporté au travers d'une épaisseur dx , et D la diffusivité.

Reprenons l'exemple de la réaction $G_1 + M_1 \rightarrow G_2 + M_2$, où le produit M_2 est divisé en un film compact et une couche extérieure poreuse (2).

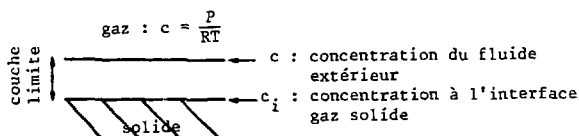
Le transfert du gaz G_1 vers la phase solide M_1 se décompose en plusieurs étapes successives : diffusion de G_1 à travers la couche limite entourant la phase solide (transfert externe), diffusion de G_1 dans le solide poreux M_1 (diffusion gazeuse), puis diffusion de l'espèce réactive G (générée à l'interface réactionnelle selon $G_1 \rightarrow G$ (312)) dans la couche de solide compact (diffusion solide). On distingue d'une part, les processus de diffusion gazeuse, de l'autre, les processus de diffusion dans les réseaux solides.



3.2.1 - Diffusion dans les gaz

3.2.1.1 - Transfert gaz/solide

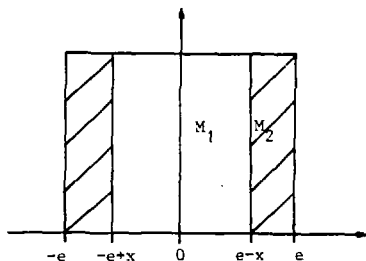
Il existe une résistance au transfert externe de la phase gazeuse vers la phase solide, qui se traduit par un gradient de concentration dans la couche limite.



Dans ce cas, le flux de transfert externe $N_t = k_D (c - c_i)$ est indirectement relié à la diffusivité moléculaire du gaz. Notons que ce type de freinage ne dépend que des conditions opératoires. Il peut être minimisé en ajustant par exemple le débit gazeux, la pression ou la taille des échantillons... Les calculs relatifs à nos expériences (chap. 3, 3.2) montrent que l'écart $\frac{c - c_i}{c}$ est négligeable ; ce qui permet d'assimiler la concentration à l'interface gaz/solide à sa valeur dans le fluide extérieur $c = \frac{P}{RT}$.

3.2.1.2 - Diffusion gazeuse

Nous nous intéressons à la diffusion de gaz pur dans un solide poreux, assimilable à un milieu pseudo-homogène, de géométrie définie. Prenons le cas d'une plaque "semi-infinie" M_1 , de demi-épaisseur e à $t=0$ et $e-x$ à t , : x correspond à l'épaisseur de la couche de produit M_2 . La mesure de chacune des deux faces est invariante.



Soit N_D la flux gazeux à travers la couche de produit. D'après la loi de Fick : $N_D = -D \frac{dc}{dx}$. L'accumulation du gaz dans la couche de produit étant négligeable devant le volume gazeux qui entoure le solide, on peut faire l'hypothèse

d'un régime quasi-stationnaire, et N_D est constant. D'où $N_D = D \frac{c(e) - c(e-x)}{x}$ $c(e)$ et $c(e-x)$ étant les concentrations respectives aux abscisses e et $e-x$. Si cette phase diffusionnelle correspond à l'étape lente de la réaction, alors $c(e-x)$ est pratiquement nulle, et $N_D = D \frac{c(e)}{x}$ avec $c(e) = \frac{P}{RT}$.

L'épaisseur x de la couche de produit est proportionnelle à la quantité de réactif consommé depuis l'instant initial $t_0 = 0$, soit : $x = a (P_0 - P)$.

La vitesse de disparition du réactif gazeux est proportionnelle à la variation de pression partielle, soit $b \frac{dP}{dt}$, et elle équivaut au débit diffusionnel :

$2 x \frac{S_0}{2} x N_D$, si la mesure de chacune des deux faces est $\frac{S_0}{2}$. Ces éléments nous permettent alors d'établir l'équation caractéristique d'un régime de diffusion gazeuse dans un solide poreux :

$$b \frac{dP}{dt} = - S_0 D \frac{P}{RT a (P_0 - P)} \quad (B_1)$$

Par analogie avec les lois de cinétiques chimiques, on peut l'écrire sous la forme :

$$\frac{dP}{dt} = K(P) S_0 P \quad (B_2)$$

Mais dans ce cas, la vitesse cinétique $K(P)$ est une fonction de la pression et l'ordre du réactif gazeux est toujours égal à $n = 1$. Cette différence est essentielle à l'identification des deux types de lois cinétiques : chimique et diffusionnelle.

L'intégration de l'équation (B₁) entre le moment où apparaît le régime diffusionnel, soit t_1 et l'instant t fournit :

$$\int_{t_1}^t \left(1 - \frac{P_0}{P}\right) dP = \int_{t_1}^t \frac{S_0 D}{RT a b} dt$$

D'où : $P - P_1 - P_0 \ln \frac{P}{P_1} = \frac{S_0 D}{RT a b} (t - t_1)$, P_1 étant la pression mesurée à t_1 .

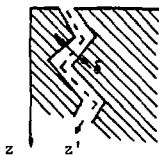
Pour plus de commodité, nous transformerons l'équation en :

$$\boxed{P - P_0 \ln \frac{P}{P_0} = \frac{S_0 D}{RT a b} t + d} \quad (B_3)$$

d étant une constante : $d = P_0 \ln \frac{P_1}{P_0} - \frac{S_0 D}{RT a b} t_1 + P_1$.

Les constantes a et b, qui ne dépendent que de notre système expérimental, seront définies ultérieurement (chap. 3, 33). Ainsi, $P - P_0 \ln \frac{P}{P_0}$ varie linéairement en fonction du temps, et le calcul de la pente de la droite conduit à la valeur de la diffusivité D du gaz dans la couche de produit.

Que vaut D ? Ce solide poreux, assimilé à un milieu pseudo-homogène, est caractérisé par une porosité ϵ_p et une tortuosité τ_p .



ϵ_p est le rapport du volume des pores au volume total du solide, et τ_p équivaut en moyenne au rapport z'/z .

La mesure expérimentale de D (équation (B₃)) correspond alors à la diffusivité effective du gaz dans le solide, qui tient compte de sa structure :

$$D_{\text{eff}} = D \times \frac{\epsilon_p}{\tau_p}$$

Soit δ le diamètre moyen des pores, et l le libre parcours moyen des molécules dans un gaz pur. La théorie cinétique des gaz donne : $l = \frac{RT}{\pi \sqrt{2} P \sigma^2 \mathcal{N}}$ [2.5] où P est la pression totale, \mathcal{N} le nombre d'Avogadro, et σ le diamètre moyen des molécules. Si $l < \delta$, la diffusion dans les pores se fait normalement et D équivaut à la diffusivité moléculaire ordinaire \mathcal{D} . Par exemple, dans un mélange binaire AB, la théorie cinétique des gaz donne :

$$\mathcal{D}_{AB} = \frac{3 RT}{8 \mathcal{N}^2 P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \left[\frac{RT}{2\pi} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right] \right]^{\frac{1}{2}} [2.5] \text{ où } \Omega_D \text{ est une intégrale de collision}$$

et M_A , M_B les masses molaires de A et B. Par contre, si $l > \delta$, les collisions dans les pores n'ont lieu qu'avec les parois et D est la diffusivité de Knudsen donnée approximativement par : $D_K = \frac{1}{3} \delta \left(\frac{8 RT}{\pi M} \right)^{1/2}$ [2.5]. Enfin, en régime intermédiaire, lorsque l est de l'ordre de grandeur de δ , il existe des expressions plus ou moins sophistiquées combinant D et D_K . L'une des plus simples est la formule de Bosanquet : $\frac{1}{D} = \frac{1}{D_K} + \frac{1}{D}$

Les équations que nous venons d'établir sont limitées à l'étude de la réaction d'un gaz pur sur un solide. La réaction d'un mélange gazeux sur un même solide est plus compliquée. Dans ce cas, il est nécessaire de connaître la répartition des différentes couches de produits solides, pour évaluer l'épaisseur totale au travers de laquelle diffusent les gaz.

Une équation telle que :

$$\boxed{b \frac{dP_i}{dt} = - S_0 D_i \frac{P_i}{RT a (P_{O_i} - P_i)}} \quad (B_4)$$

P_i étant la pression partielle du gaz i, aboutit à une valeur D_i , mesurée dans une couche de solide d'épaisseur $x_i = a(P_{O_i} - P_i)$. D'une part, x_i est inférieure à l'épaisseur totale des couches solides, et d'autre part, il est probable que le produit formé à partir du gaz i n'est pas pur. Toutefois, la comparaison de D_i à D, diffusivité du gaz i quand il est pur, indiquera de manière qualitative s'il y a eu ou pas modification du solide.

3.2.2 - Diffusion dans les réseaux solides

Cette notion, par opposition à la diffusion gazeuse, traduit la diffusion d'entités chimiques dans les solides compacts. Elles se déplacent dans les réseaux selon différents mécanismes qui dépendent de facteurs tels que l'affinité chimique du gaz et du solide.

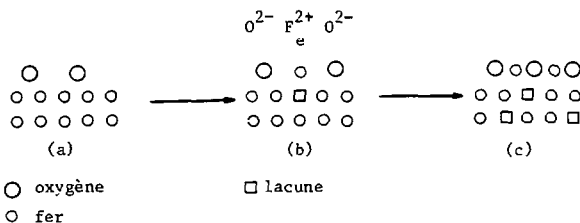
3.2.2.1 - Diffusion ionique

Si le gaz est ionisé à l'interface réactionnelle et si de plus le solide compact est ionique et non stoechiométrique, alors la diffusion de G dans le film compact de M_2 est ionique. Le cas le plus connu est celui de la corro-

sion des métaux. Il y a ionisation de O_2 en O^{2-} à l'interface réactionnelle M_2/O_2 , puis il s'établit une migration dans la phase solide, grâce aux défauts de réseau (12). Il est difficile de décrire les phénomènes à un niveau très général. C'est pourquoi nous proposons deux exemples différents.

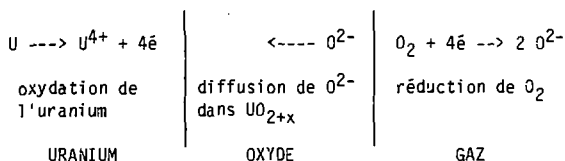
1ère exemple : oxyde de Fer

L'oxyde FeO possède un domaine de non stoechiométrie $Fe_{1-x}O$. Dans ce cas particulier, c'est le métal qui migre au travers de la couche d'oxyde, vers l'oxygène. Ceci est possible grâce à l'existence de lacunes qui se forment par diffusion de cations Fe^{2+} vers la surface de l'oxyde. Le processus suggéré est le suivant. La molécule d'oxygène se fixe à la surface réactionnelle et il y a formation simultanée d'ions O^{2-} et Fe^{2+} (a). L'introduction du cation Fe^{2+} entre deux ions O^{2-} laisse une lacune dans le réseau métallique sousjacent (b), et cette lacune se déplace vers l'intérieur grâce à l'autodiffusion dans le métal (c). L'oxydation du fer se poursuit grâce à la diffusion des ions Fe^{2+} et au remplissage des lacunes produites.



2è exemple : oxyde d'uranium

Le domaine de non stoechiométrie du dioxyde d'uranium est UO_{2+x} . L'excès d'anions O^{2-} occupent les positions interstitielles du réseau. C'est de leur déplacement vers le métal que résulte le courant de diffusion et en conséquence, que le film d' UO_2 s'épaissit [2.1, 2.6, 2.7].



Simultanément, il y a création d'un trou positif ($2+$), qui peut être soit fixé sur les cations du réseau (U^{4+}) ou les anions du réseau, ou les anions interstitiels.

Il existe quatre type de défauts dans les composés ioniques non stoechiométriques :

- cation interstitiel $M_{1+x} G$
- lacune anionique $M G_{1-x}$
- anion interstitiel $M G_{1+x}$
- lacune cationique $M_{1-x} G$

Leur conductivité électrique est à la fois ionique et électronique d'où le nom de semi-conducteur. Certains composés stoechiométriques possèdent une conductivité ionique. La création de défauts s'impose, et elle résulte de la formation simultanée d'une lacune et d'un interstitiel de signes opposés ou de deux lacunes de signes opposés ou de deux interstitiels de signes opposés.

Indépendamment de leur mécanisme ces processus diffusionnels peuvent être décrits par la loi de Fick $J = -D \frac{dc}{dx}$ (3212).

Mais c correspond ici à la concentration de l'élément porteur du courant, de diffusion (ions ou lacunes). Prenons comme exemple $N_{i, O}$ à lacunes cationiques. On relie la concentration c en lacune à la pression d'oxygène P_{O_2} en écrivant qu'il y a conservation du nombre de sites (position du réseau, interstitiel ou lacune) et de charges lors de la réaction : $N_{i, O} = \frac{x}{2} O_2 + (1-x) N_i O$. Dans ces conditions, $c = K_p P_{O_2}^{1/6}$, K_p étant la constante d'équilibre de la réaction pseudo-chimique. De la même manière, la concentration des ions O^{2-} en position interstitielle dans UO_{2+x} peut être reliée à P_{O_2} par $c = K_p P_{O_2}^m$. La valeur de m dépend de la localisation des charges positives ($2+$), et des travaux expérimentaux ont montré que $\frac{1}{4} < m < 1$ en fonction de la température [2.7]. L'équation (B_2) établie § 3212 devient alors :

$$\frac{dP}{dt} = - K(P) S_0 P^m \quad (B_5)$$

Contrairement à la diffusion gazeuse dans les solides poreux, l'ordre par rapport au réactif gazeux n'est plus égal à 1, mais il ne peut y avoir confusion avec une loi de cinétique chimique puisque $K(P)$ est une fonction de la pression. Citons la diffusivité ionique de O^{2-} dans les oxydes UO_{2+x} :
 $D = 0,5 \exp\left(-\frac{28500}{RT}\right)$ pour $0 < x < 0,03$ et $600^\circ C < T < 1200^\circ C$ qui vaut alors $2,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ à $700^\circ C$ [2.7].

3.2.2.2 - Diffusion à l'état d'atome

Le cas le plus connu est celui de la diffusion de l'hydrogène dans les métaux. Après dissolution dans le solide, l'hydrogène diffuse à l'état d'atome H. La loi de Sieverts appliquée à l'équilibre entre H_2 gazeux et H en solution solide : $\frac{1}{2} H_2 = H$, permet de relier respectivement P et c selon $c = sP^{1/2}$, s étant une mesure de la solubilité de l'hydrogène dans le métal. L'équation caractéristique de ce type de régime diffusionnel s'écrit alors :
 $\frac{dP}{dt} = - K(P) S_0 P^{1/2} \quad (B_5) \quad (3.2.1.2).$

Citons la diffusivité de l'hydrogène dans l'uranium qui vaut $D = 1,908 \cdot 10^{-2} \exp[-5,82 \cdot 10^3/T] \text{ cm}^2/\text{s}$, soit $D = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ à $700^\circ C$ [2.8] et celle du carbone dans le monocarbure d'uranium de $D = 2 \cdot 10^{-4} \exp[-11 \cdot 10^3/T] \text{ cm}^2/\text{s}$ pour $1200^\circ C < T < 2100^\circ C$, soit $D = 1,14 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ à $T = 1200^\circ C$ [2.9].

3.2.2.3 - Autodiffusion dans les solides

Prenons l'exemple du monocarbure UC. L'autodiffusion de C (respectivement U) correspond à la diffusion intrinsèque de l'atome C (respectivement U) dans le réseau solide UC. Les techniques de mesure généralement employées utilisent des traceurs radioactifs et les résultats sont obtenus aux hautes températures. Dans le cas qui nous intéresse, $D_C = 0,02 \exp\left(-\frac{50000}{RT}\right)$

(cm²/s) pour 1200°C < T < 1940°C et $D_u = 0,0013 \exp\left(-\frac{64000}{RT}\right)$ (cm²/s) pour 1610°C < T < 2120°C [2.9]. La mobilité de C étant nettement supérieure à celle de U (à T = 1610°C $D_C = 3,4 \cdot 10^{-8}$ cm²/s et $D_U = 5,4 \cdot 10^{-11}$ cm²/s), c'est grâce au déplacement des atomes de carbone que progressera la diffusion entre les solides UC et U, et dont résultera la régénération de l'interface réactionnelle.

4 - COMPARAISON DES LOIS DE VITESSE REACTIONNELLE

Les lois de cinétique chimique et les lois diffusionnelles sont traduites respectivement par les équations :

$$\boxed{\frac{dP}{dt} = -k S_0 P^n} \quad (A) \quad \text{et} \quad \boxed{\frac{dP}{dt} = -\frac{D S_0}{RT a b} \frac{P^m}{P_0 - P}} \quad (B)$$

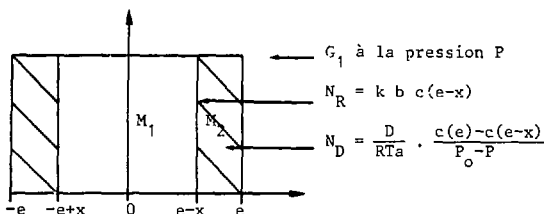
Dès lors, il est possible de les différencier d'après l'enregistrement de la pression partielle du réactif gazeux en fonction du temps. Les constantes a et b ne dépendent que du système expérimental et seront définies ultérieurement (chap. 3,3.3). Par conséquent, les paramètres à déterminer sont k, n, D, m. Leur calcul permettra d'une part, d'aboutir à la vitesse propre de chacun des processus chimique ou diffusionnel, et d'autre part, de prévoir la nature de l'étape limitante de la réaction en fonction des conditions opératoires.

Définissons N_R et N_D les flux molaires gazeux relatifs aux régimes chimiques (N_R) et diffusionnel (N_D), et rapportés à l'unité d'aire interfaciale :

$$\boxed{N_R = k b P^n} \quad \text{et} \quad \boxed{N_D = \frac{D}{RT a} \frac{P^m}{P_0 - P}}$$

Si $N_R \ll N_D$, c'est la réaction chimique qui est limitante, par contre, si $N_D \ll N_R$, le processus diffusionnel impose sa vitesse.

Enfin, l'équivalence de N_D et N_R définit un régime intermédiaire entre les régimes chimique et diffusionnel. Dans le cas où la diffusion correspond à celle du gaz dans un solide pulvérulent, $m=1$ (équation B₁), et si de plus $n=1$, on obtient alors :



$$N = N_D = N_R \Leftrightarrow \frac{c(e-x)}{\frac{1}{kb}} = \frac{c(e) - c(e-x)}{(P_o - P) \frac{RT}{D} a} = \frac{c(e)}{\frac{1}{kb} + (P_o - P) \frac{RT}{D} a}$$

$c(e)$ et $c(e-x)$ étant les concentrations du gaz aux abscisses e et $e-x$ de la plaque d'uranium envisagée. $c(e) = \frac{P}{RT}$ et la vitesse de la réaction de transformation s'écrit :

$$b \frac{dP}{dt} = S_o N = S_o \frac{P}{\frac{RT}{kb} + (P_o - P) (RT)^2 \frac{a}{D}}$$

soit

$$\frac{dP}{dt} = S_o \frac{P}{\frac{RT}{k} + (P_o - P) (RT)^2 \frac{ab}{D}}$$
 (C)

5 - CONCLUSION

Les réactions gaz-solide s'effectuent soit en régime chimique (équation A), soit en régime diffusionnel (équation B), la transition correspondant au régime intermédiaire (équation C). Dans le premier cas, l'étape lente est la réaction chimique entre le gaz et le solide, dans le second, c'est le transport du gaz vers le solide qui est mis en cause. Les conditions les plus favorables à la conversion du réactif gazeux sont celles du régime chimique et en particulier à faible taux de conversion du solide. Il s'agit donc d'éviter la formation de

ouches de produit épaisses, pour conserver un degré de propreté suffisant de la surface réactionnelle. D'autre part, s'il on souhaite consommer la majeure partie du matériau disponible tout en maintenant le régime chimique des réactions, l'utilisation de poudre d'uranium pourrait constituer un moyen satisfaisant, car elle permettent de s'affranchir des processus diffusionnels.

L'étude des lois cinétiques chimique et diffusionnelle a souligné l'importance de la surface réactionnelle, au niveau de sa réactivité mais également de sa mesure géométrique. Pour notre étude, nous avons donc choisi d'utiliser des échantillons d'uranium massif, de géométrie simple tels que des plaques ou des cylindres. Les problèmes de dilatation thermique de matériau, ou d'homogénéité de tailles de grain sont pratiquement éliminés et la mise en équation des phénomènes est plus facilement intégrables que dans le cas de matériau divisé. De plus, les lois cinétiques, en particulier de cinétique chimique initiale seront vraisemblablement transposables au cas d'une poudre, tandis que l'étude du régime diffusionnel permettra d'estimer le diamètre utile des grains.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 2.1 - R. DARRAS, *Corrosion des combustibles à base d'uranium*, dans PASCAL, *Nouveau traité de chimie minérale*, Tome XV, 4^e fascicule. Masson et Cie Editeurs (1967) pp 944-1012.
- 2.2 - J. PAIDASSI, M.L. POINTUD, R. CAILLAT et R. DARRAS, *J. Nucl. Mater.* 3,2, (1961) 162-174.
- 2.3 - M. Mc D. BAKER, L.N. LESS, S. ORMAN, *Trans. Faraday. Soc.*, 62, 2513, (1966).
- 2.4 - BERNARD, "L'oxydation des métaux", tome 1, Gauthier-Villars ed, Paris (1962).
- 2.5 - C.N. SATTERFIELD, "Mass transfer in heterogeneous catalysis", MIT Press, Cambridge, Massachusetts and London, England, 1970.
- 2.6 - D. OLANDER, "Fundamental Aspects of nuclear fuel elements". National Technical Information Service (1976).
- 2.7 - C.A. COLMENARES, *Progress in solid state chemistry* 9. Co Editors Mc Caidin and Somorjai. Pergamon Press 1975.
- 2.8 - J.B. LONDON, E.A. LARSON, *J. Chys. Chem.* 59, 2, 1973, 855-865.
- 2.9 - W. CHUBB, R.W. GETZ, C.W. TOWNLEY, *J. Nucl. Mater.* 13, 1, 1964, 63-74.

CHAPITRE 3

DESCRIPTION DE L'ETUDE EXPERIMENTALE

Les réactions chimiques ont été mises en oeuvre dans une boucle fermée, à partir des gaz N_2 , O_2 , NH_3 , CH_4 purs puis en mélange avec H_2 , et sur des échantillons d'uranium massif.

1 - SYSTEME GAZEUX

Nous utilisons les gaz de très haute pureté, conditionnés par l'AIR LIQUIDE. Compte tenu de leur taux d'impuretés (Table 1), nous les avons employés dans leur état initial, sans traitement supplémentaire.

Gaz	Pureté %	Taux d'impuretés maxima (ppm)										
		H ₂ O	O ₂	CO+CO ₂	N ₂	A ₂	H ₂	K _r +X _e	CH ₄	C _n H _m	Ne	
O ₂	99,998	3		0,4	5	12	0,1	3	0,2			
N ₂	99,9995	1	0,1	0,1		3	0,1			0,1	0,2	
H ₂	99,9999	0,5	0,1		0,1				0,1			
He	99,9999	0,7	0,15		0,6		0,08		0,01		0,6	
NH ₃	99,995	10	2	5	10							
CH ₄	99,9995	2	0,5	0,1	2		0,1			0,1		

Table 1 : Composition des gaz d'après l'Air Liquide

Les mélanges ont été réalisés en injectant successivement chacun des gaz dans une boucle fermée. Le relevé des pressions partielles définit leur composition. Après un temps de repos (environ 2 heures) pour permettre l'homogénéisation par diffusion, elle a été contrôlée par chromatographie.

2 - SYSTEME SOLIDE

Les solides ont été élaborés par la SICN sous forme de cylindre ou plaque, dans de l'uranium appauvri de pureté 99,5 %. Les analyses du fournisseur indiquent la composition en ppm :

Fe	Al	C	S _i	M _n	Cr	Ni	Cu	B	M _o
1185	655	585	< 90	< 20	1700	80	< 30	< 0,2	500

La première phase de l'expérience consiste à préparer ces échantillons, de manière à obtenir des états de surface reproductibles en réactivité (effet des défauts (chap. 2.12)) et mesurables en grandeur réelle (effet de la rugosité). Il s'agit principalement de détruire l'oxyde, toujours présent à la surface de l'uranium

2.1 - Traitement de la surface des échantillons d'uranium

Les techniques les plus couramment utilisées sont les polissages mécanique, chimique et électrolytique. Dans le dernier cas, Adda [1.11] a démontré expérimentalement que la réactivité de l'uranium vis à vis de O₂ et N₂ diminuait nettement, la cause invoquée étant l'adsorption chimique d'une couche d'oxygène atomique, au cours du polissage. Toutefois, le chauffage sous-vide de ces échantillons permet d'éliminer tout effet protecteur, et pour expliquer ce phénomène, deux mécanismes peuvent être envisagés : la désorption de l'oxygène atomique ou la modification de la structure de l'oxyde surfacique. D'autre part, le chauffage sous-vide semble conduire à des résultats reproductibles. De nombreux auteurs ont préféré l'utilisation du polissage chimique, par l'acide nitrique par exemple [3.1, 3.2] ou du polissage mécanique, par abrasion [3.3, 3.4, 3.5, 3.6], qui détruisent l'oxyde surfacique.

Nos échantillons usinés étant assez oxydés, nous avons choisi d'effectuer un décapage rapide dans de l'acide nitrique (de pureté analytique) puis un polissage mécanique à l'aide de papier abrasif (pendant 1 heure on utilise successivement des grains de plus en plus fins).

2.2 - Mesure de la surface réactionnelle

Une fois le traitement appliqué, nous avons mesuré la rugosité de deux échantillons. L'état mécanique des surfaces solides est caractérisé par deux grandeurs : ondulation et rugosité. L'ondulation correspond à un écart par rapport au plan (Fig. 3.1) tandis que la rugosité est définie par la moyenne arithmétique des hauteurs des pics observés sur une ondulation (Fig. 3.2).

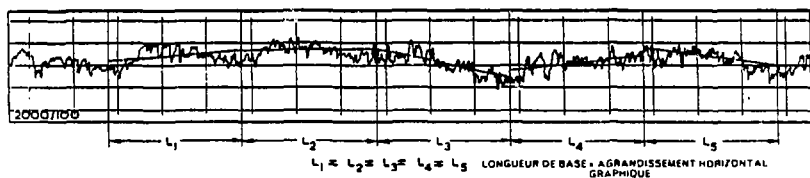


Figure 3.1 : Ondulation d'une surface

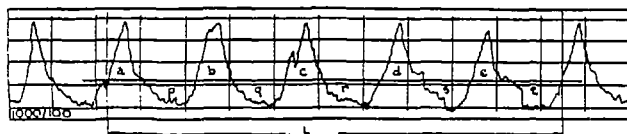


Figure 3.2 : Rugosité d'une surface

L'enregistrement des profils des échantillons au rugosimètre a noté une rugosité moyenne de 0,15 micron, pour chacun d'eux. En terme technique, ceci correspond à une excellente rectification et un bon début de polissage. Dans ces conditions, nous pensons qu'il est raisonnable d'assimiler la mesure géométrique des plaques et cylindres d'uranium ($5 \text{ cm}^2 < S < 30 \text{ cm}^2$) à la mesure de la surface réelle.

3 - DESCRIPTION DE L'EXPERIENCE ET DE LA METHODE DE MESURE

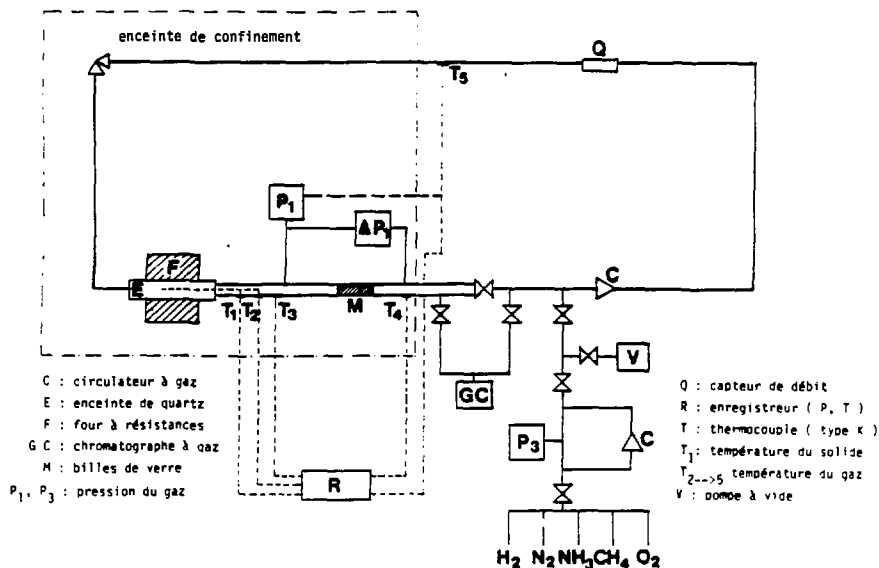


Figure 3.3 : Schéma de principe de l'appareil

Les échantillons solides sont placés dans une enceinte réactionnelle de quartz et la mise en température à $T = 700^\circ\text{C}$ s'effectue sous-vide, pendant deux heures. L'uranium est donc présent en phase β , les transformations $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \gamma$ ayant lieu respectivement à 660°C et 770°C environ. Cette enceinte est

complètement incluse dans un four à résistance thermostaté et calorifugé, puis reliée de part et d'autre à la boucle d'acier inoxydable, dans laquelle circulent les gaz à la température ambiante (Fig. 3.3). La présence d'hydrogène dans les mélanges gazeux à traiter a imposé une sélection des matériaux utilisables pour la construction de la boucle totale du réacteur ; c'est pourquoi elle est divisée en deux parties. En effet, H_2 diffusant très rapidement dans les métaux, nous ne pouvions chauffer à $700^\circ C$ une enceinte réactionnelle métallique.

Les mélanges gazeux, préparés dans une première boucle, sous une pression P_3 sont ensuite injectés dans la boucle fermée du réacteur de volume total 2,5 litres environ. Les taux de fuite, détectés par spectrométrie de masse, sont inférieurs à 10^{-9} Pa.m³/s. Des thermocouples en chromel-alumel mesurent la température du solide à T_1 et celles des gaz à T_{2-5} . Des transmetteurs de pression capacitif fournissent la pression à P_1 et $P_1 + \Delta P_1$. Enfin, un chromatographe placé en dérivation de la boucle fermée indique la composition du mélange gazeux. L'enregistrement de ces mesures définit totalement l'évolution du système gazeux en fonction du temps.

Nous avons préféré construire un réacteur sous forme de boucle fermée plutôt que de ballon, pour des raisons d'ordre technologique : chauffage du système gaz-solide à $700^\circ C$ et simultanément mesure d'une pression gazeuse, mais aussi pour s'affranchir des problèmes liés à la diffusion gazeuse. En effet, certaines réactions devant libérer de l'hydrogène, il sera nécessaire de prélever des échantillons gazeux afin d'analyser l'évolution de leur composition au cours du temps. Le mélange réactif $-H_2$ doit donc être homogène. Un ballon de volume égal à celui d'une boucle possède un diamètre très nettement supérieur à celui de la tuyauterie qui compose l'enroulement. Aussi, le temps de diffusion de H_2 vers la paroi extérieure sera beaucoup plus long dans le premier cas que dans le second, et l'erreur de mesure de la composition du mélange en fonction du temps d'autant plus grande. Nous avons encore tenté d'améliorer l'homogénéisation en plaçant un empilement de billes de verre entre l'enceinte réactionnelle (enceinte de quartz) et le lieu de prise d'échantillon (au niveau du chromatographe) (Fig. 3.3).

3.1 - Mesure de la pression partielle des gaz

L'enregistrement de la pression partielle des gaz en fonction du temps résulte de la mesure de la pression totale P_1 , et de la composition du mélange par chromatographie. Les capteurs de pression utilisés (Rosemount) sont compensés : ceci signifie qu'ils prennent en compte les écarts entre la température de référence des étalonnages, soit $T = 24^\circ\text{C}$ et la température au point de mesure pour $- 18^\circ\text{C} < T < 65^\circ\text{C}$. Connaissant les caractéristiques des appareils on peut alors faire un calcul d'erreur.

Caractéristiques de performance des capteurs :

- erreur statique : $\pm 0,1$ % de la pleine échelle
- effet de température : . point nul 24°C
. $\pm 0,018$ % de l'échelle/ 1°C + $0,018$ % de la lecture/ 1°C

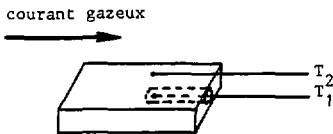
Une pression de $5 \cdot 10^4$ Pa mesurée avec un capteur de 10^5 Pa dans des conditions de température pouvant varier de 3°C sera donc affectée d'une erreur de : $0,2 \cdot 10^{-2} \times 10^5 + 0,054 \cdot 10^{-2} \times 3 \times 10^5 = 3,6 \cdot 10^2$ Pa soit $0,75$ % d'erreur relative. P_1 est situé dans une enceinte de confinement (Fig. 3.3) à $T = 30^\circ\text{C}$. A leur sortie du four, les gaz, chauds, provoquent une variation de la température du milieu ambiant. Son enregistrement a montré qu'elle s'élevait de 28°C (température initiale quand $T_1 = 700^\circ\text{C}$) à la valeur stable de 30°C , une heure après l'injection des gaz frais. L'erreur relative sur la mesure de P_1 peut donc être minime, à condition d'utiliser des capteurs de pression appropriés aux valeurs à mesurer.

La composition des mélanges est déterminée par chromatographie en phase gazeuse, et le détecteur employé est un catharomètre (PERKIN ELMER). Le principe repose sur la comparaison entre la conductivité thermique du gaz à analyser et celle du gaz vecteur. La détection d'hydrogène nous a conduit à choisir l'argon en tant que gaz vecteur. Et la séparation de H_2 , N_2 , O_2 , CH_4 , NH_3 , a nécessité l'emploi de deux colonnes : une colonne de type Porapak et un tamis moléculaire placées en série. Les gaz sont injectés à l'aide d'une vanne à 10 voies qui permet de sélectionner l'une ou l'autre des colonnes. Ainsi, H_2 , N_2 , O_2 et CH_4 , sont séparés successivement après leur passage sur la colonne Porapak et le tamis moléculaire, tandis que NH_3 ne traverse que la colonne Porapak. Les facteurs de

réponse, mesurés relativement à chacun des constituants (rapport de la pression amont à la surface du pic) sont constants et reproductibles à 2 % environ, dans une gamme de pression comprise entre $3 \cdot 10^4$ Pa et $3 \cdot 10^3$ Pa, et pour N_2 , O_2 , CH_4 , NH_3 . En deçà, leur valeur diffère et la précision est moins bonne. La réponse de H_2 pur est moins bien linéaire, mais nous avons constaté que la présence d'autres gaz en mélange la stabilisait ; et la reproductibilité des résultats atteint 1 % dans les différents domaines de pression à considérer. Enfin, les étalonnages sont effectués pour chaque type de mélange gazeux intervenant dans les réactions chimiques étudiées.

3.2 - Mesure de la température réactionnelle

Deux thermocouples en chromel-Alumel sont utilisés à cet effet : l'un, T_1 , est logé dans le solide par l'intermédiaire d'un perçage, l'autre, T_2 , mesure la température du gaz à proximité du métal (environ 1 cm).



Le perçage est situé dans l'axe des plaques ou cylindres d'uranium. Son diamètre, 1 millimètre, est égal à celui du thermocouple T_1 . Aucun joint n'assure son isolation thermique, mais

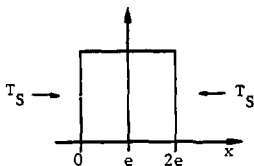
on peut considérer qu'il est entièrement rempli par T_1 . Le thermocouple, en contact avec les parois du trou cylindrique ou en butée, mesure donc certainement la température du solide. Sinon, il mesure celle qui règne dans la cavité et qu'il nous faut définir. L'apport du gaz dans cette cavité est très inférieur à la quantité qui entoure les échantillons d'uranium, et compte tenu du sens de l'écoulement gazeux, le renouvellement en gaz frais est mal assuré. La température dans le trou cylindrique correspond donc pratiquement à celle du solide et résulte d'échanges de chaleur par conduction ou rayonnement.

Les échantillons d'uranium sont préalablement chauffés sous-vide pendant deux heures, à la température réactionnelle souhaitée : $T_0 = T_1 = T_2$. Puis on injecte les gaz. Si la température reste stable alors $T_1 = T_2 = T_0$ et la température

réactionnelle est définie. Par contre dans le cas où la réaction est très exothermique, nous avons observé $T_1 > T_2 > T_0$.

Dans quelles conditions la température réactionnelle, c'est-à-dire la température de la surface des solides T_S , peut elle être approchée par T_1 ? Nous avons utilisé des plaques ou cylindres d'uranium, d'épaisseur 2 mm et diamètre 5 mm de manière à minimiser l'écart entre T_1 et T_S .

Application numérique en cas d'une plaque d'épaisseur 2 mm :



La température initiale de la plaque est homogène et vaut T_0 . Supposons qu'à l'instant $t = 0$ on applique T_S sur chaque face.

On cherche alors à calculer l'écart entre T_S et $T(x=e)$ ($=T_1$) en fonction du temps. L'équation à résoudre est :

$$\alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial T}{\partial t} \text{ avec } \alpha = \frac{\lambda}{\rho C_p} \text{ diffusivité thermique de l'uranium.}$$

Dans ces conditions, la solution de l'équation est :

$$\frac{T - T_S}{T_0 - T_S} = \frac{4}{\pi} \left\{ e^{-\frac{t}{\tau}} \sin \frac{\pi}{2e} x + \frac{1}{3} e^{-\frac{9t}{\tau}} \sin \frac{3\pi}{2e} x + \frac{1}{5} e^{-\frac{25t}{\tau}} \sin \frac{5\pi}{2e} x \dots \right\} \quad [3.7]$$

avec $\tau = \frac{4L^2}{\alpha \pi^2}$; $\alpha = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ d'où $\tau = 3,37 \cdot 10^{-2} \text{ s}$.

Le calcul montre que si $T_0 - T_S = 50^\circ\text{C}$, alors $T(x=e) = T_S$ en moins d'une seconde. La réponse est donc pratiquement instantanée.

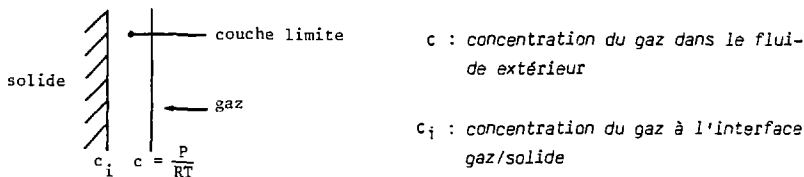
En conclusion, la mesure de T_1 ($T(x=e)$) équivaut d'une part à celle de T_S , et d'autre part, elle rend parfaitement compte des fluctuations de température qui peuvent se produire à la surface des solides. Aussi, c'est la mesure de T_1 qui définira la température réactionnelle.

3.3 - Conditions opératoires

Un circulateur à gaz étanche, et un débitmètre mesurent et régulent le débit massique à environ $8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$. Les vitesses réactionnelles sont indépendantes du débit car seul le gaz entourant le solide réagit. Toutefois, il doit avoir une valeur suffisante pour que l'échantillon d'uranium soit constamment immergé dans un réactif (par exemple l'oxydation de l'uranium avec un mélange $\text{H}_2 - \text{O}_2$ a montré qu'il y avait un rapide épuisement de O_2 aux alentours du solide quand le débit était nul). Par contre, le temps de passage t_p du gaz dans l'enceinte réactionnelle doit être supérieur au temps de diffusion t_D de H_2 du solide vers la paroi, pour que le mélange soit homogène au moment de la prise d'échantillon : $t_p = \frac{L \cdot \pi R^2}{Q} > t_D = \frac{R^2}{D}$, L étant la distance que parcourt le gaz, depuis le solide jusqu'au point de prise d'échantillon, R le rayon de tuyauterie et D la diffusivité moléculaire de H_2 dans le mélange.

Le fournisseur NOVAIR nous a proposé un circulateur à accouplement magnétique de performance $3,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s} < Q < 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$. Des essais réalisés dans cette gamme avec de l'ammoniac ont confirmé que la réaction n'était pas influencée par le débit gazeux, l'inégalité $t_p > t_D$ étant vérifiée.

Dans les conditions que nous avons définies, on peut estimer la résistance au transfert externe de la phase gazeuse vers la phase solide (chap. 2, 3.2.1.1).



Soit N_t le flux de transfert externe de la phase gazeuse vers la phase solide et \mathcal{R} , le taux de transformation chimique du gaz, par unité de surface :

$$N_t = k_D (c - c_i) = \mathcal{R} \text{ d'où } \frac{c - c_i}{c} = \frac{\mathcal{R}}{k_D c}$$

Pour T et P fixées, l'écart $\frac{c - c_i}{c}$ sera d'autant plus grand que \mathcal{D} est grand. Les expériences ont montré que le cas le plus défavorable est celui de l'oxydation (réaction la plus rapide), le plus favorable étant celui de la réaction uranium-méthane.

La relation suivante est défini le nombre de Sherwood, Sh, pour une sphère de diamètre d :

$$Sh = 2 + 1,8 Re^{1/2} Sc^{1/2} \quad [3.8]$$

$$\text{avec } Sh = \frac{k_D d}{\mathcal{D}}, \quad Re = \frac{\rho u d}{\mu}, \quad Sc = \frac{\mu}{\rho \mathcal{D}}$$

Nous nous sommes reportés à ce cas particulier en considérant que les échantillons étaient équivalents à des sphères de diamètre $d = 2$ cm. La pression variant en fonction du temps, nous effectuerons les calculs à l'instant initial.

a) cas de l'oxygène

$$c = 2,5 \text{ mole/m}^2$$

$$\mathcal{D} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$\rho_0 = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ mole/s.m}^2$$

$$\rho = 8 \cdot 10^{-2} \text{ kg/m}^3$$

$$u = 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ m/s}$$

$$d = 2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

$$T = 700^\circ\text{C}$$

$$\mu = 45 \text{ Pa.s}$$

$$\text{D'où } Re = 4,2 \cdot 10^{-6}, \quad Sc = 9,3 \cdot 10^{-5}, \quad Sh = 2,36$$

$$\text{et } k_D = \frac{2,36 + 6 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^{-2}} = 7 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$$

$$\text{on en déduit } \frac{c - c_i}{c} = \frac{1,9 \cdot 10^{-2}}{7,10^{-2} \times 2,5} = 0,1$$

b) cas du méthane

$$c = 2,5 \text{ mole/m}^3$$

$$\mathcal{D} = 6,8 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$\rho_0 = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mole/m}^2.\text{s}$$

$$\rho = 4 \cdot 10^{-2} \text{ kg/m}^3$$

$$u = 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ m/s}$$

$$d = 2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

$$T = 700^\circ\text{C}$$

$$\mu = 28 \text{ Pa.s}$$

$$\text{D'où } Re = 3,4 \cdot 10^{-6}, \quad Sc = 1,06, \quad Sh = 2,34$$

$$\text{et } k_D = \frac{2,34 \times 6,8 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^{-2}} = 7,9 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$$

$$\text{et } \frac{c - c_i}{c} = \frac{1,7 \cdot 10^{-4}}{7,9 \cdot 10^{-2} \times 2,5} = 8,5 \cdot 10^{-4}$$

Il semble donc raisonnable de négliger la résistance au transfert externe et d'assimiler la concentration du gaz C_i à sa valeur dans le fluide extérieur

$$C = \frac{P}{RT}$$

3.4 - Définition des constantes a et b et calcul de l'épaisseur de la couche de produit solide

Il est possible de différencier les régimes chimique et diffusionnel, d'après la variation des pressions partielles des réactifs gazeux (chap. 2, 4). Elles sont mesurées ponctuellement à débit nul, afin d'éviter toute perturbation due à l'aspiration du circulateur. Les lois de cinétique chimique et diffusionnelle obéissent respectivement aux équations : $\frac{dP}{dt} = -k S_0 P^n$ (A) (chap. 2, 3.1.2) et $\frac{dP}{dt} = \frac{-DS_0}{RT} \frac{P^m}{(P_0 - P)}$ (B) (chap. 2, 3.2). Nous nous proposons de définir les constantes a et b propres à notre système expérimental.

Reprenons le cas d'une plaque de surface totale S_0 constante et d'épaisseur $2e$ (plaque "semi-infinie"). Dans la pratique, ses dimensions seront choisies de sorte que la longueur (L) et la largeur (l) soient très supérieures à l'épaisseur ($2e$) (en respectant les limitations technologiques du fournisseur). Dans ces conditions, $S_0 = 2 L l$ est pratiquement invariante. Les masses m_0 et m des échantillons d'uranium aux instants t_0 et t valent respectivement $m_0 = S_0 \rho e$ et $m = S_0 \rho (e-x)$, ρ étant la densité de l'uranium. La différence $m_0 - m$, et par suite l'épaisseur de la couche de produit solide $x = \frac{m_0 - m}{\rho S_0}$, sont proportionnelles au nombre total de moles gazeuses consommées à l'instant t .

Schématiquement, on peut diviser la boucle expérimentale en trois parties :

- un volume v à la température $t = 700^\circ\text{C}$ (d'après l'étalonnage du four)
- un volume V_A à la température T_A situé dans l'enceinte de confinement
- un volume V_B à la température ambiante, T_B (régulée par un système de climatisation).

Les températures moyennes T_A et T_B ont été calculées expérimentalement, en fonction de leur variation par unité de volume, grâce aux différents thermocouples situés sur la boucle (Fig. 3.3). Rapidement stabilisées à 30°C et 22°C respectivement, elles varient de moins de 1°C au cours de l'expérience.

La variation du nombre de moles gazeuses entre $t_0 = 0$ et t vaut alors :

$$\Delta n = \frac{(P_0 - P)}{R} \left[\frac{v}{T} + \frac{V_A}{T_A} + \frac{V_B}{T_B} \right]$$

D'où $x = a (P_0 - P)$ et $a = \frac{\nu M_U}{\rho S_0 R} \left[\frac{v}{T} + \frac{V_A}{T_A} + \frac{V_B}{T_B} \right]$

avec ν : coefficient stoechiométrique du gaz dans l'équation de la réaction chimique et M_U : masse molaire de l'uranium ($M_U = 238$ g).

La vitesse de disparition du réactif gazeux est égale à la variation au cours du temps du nombre de moles ayant réagi à la température $T = 700^\circ\text{C}$. Le système expérimental étant une boucle fermée, à l'instant t , la loi des gaz parfaits s'écrit : $P \left[\frac{v}{T} + \frac{V_A}{T_A} + \frac{V_B}{T_B} \right] = n R$.

On en déduit $\frac{dn}{dt} = b \frac{dP}{dt}$ avec :

$$b = \frac{1}{R} \left[\frac{v}{T} + \frac{V_A}{T_A} + \frac{V_B}{T_B} \right]$$

Les valeurs moyennes de a et b sont d'environ : $a = \frac{\nu}{S_0} \times 10^{-11} \text{ m.Pa}^{-1}$ et $b = 9 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 3.1 - M. Mc D. BAKER, L.N. LESS, S. ORMAN, *Trans Faraday Soc.* 62, 2513 (1966).
- 3.2 - R.L. JACKSON, J.B. CONDON, L.M. STECKEL, Union Carbide, Report n° Y-2078.
- 3.3 - A.G. RITCHIE, *J. Nucl. Mater.* 102, (1981) 170-182.
- 3.4 - J. PAIDASSI, M.L. POINTUD, R. CAILLAT et R. DARRAS, *J. Nucl. Mater.* 3, 2, (1961) 162-174.
- 3.5 - M.W. MALLETT and A.F. GERDS, *J. Electrochem. Soc.* 102, (1955), 292.
- 3.6 - B.E. HOPKINSON, *J. Electrochem. Soc.* 106, (1959), 102.
- 3.7 - E.R.G ECKERT, "Heat and Mass Transfert", Mc Graw Hill Book Compagny, 1959.
- 3.8 - O. LEVENSPIEL, "chemical reaction engineering", Wiley (1972).

CHAPITRE 4

REACTIONS D'OXYDATION DE L'URANIUM

1 - ETUDE DES OXYDES D'URANIUM

Les oxydes d'uranium présentent de grandes plages de non stoechiométrie, le rapport O/U variant de 2 à 3. En effet, l'uranium possède plusieurs états de valence, les niveaux 4, 5, 6 étant les plus stables. Les diagrammes de phases sont assez complexes.

1.1 - Diagrammes de phases

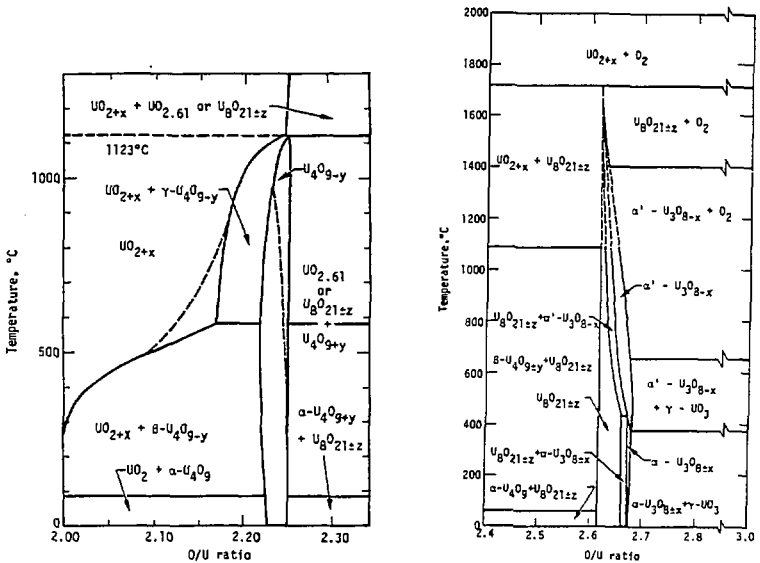


Figure 4.1 : Diagramme de phases de l'oxyde d'uranium [4.1, 4.2]

Le bioxyde d'uranium n'est pas stable en présence d'oxygène, ceci dès la température ambiante. Il s'enrichit en oxygène et conduit, soit à la formation d'un oxyde hyperstoéchiométrique de formule UO_{2+x} ($x < 0,25$) soit à un équilibre entre oxydes intermédiaires (certains étant plus ou moins hypothétiques U_3O_{17}) [4.1, 4.2, 4.2].

La phase UO_{2-x} n'apparaît qu'aux hautes températures. Aux faibles températures, le rapport O/U inférieur à 2, correspond à un mélange de UO_2 et d'uranium [4.1]. Pour un rapport O/U compris entre 2,61 et 2,67, on remarque également la présence d'une ou plusieurs phases. Il n'existe pas de diagramme de phases très bien défini (ils sont souvent différents). Aussi, on conclue généralement qu'il existe un composé non stœchiométrique aux alentours de $O/U = 8/3$, le plus souvent déficient en oxygène, et on nomme cette phase U_3O_{8-x} [4.4].

1.2 - Structure des oxydes

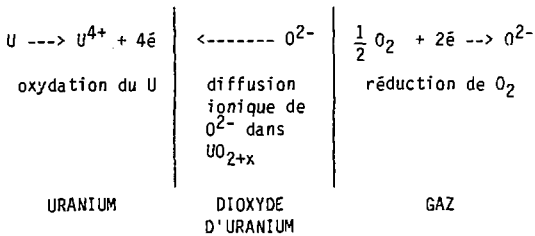
Trois phases distinctes ont été mises en évidence par diffraction aux rayons X [4.1, 4.2].

- une première phase cubique pour des compositions allant de UO_2 à U_3O_7 ,
- une deuxième phase orthorhombique, pour des compositions allant de U_2O_5 à U_3O_8 ,
- une troisième phase étant UO_3 .

Considérons le rapport φ du volume de l'oxyde à celui de l'uranium $\varphi(UO_2) = 1,94$ et $\varphi(U_3O_8) = 3,02$. Ces rapports étant supérieurs à l'unité, les oxydes recouvrent totalement le métal et subissent des effets de tractions et de compression mécanique, favorables à la formation de défauts [4.3].

1.3 - Conductivité électrique des oxydes d'uranium

Les écarts à la stœchiométrie des oxydes d'uranium leur confèrent une conductivité électrique. Elle a toute son importance dans le mécanisme de la réaction chimique puisqu'en effet, l'épaississement de la couche de dioxyde UO_2 résulte de la diffusion des ions O^{2-} vers le métal [4.1, 4.2, 4.3].



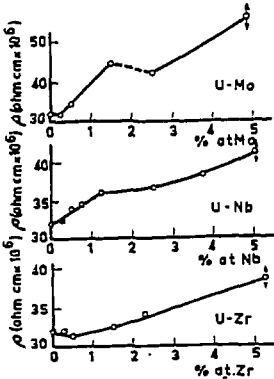
A des températures inférieures ou égales à 800°C, UO_2 est un semi conducteur extrinsèque de type p (interstitiel anionique). Dans la phase UO_{2+x} , l'oxygène en excès occupe les sites interstitiels, et la conductivité électrique σ est une fonction croissante de x : $\sigma = \frac{3,8 \cdot 10^6}{T} 2x (1-x) \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$ pour $x < 0,25$ et $500^\circ C < T < 1150^\circ C$ [4.2, 4.5]. En application numérique, $\sigma = 15,3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pour $x = 0,2$, $T = 527^\circ C$, $E \approx 0,3 \text{ eV}$. Puis σ diminue dès l'apparition des phases U_3O_7 et U_3O_8 , semi-conducteurs de type n (lacune anionique) : $10^{-5} < \sigma < 10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pour $50^\circ C < T < 850^\circ C$ [4.2].

Si l'étape lente de la réaction d'oxydation est la diffusion ionique de O^{2-} dans UO_{2+x} (chap. 2, 322), la création de défaut et la modification de structure de cette couche pourrait alors contribuer à augmenter sa conductivité et par conséquent, accélérer la vitesse réactionnelle. Nous nous sommes intéressés à deux effets : l'effet d'éléments d'addition et celui de l'état de surface sur l'oxydation de l'uranium.

1.4 - Effets d'éléments d'addition

Il serait possible, d'après WAGNER [4.3] de prévoir l'influence de faibles concentrations en éléments d'addition sur la vitesse d'oxydation, dans le cas où la diffusion ionique est bien le facteur limitant. Ainsi, moyennant certaines conditions, la présence d'ions de valence plus élevée que celle prise par l'uranium dans UO_2 (soit > 4) pourrait accélérer la réaction, puisqu'elle entraînerait une augmentation du nombre d'anions interstitiels. Pour cela, il est nécessaire que les deux ou plusieurs oxydes considérés se forment simultanément et qu'ils puissent entrer en solution solide. Enfin, pour que les oxydes soient uniformes des points de vue de la structure et de la composition, il paraît utile que l'alliage soit monophasé, ou à la rigueur, qu'il renferme une

très fine dispersion homogène d'une seconde phase: Zirconium (valence + 4), niobium (valence + 5) et molybdène (valence + 6) auraient pu convenir. La réalisation d'alliage U-Zr, U-Nb, U-Mo a montré qu'ils étaient beaucoup plus résistants à la corrosion que l'uranium pur, dans le cas d'ajouts supérieurs à 10 % atomique [4.6].



Aux faibles teneurs, la résistivité de ces alliages est assez similaire à celle de U (Fig. 4.2). L'objectif des auteurs étant de fabriquer des solides très faiblement oxydables, nous n'avons pas trouvé les expériences qui nous intéressaient. Il nous est alors difficile de tirer des conclusions.

Figure 4.2 : Résistivité d'alliages trempés de γ , mesurée à 293 K [4.6]

Enfin, l'inclusion d'impuretés telles que M_o , C_u , R_n , Al , B_e , S_i , C dans l'uranium en quantité totale inférieure à 1 %, n'accroît que légèrement la corrosion dans l'oxygène à 200°C. Par contre avec du carbone, ce type de corrosion, dit par pustule, reste effectif sur l'oxydation dans le gaz carbonique jusqu'à 600°C [4.3].

1.5 - Influence de l'état de surface

L'état de la surface de l'uranium a une grande influence sur les vitesses d'oxydation, les résultats variant suivant que les échantillons sont polis électrolytiquement ou mécaniquement. Il s'agit de préparer la surface métallique, toujours recouverte d'une pellicule de UO_2 , dès la température ambiante. Le

polissage électrolytique provoque la formation d'un film protecteur d'oxygène atomique, qui diminue fortement la vitesse d'oxydation, surtout aux basses températures [4.7]. En revanche, un polissage mécanique, telle l'abrasion, accroît de trois à quatre fois la vitesse de la réaction. Enfin, le chauffage sous-vide entre 200°C et 500°C des échantillons polis accélère fortement la vitesse réactionnelle et présente en outre l'avantage de fournir des états de surface reproductibles [4.7]. Le mécanisme proposé est la modification de structure de UO_2 , qui pourrait ensuite fixer un excès d'oxygène par chauffage dans ce gaz [4.8]. Il en résulte alors une augmentation de la conductibilité électrique de l'oxyde, donc de la réactivité chimique.

2 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES REACTIONS D'OXYDATION DE L'URANIUM

La densité extrêmement élevée de l'uranium par rapport à ses produits de corrosion ($\varphi(UO_2) = 1,94$ $\varphi(U_3O_8) = 3,02$), laisse supposer qu'il pourra se former à la surface du métal une couche d'oxyde parfaitement continue et protectrice. Or les oxydes trop couvrants, subissent des tractions qui entraînent leur éclatement, éliminant tout effet de protection [4.3, 4.7].

2.1 - Composition de l'oxyde formé par la réaction de O_2 ou de l'air

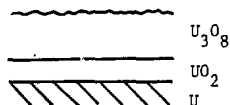
Indépendamment de la température réactionnelle, l'oxyde produit est divisé en une succession de couches : une couche compacte très adhérente à la surface de l'uranium, et une couche extérieure plus pulvérulente [4.7, 4.9]. Un examen par diffraction aux rayons X a montré que la couche la plus proche du métal ne renfermait que du dioxyde UO_2 . Compacte, elle peut constituer une protection pour le métal. Par contre, la nature des autres couches successives dépend de la température. De la température ambiante à 110°C, on ne forme que UO_2 . A partir de 127°C, apparition de U_3O_7 , et vers 300°C, apparition de U_3O_8 , oxyde très pulvérulent. Sa zone de stabilité se situe entre 300°C et 600°C. Au-delà, l'oxyde est beaucoup plus dense et la composition évolue vers U_2O_5 puis revient à UO_2 aux très hautes températures [4.2, 4.3].

La composition du produit de la réaction d'oxydation, évaluée selon plusieurs étapes :

- formation de UO_2 à la surface de l'uranium,

- enrichissement de UO_2 en oxygène, jusqu'à l'obtention de la phase UO_{2+x} $x < 0,25$,
- parallèlement à sa pénétration dans l'uranium, UO_{2+x} s'oxyde jusqu'à la formation du mélange $UO_{2+x} - U_3O_8$.

Ainsi, aux températures supérieures à 300°C environ, la formation de l'oxyde pulvérulent U_3O_8 au sein des couches successives, provoque leur desquamation, et détruit leur effet protecteur.



2.2 - Composition de l'oxyde formé par la réaction de H_2O

Les auteurs s'entendent sur deux domaines de températures : pour $T < 300^\circ C$ et $600^\circ C < T < 1000^\circ C$, l'oxydation de l'uranium par la vapeur d'eau conduit à la formation du dioxyde UO_2 , aucune trace de U_3O_8 n'ayant été décelée (sous une pression de vapeur d'eau de 1 atm) [4.10]. Il est beaucoup plus fissuré que le dioxyde UO_2 produit par la réaction de O_2 sec, ce qui suggère que les mécanismes des deux réactions sont différents. Toutefois, il se densifie à mesure que la température augmente, et au-delà de 900°C il est tout à fait compact.

A 300°C uniquement, Hopkinson signale l'apparition de U_3O_8 , tandis que d'autres travaux concluent que 92 % de l'oxyde formé à 400°C est constitué de U_3O_8 [4.10].

2.3 - Etude expérimentale de la réaction de O_2

L'ensemble des études dont nous rendons compte ont été effectuées à pression constante. Adda [4.7] a démontré expérimentalement que la vitesse d'oxydation de l'uranium était influencée par plusieurs effets, en particulier, l'état de surface du métal et la composition de l'atmosphère oxydante. Aux températures comprises entre 350°C et 450°C, les auteurs ont également constaté des anomalies cinétiques et d'échauffement, [3.11]. La réaction est très exothermique ($\Delta H^\circ (298 K) = - 258 \text{ kcal/mole}$) et la couche d'oxyde, compacte,

provoque un isolement thermique. En éclatant, elle met à nue la surface de l'uranium, plus réactive que UO_2 , et à température plus élevée que sa valeur initiale, ce qui augmente la vitesse d'oxydation. Puis la couche d'oxyde se reforme, éclate à nouveau dès qu'elle atteint une épaisseur limite, et provoque ainsi des oscillations de la vitesse et de la température de l'échantillon. Ce type d'anomalie s'estompe à mesure que la température réactionnelle initiale augmente, et disparaît dès $500^\circ C$ [4.7].

Nous pensons que ces effets pourraient expliquer, partiellement, l'imprécision des valeurs des énergies d'activation apparente de l'oxydation par O_2 sec, proposée dans la littérature. En-dessous de $400^\circ C$, l'ordre de grandeur est de 20 kcal/mole [4.2, 4.3, 4.7], un auteur ayant toutefois signalé une valeur moyenne de 12 kcal/mole à $180^\circ C < T < 250^\circ C$ [4.7], et de $450^\circ C$ à $627^\circ C$, elle serait de 14 kcal/mole [4.2].

La plupart des études ont été effectuées à pression constante, $10^4 P_a < P < 10^5 P_a$. On constate que les courbes d'oxydation sont de forme paraboliques au-dessous de $125^\circ C$, et linéaire de $125^\circ C$ à $300^\circ C$ environ. Au-delà, les courbes peuvent présenter des déformations dues aux éclatements de la couche compacte, mais les lois de vitesses, paraboliques pendant un court instant initial, tendent très rapidement vers des lois linéaires, confirmant l'élimination de tout effet protecteur du métal [4.2, 4.3, 4.7].

2.4 - Evolution des vitesses des réactions d'oxydation en fonction de la température

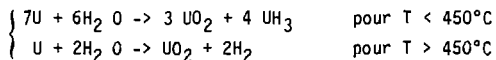
Toute réaction chimique possédant une énergie d'activation, la vitesse réactionnelle évolue avec la température. Mais dans le cas d'une réaction gaz-solide, la compacité du produit solide formé est également à prendre en compte. Les températures voisines de $300^\circ C$ correspondent à un changement de régime des réactions d'oxydation de l'uranium. Toutefois, il faut distinguer l'oxydation par l'oxygène sec et par la vapeur d'eau. Dans le premier cas il s'agit d'une accélération mais dans le second d'une décélération. Entre $300^\circ C$ et $600^\circ C$ au moins, l'apparition de l'oxyde U_3O_8 pulvérulent modifie la structure des couches compactes sous-jacentes. Plus rugueuses, elles perdent leur effet protecteur, et les vitesses réactionnelles augmentent avec la température. Enfin, on observe un optimum compris entre $700^\circ C$ et $900^\circ C$. Au-delà, elles se stabilisent ou diminuent, suite à l'évolution de structure des couches de produits qui se densifient et redeviennent protectrices aux plus hautes températures [4.3, 4.10].

2.4.1 - Oxydation par l'oxygène sec

La vitesse réactionnelle croît lentement de la température ambiante à 300°C. Seul le dioxyde d'uranium UO_2 est formé. Il s'enrichit en oxygène (UO_{2+x}) jusqu'à l'apparition de U_3O_8 , phase très pulvérulente. La vitesse réactionnelle s'accroît alors brutalement jusqu'à 700°C. Puis la couche extérieure d'oxyde redevient protectrice et la vitesse se stabilise ou diminue [4.3].

2.4.2 - Oxydation par la vapeur d'eau

Deux types de réaction sont à considérer (chap. 1, 12) :



Aux températures inférieures à 300°C, l'hydrure d'uranium est stable tant que la pression en hydrogène est supérieure à $1,2 \cdot 10^4$ Pa. Le dioxyde d'uranium qui apparaît simultanément est très fissuré du fait de la présence de UH_3 au sein même de la phase UO_2 . Les attaques du solide sont donc favorisées. Mais la compacité de UO_2 formé dépend de l'humidité relative de l'atmosphère. A faible teneur en eau, la quantité de UH_3 sera moindre [4.11]. Aussi, selon les conditions opératoires, cet oxyde peut être plus ou moins pulvérulent que la phase U_3O_8 qui se formera vers 300°C. Il s'ensuit une variation positive ou négative de la vitesse réactionnelle à $T = 300^\circ C$. Entre 450°C et 800°C, l'interprétation des résultats devient difficile car ils sont peu reproductibles ; ils augmentent de manière irrégulière avec la température [4.10]. L'étude du mécanisme de la réaction suggère qu'il y a ionisation de H_2O en H^+ et OH^- à l'interface oxyde/vapeur d'eau, puis diffusion de OH^- vers le métal. Enfin, simultanément à la réaction de formation de l'oxyde, l'hydrogène sous forme d'atome ou de proton diffuse rapidement vers la surface externe et libère un dégagement de H_2 . Ceci occasionne une fissuration de l'oxyde plus importante que celle de la réaction par O_2 sec [4.10, 4.11, 4.12]. Au-delà de 880°C, l'oxyde est compact et la vitesse chute ; Hopkinson [4.10] pense que la vapeur d'eau favorise la cohésion du solide à haute température.

2.4.3 - Oxydation par l'oxygène humide

L'oxygène inhibe la réaction de la vapeur d'eau, qui n'agit qu'au moment où il n'y a plus de O_2 dans le mélange. Les deux réactions sont donc successives [4.2, 4.11].

Réciproquement, la présence de vapeur d'eau accélère la vitesse de la réaction de O_2 . A $225^\circ C$ par exemple, l'augmentation est comprise entre 50 % et 300 %. Cet effet dépend de la teneur en eau dans le mélange. Peu reproductible, il n'est vraiment notable qu'à $T < 300^\circ C$ et s'estompe au-delà [4.7].

2.5 - Comparaison des vitesses de réactions de O_2 , H_2O , CO_2

Aux températures inférieures à $200^\circ C$ environ, l'oxydation par la vapeur d'eau est beaucoup plus rapide que par l'oxygène sec. De $300^\circ C$ à $600^\circ C$, il est difficile de comparer les vitesses de ces deux réactions, les résultats obtenus avec la vapeur d'eau étant peu reproductibles. Aux températures inférieures à $500^\circ C$, l'oxydation par CO_2 est nettement plus lente que par O_2 et H_2O . Puis elle est accélérée, et à $800^\circ C$ les vitesses des trois réactions sont comparables (Fig. 4.3).

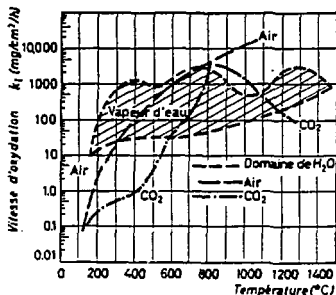


Figure 4.3 : Comparaison entre les vitesses de corrosion de l'uranium dans l'air, le gaz carbonique et la vapeur d'eau, en fonction de la température [4.3]

2.6 - Conclusion

Indépendamment de la nature de l'oxydant, O_2 , H_2O ou CO_2 , les résultats de la littérature établissent que leur vitesse de consommation atteint une valeur maximale pour $700^\circ C < T < 1000^\circ C$. C'est également dans cette gamme de

température que les solides formés sont les plus pulvérulents. Par conséquent, ils ne devraient pas entraver le déroulement des autres réactions du mélange gazeux à traiter.

D'autre part, l'oxydation de l'uranium ayant lieu dès les plus basses températures ($T < 100^{\circ}\text{C}$), l'élimination de ce type d'impuretés est largement facilitée.

3 - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA REACTION D'OXYDATION DE L'URANIUM PAR O_2 SEC DANS LE DOMAINE $670^{\circ}\text{C} < T < 770^{\circ}\text{C}$

Bien que le mélange gazeux à traiter puisse contenir plusieurs oxydants, tels que O_2 , H_2O , CO_2 , nous avons limité notre étude expérimentale au cas de l'oxygène sec. Les travaux dont nous venons de rendre compte avaient pour principal objectif d'étudier le système solide. Le nôtre est de définir quantitativement le régime de consommation de O_2 à pression variable. Mais les deux systèmes ne pouvant être séparés, nous utiliserons les résultats de la bibliographie pour tenter d'expliquer les interférences qui peuvent apparaître. L'hélium étant inerte vis à vis de l'uranium, les expériences ont été réalisées avec des mélanges $\text{O}_2\text{-H}_2$ à composition variable, afin d'éviter de trop forts échauffements provoqués par la réaction très exothermique (chap. 1, 12).

3.1 - Analyse du produit solide formé

Sur l'ensemble des réactions conduites entre 670°C et 770°C , l'uranium a été entièrement consommé. Nous n'avons récupéré qu'une poudre noire, de composition U_3O_8 d'après une analyse cristallographique aux rayons X. Une analyse micrographique nous a permis de définir la texture, apparemment hétérogène et plus ou moins poreuse (Fig. 4.4). Elle est constituée pour la plus grande part de grains élémentaires d'ordre micromique, qui s'empilent sous forme de feuillets plans. Lors d'une expérience arrêtée avant terme, nous avons retrouvé une fraction du métal, la surface, rugueuse, étant de couleur marron. L'analyse cristalline aux rayons X a prouvé que cet oxyde surfacique était UO_2 . D'ailleurs, le déchet s'est rapidement oxydé à l'air en se transformant en U_3O_8 noir et friable.

Les résultats concluent qu'aux environs de 700°C il est possible d'oxyder, toute la masse d'uranium en U_3O_8 , la transformation s'effectuant successivement par la

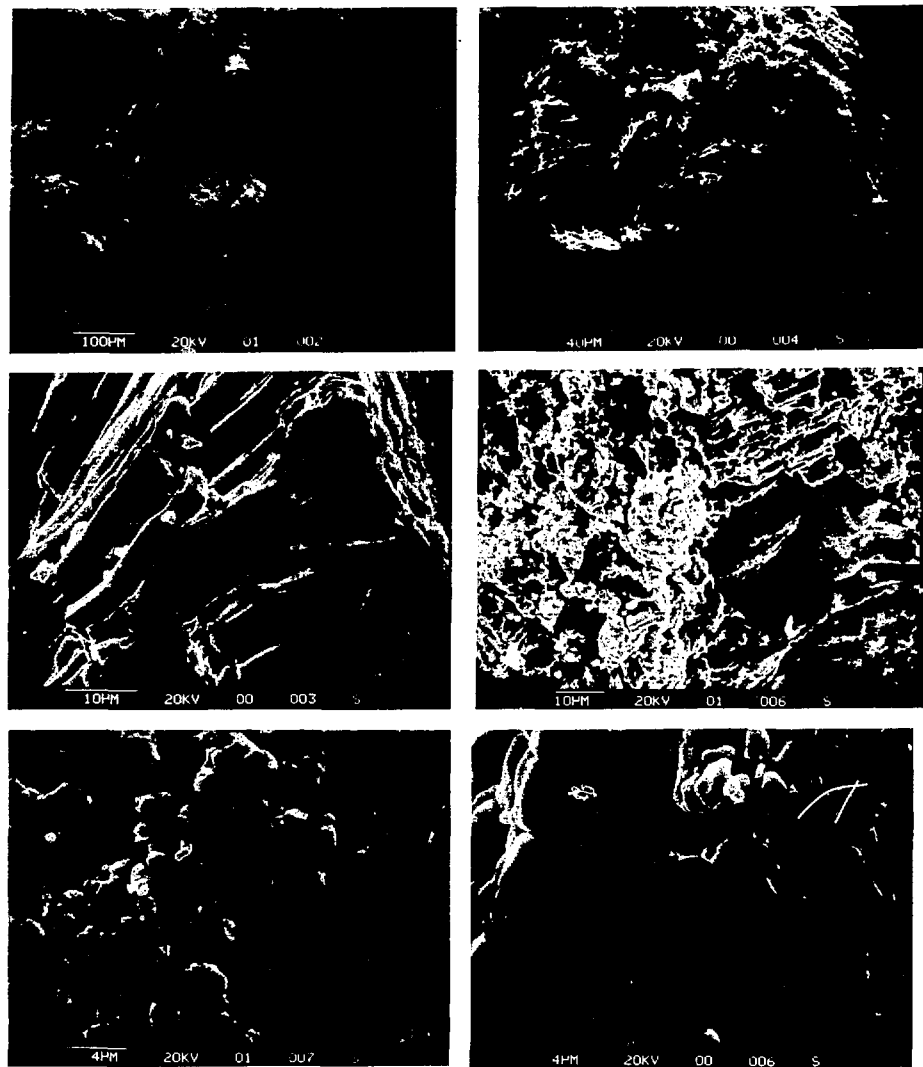
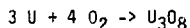


Figure 4.4 : Observations micrographiques de poudres de U_3O_8

formation de UO_2 en surface et la pénétration de l'oxyde U_3O_8 pulvérulent. La réaction globale s'écrit alors :



3.2 - Variation de la pression d'oxygène au cours de la réaction à 700°C

Les expériences ont été conduites à 700°C environ. L'évolution de la pression d'oxygène au cours du temps met en évidence les phases relatives au régime chimique (A Fig. 4.5), au régime intermédiaire (C Fig. 4.5) et au régime diffusional (B Fig. 4.5)

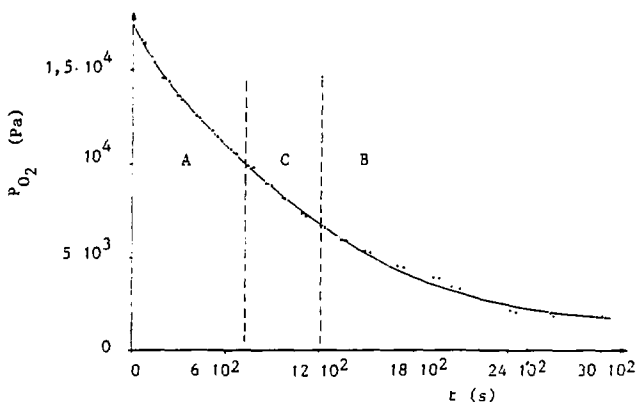


Figure 4.5 : P_{O_2} en fonction de t ; $T = 708^\circ C \pm 2^\circ C$; $S_0 = 6 \cdot 10^{-4} m^2$

3.2.1 - Etude du régime chimique

3.2.1.1 - Cinétique chimique initiale

La surface du métal n'étant pas encore recouverte de produit solide, la réaction chimique de O_2 sur l'uranium est l'étape lente de la réaction d'oxydation et $v_0 = k_0 S_0 P_0^{n_0}$ (A_1) (chap. 2, 311). La pression diminue très rapidement en fonction du temps (Fig. 4.6) et la température réactionnelle n'est pas stable : sa valeur moyenne pendant "l'instant initial" est de $T = 715^\circ C \pm 15^\circ C$, sur l'ensemble des échantillons. Toutefois, nos résultats

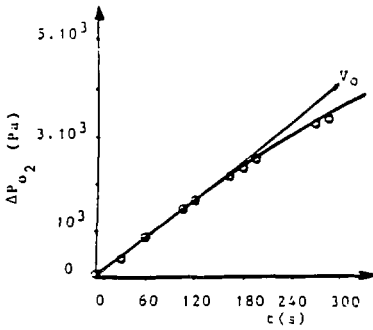


Figure 4.6 : Vitesse initiale de la réaction ; ΔP_{O_2} en fonction de t ; $S_0 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$

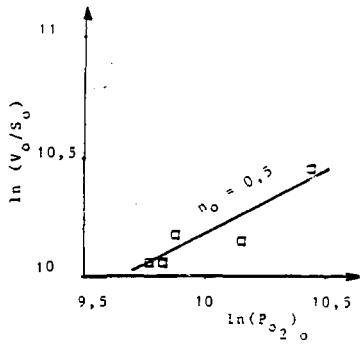


Figure 4.7 : Ordre initial de la réaction par rapport à O_2 ; $\ln(v_0/S_0)$ en fonction de $\ln(P_{O_2}_0)$; $n_0 = 0,5$

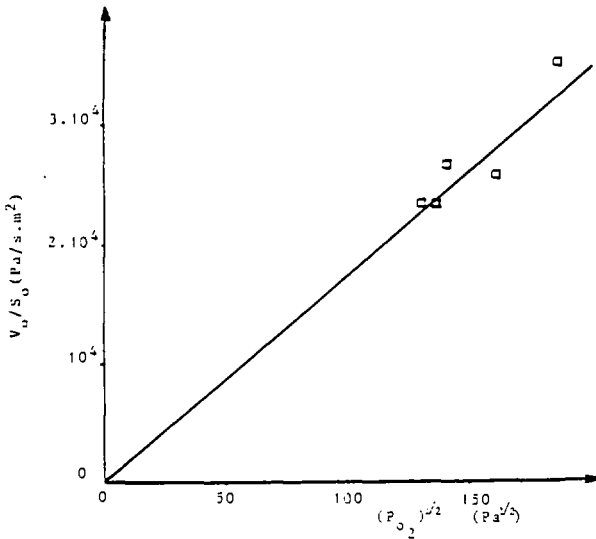


Figure 4.8 : Cinétique chimique initiale de la réaction ; v_0/S_0 en fonction de $(P_{O_2}_0)^{1/2}$; $k_0 = 173 (\pm 10 \%) \text{ Pa}^{1/2} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^2$

sont assez cohérents avec l'hypothèse $n_0 = 0,5$ (Fig. 4.7) qui suppose que O_2 moléculaire se dissocie selon $\frac{1}{2} O_2 \rightarrow O$ avant de réagir chimiquement avec l'uranium (13). On obtient alors une valeur moyenne de k_0 égale à $k_0 = 173 (\pm 10 \%) Pa^{\frac{1}{2}}/s.m^2$ (Fig. 4.8).

Enfin, les expériences étant réalisées avec des échantillons différents, la méthode de préparation de l'état de surface semble être reproductible (chap. 3, 21), puisque seule leur mesure géométrique a été prise en compte dans les calculs.

3.2.1.2 - Cinétique chimique courante

L'exploitation des points expérimentaux de la première phase (Fig. 4.9) montre qu'elle est régie par une loi de cinétique linéaire à pression variable : $\frac{dP}{dt} = -k S_0 P^{\frac{1}{2}}$. On retrouve une équation de type A_2 , caractéristique d'un régime chimique (chap. 2, 312). En présence d'une couche d'oxyde de surfacique, la décomposition du gaz est donc inchangée et $n = \frac{1}{2}$.

Deux plaques d'uranium ont été utilisées, et le calcul de l'épaisseur x de la couche de produit formée prouve qu'elle est suffisamment faible devant les autres dimensions des plaques pour que l'on puisse considérer que la mesure géométrique de leur surface est inchangée : à la fin du régime chimique on obtient respectivement $S = 5,81 \cdot 10^{-4} m^2$ pour $S_0 = 6,42 \cdot 10^{-4} m^2$ et $S = 5,72 \cdot 10^{-4} m^2$ pour $S_0 = 6,38 \cdot 10^{-4} m^2$ (Annexe 1). La variation $\frac{dP}{dt}$ peut donc être rapportée à la surface initiale S_0 et la valeur de la constante de cinétique est de $k = 120 (\pm 10 \%) Pa^{\frac{1}{2}}/s.m^2$.

La comparaison entre $k_0 = 173 Pa^{\frac{1}{2}}/s.m^2$ et $k = 120 Pa^{\frac{1}{2}}/s.m^2$ pourrait suggérer une diminution de la réactivité de la surface vis-à-vis de O_2 . Cela reste possible, mais nous pensons que les écarts entre les températures réactionnelles et leur instabilité au cours du temps ont également une influence non négligeable sur la valeur expérimentale des constantes de cinétique chimique. En effet, k suit la loi d'Arrhénius $k = ce^{-E/RT}$ d'où $\frac{\Delta k}{k} = \frac{E}{RT^2} \Delta T$; ainsi, à $T = 700^\circ C$ $\Delta T = 15^\circ C$ et $E = 15 k.cal/mole$ (23) on obtient $\frac{\Delta k}{k} = 12 \%$.

Enfin, k_0 et k sont tout à fait similaires à la constante proposée par Adda [4.7]. Lors d'une oxydation à $600^\circ C$ sous une pression constante de $210^4 Pa$ d'oxygène sec, il obtient $580 mg/s.m^2$: convertie à notre système expérimental et à $700^\circ C$, elle atteint alors $160 Pa^{\frac{1}{2}}/s.m^2$ (Annexe 2).

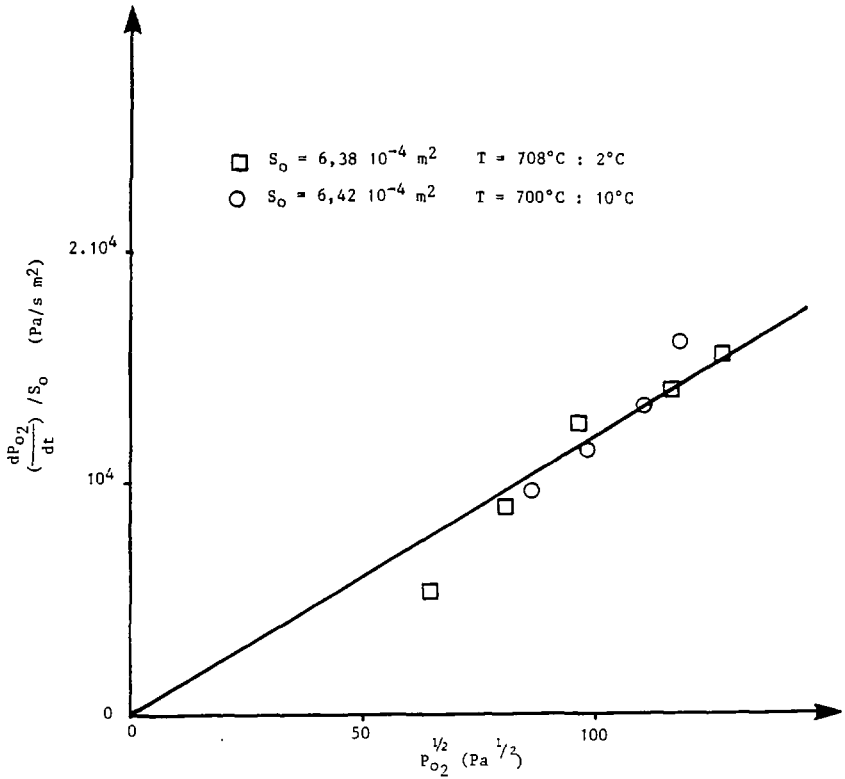


Figure 4.9 : Cinétique chimique courante de la réaction ;

$$\frac{dP_{O_2}}{dt} / S_0 \text{ fonction de } P_{O_2}^{1/2} ; k = 120 (\pm 10 \%) P_a^{1/2} / \text{s} \cdot \text{m}^2$$

3.2.2 - Etude du régime diffusionnel

Suite au régime chimique et à une courte étape de transition, on observe une deuxième phase. A titre d'exemple, nous avons illustré l'équation $P^{\frac{1}{2}} = P_0^{\frac{1}{2}} - 2 k S_0 t (A_2')$, en utilisant les résultats de l'expérience décrite figure 4.5. Le changement de la vitesse réactionnelle est mis en évidence (Fig. 4.10 A) au moment où l'équation A_2' n'est plus représentative des résultats.

Par contre, l'équation $P_0 \ln \frac{P}{P_0} - P = - \frac{S_0 D}{RT a b} t + d (B_3)$ décrit l'évolution de la pression d'oxygène en fonction du temps (Fig. 4.10 B), et suggère que l'étape lente de la réaction est d'origine diffusionnelle (chap. 2, 3212).

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons comparé les flux molaires N_R et N_D respectivement relatifs aux régimes chimique et diffusionnel de la réaction décrite par les figures 4.10 A et 4.10 B. Le premier est défini par $k = 125 P_a^{\frac{1}{2}}/s.m^2$ et le second par $D = 4 \cdot 10^{-6} m^2/s$. A $t = 720 s$, $N_R = 10^{-2} mole O_2/s.m^2$ et $N_D = 3,5 \cdot 10^{-3} mole O_2/s.m^2$; ces flux étant peu différents, à cet instant les résistances chimique et diffusionnelle sont équivalentes et le régime est intermédiaire entre les régimes chimique et diffusionnel. Par contre, à $t = 1,8 \cdot 10^3 s$, $N_R = 7 \cdot 10^{-3} mole O_2/s.m^2$ et $N_D = 10^{-3} mole O_2/s.m^2$; la réaction est alors uniquement limitée par un processus diffusionnel, et l'hypothèse est vérifiée.

3.2.2.1 - Diffusivité gazeuse de O_2 dans U_3O_8 à $700^\circ C$

Nous avons élargi l'étude du régime diffusionnel de la réaction à $700^\circ C$, en utilisant d'autres échantillons d'uranium. Le coefficient de diffusion D atteint la valeur moyenne $D = 5,2 (\pm 10 \%) \cdot 10^{-6} m^2/s$ (Fig. 4.11).

Cette valeur élevée nous conduit à supposer qu'il s'agit de la diffusion moléculaire de l'oxygène dans la couche de produit poreuse, plutôt que de la diffusion de O^{2-} dans la couche de UO_2 compacte.

En effet, la diffusivité ionique de l'oxygène varie en fonction de la stoechiométrie de l'oxyde UO_{2+x} : $D = 1,2 \cdot 10^3 \exp(-\frac{65300}{RT})$ pour $x = 0$ et $550^\circ C < T < 780^\circ C$, soit $D = 3 \cdot 10^{-16} m^2/s$ à $700^\circ C$ [4.3]; alors que $D = 0,5 \exp(-\frac{28500}{RT})$ pour $0 < x < 0,03$ et $600^\circ C < T < 1200^\circ C$, soit $D = 2,2 \cdot 10^{-11} m^2/s$ à $700^\circ C$ [4.2].

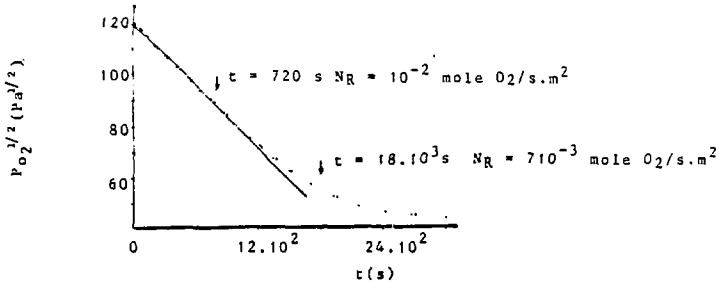


Figure 4.10 A : Régime chimique de la réaction décrite Fig. 4.5 ;
 $k = 125 \text{ Pa}^{1/2}/\text{s.m}^2$

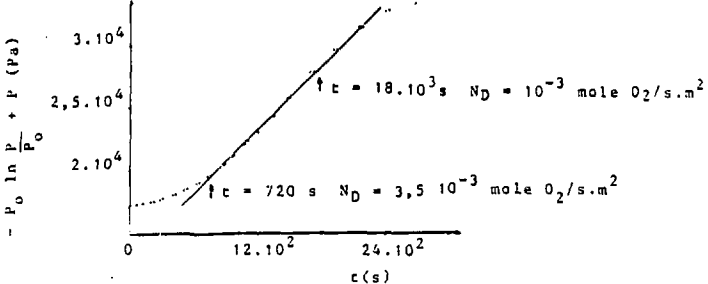


Figure 4.10 B : Régime diffusionnel de la réaction décrite Fig. 4.5 ;
 $D = 4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$

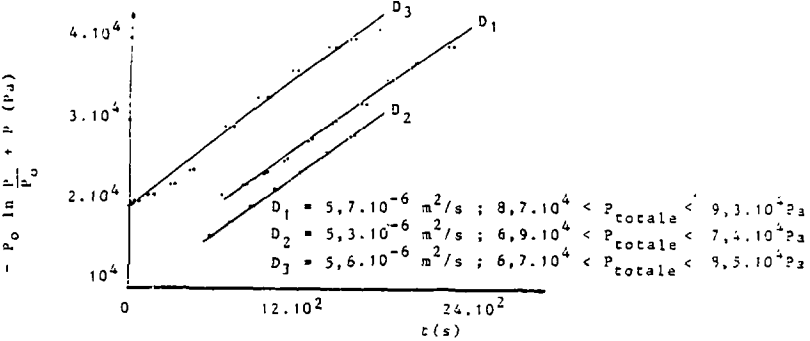
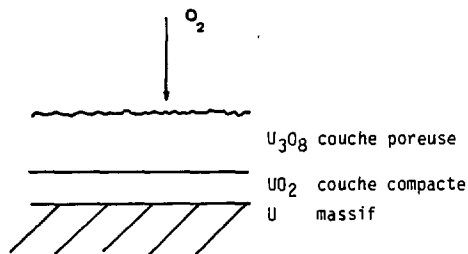


Figure 4.11 : Régime diffusionnel des réactions d'oxydation à $T = 700^\circ\text{C}$:
 $-P_O \ln \frac{P}{P_O} + P$ en fonction de t ; P étant la pression partielle en O_2 dans les mélanges $\text{O}_2 - \text{H}_2$



L'oxygène étant dilué dans de l'hélium, notre mesure peut correspondre à la diffusivité moléculaire $D_{O_2-H_e}$ de O_2 dans H_e ou bien à celle de Knudsen D_K (chap. 2, 3212). Il est donc nécessaire de comparer le libre parcours moyen des molécules, λ , au diamètre des pores de l'oxyde, δ : λ est d'environ $3 \cdot 10^{-7}$ m par contre, le calcul du diamètre des pores $\delta \approx 2 \cdot 10^{-6}$ m est très incertain, compte tenu de l'hétérogénéité de la structure de U_3O_8 (Fig. 4.4). Aussi, nous pensons qu'il est raisonnable de considérer que le régime est intermédiaire entre la diffusion moléculaire ordinaire, de valeur moyenne $D_{O_2-H_e} = 6,8 (\pm 15\%) \cdot 10^{-4}$ m²/s pour les quatre expériences citées ($7 \cdot 10^4$ Pa < P < $9 \cdot 10^4$ Pa), et celle de Knudsen. Il est tout aussi difficile d'estimer la porosité et la tortuosité du solide d'après les analyses micrographiques ; les calculs aboutissent à $\epsilon_p = 0,6$ d'où $\tau_p = 30$, mais cette valeur est beaucoup trop élevée et généralement $\tau_p < 10$ [4.13].

La diffusion gazeuse de O_2 dans la poudre U_3O_8 constitue l'étape lente de la réaction d'oxydation de l'uranium, dès que la couche de produit atteint une certaine épaisseur x (Annexe 1). Dans notre cas, les échantillons étant disposés horizontalement, la valeur moyenne de x est de $4,7 (\pm 10\%) \cdot 10^{-4}$ m, ce qui équivaut à un recouvrement de la surface initiale du métal de $1,3 \cdot 10^{-1}$ g de O_2 /cm². Mais si les échantillons avaient été maintenus verticalement, il est vraisemblable que la couche de poudre aurait pu être éliminée et libérer la surface réactionnelle. En conséquence, le régime chimique aurait pu se poursuivre.

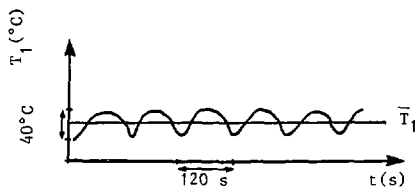
3.2.3 - Conclusion

A 700°C, la phase de diffusion ionique de O^{2-} dans le film d' UO_2 n'a pas été observée : les constantes de cinétique chimique k_0 et k sont similaires, et le coefficient de diffusion mesuré est celui de la diffusivité gazeuse de O_2 dans l'oxyde pulvérulent U_3O_8 . Dans nos conditions la couche de UO_2 est donc très mince, car elle s'oxyde rapidement en U_3O_8 , et elle n'est pas stationnaire, sa vitesse de disparition étant supérieure à sa vitesse de formation. Ce dernier résultat est un accord avec les observations établies lors de l'analyse du produit solide (31).

3.3 - Oxydation de l'uranium dans un domaine de températures 670°C < T < 770°C

Les expériences ayant été réalisées avec des mélanges O_2-H_2 , aux fortes teneurs en oxygène nous avons mesuré des sauts brusques de la température réactionnelle, pouvant atteindre une amplitude de 100°C autour d'une valeur moyenne. Par contre, avec de l'oxygène suffisamment dilué dans de l'hélium (concentration inférieure à 20 %), les fluctuations sont ramenées à 20°C ou plus. Les oscillations de température au cours des temps résultent dans notre cas, de la méthode expérimentale utilisée. Le mélange gazeux s'écoule dans une boucle fermée, et les mesures de pressions sont relevées lors d'arrêts successifs et brefs du circulateur. Aussi, l'échauffement dû à l'exothermicité de la réaction diminue dès que le gaz est au repos, car l'oxygène à proximité du métal est rapidement consommé (ces arrêts ne durent jamais plus de 30 secondes). Notons que ces fluctuations n'ont pas d'incidence sur l'alignement des points expérimentaux (Fig. 4.13), ce qui suppose qu'il n'y a pas eu de sauts brusques de la vitesse réactionnelle. Donc contrairement aux phénomènes décrits § 23 et observés par les auteurs pour $350^\circ C < T < 450^\circ C$, il n'y a pas eu d'éclatement notable de la couche compacte UO_2 . Cette remarque confirme que le film UO_2 est très mince ou très oxydé en U_3O_8 , et qu'il a peu d'effet sur le déroulement de la réaction.

La mesure fournie par le thermocouple T_1 est représentative de la température réactionnelle et de ses variations au cours du temps (chap. 3, 32). Elle oscille autour d'une valeur moyenne \bar{T}_1 qui dépend de la composition des mélanges et de la fréquence d'arrêt du circulateur à gaz (Fig. 4.12).



Disposant d'un domaine de $670^{\circ}\text{C} < \bar{T}_1 < 770^{\circ}\text{C}$, nous avons tenté d'étudier la variation de la constante de cinétique chimique k , en fonction de la température réactionnelle.

Figure 4.12 : Oscillations de T_1
en fonction du temps

3.3.1 - Anomalie cinétique

Cette constante augmentant avec la température selon la loi d'Arrhénius $k = C \exp(-\frac{E}{RT})$, le tracé de $\ln k$ en fonction de $\frac{1}{T}$ devrait être linéaire. Or on constate une importante irrégularité aux alentours de 730°C , la valeur de k étant divisée par 2 environ (Fig. 4.14).

Rappelons que des études effectuées à pression constante avec O_2 sec et H_2O ont montré qu'il y avait deux changements de vitesse importants, l'un à 300°C , l'autre à $700^{\circ}\text{C} < T < 900^{\circ}\text{C}$, les principaux effets invoqués étant l'évolution de la structure de l'oxyde (24). En particulier, Hopkinson [4.10] a observé que la vitesse d'oxydation de l'uranium n'était pas reproductible à 700°C , ses mesures ayant varié d'un facteur 6. Compte tenu des fluctuations de température, nous pensons que les changements de structure du métal pourraient être également pris en compte. La transformation de la structure α (orthorhombique) à β (tétraogonale) a lieu à $660^{\circ}\text{C} < T < 670^{\circ}\text{C}$ et la transformation de β à γ (cubique centrée) à $760^{\circ}\text{C} < T < 780^{\circ}\text{C}$. Ces deux valeurs dépendent de la pureté de l'uranium, tout comme la cinétique de changement de phase correspondante. Mais les vitesses de ces réactions semblent suffisamment rapides pour que les transformations solides se produisent quand il y a lieu, à la surface des échantillons. Par exemple, d'après le diagramme TTT relatif à $\beta \rightarrow \alpha$ (Fig. 4.15), nous avons estimé qu'il fallait moins de 100 s pour passer de la structure β à α à $T = 670^{\circ}\text{C}$. Aussi, la nature physique du solide pourrait avoir un effet sur la valeur de la constante de cinétique chimique k .

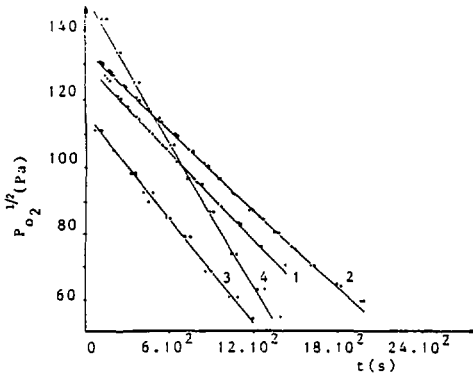


Figure 4.13 : $P_{O_2}^{1/2}$ en fonction du temps pour différentes valeurs de \bar{T}_1

- 1 : $S_0 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$; $\bar{T}_1 = 670^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$; $k = 137 (\pm 15 \%) \text{ P}_A^{1/2}/\text{s.m}^2$
 2 : $S_0 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$; $\bar{T}_1 = 700^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$; $k = 158 (\pm 7 \%) \text{ P}_A^{1/2}/\text{s.m}^2$
 3 : $S_0 = 18 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$; $\bar{T}_1 = 730^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$; $k = 61 (\pm 7 \%) \text{ P}_A^{1/2}/\text{s.m}^2$
 4 : $S_0 = 18 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$; $\bar{T}_1 = 760^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$; $k = 82 (\pm 15 \%) \text{ P}_A^{1/2}/\text{s.m}^2$

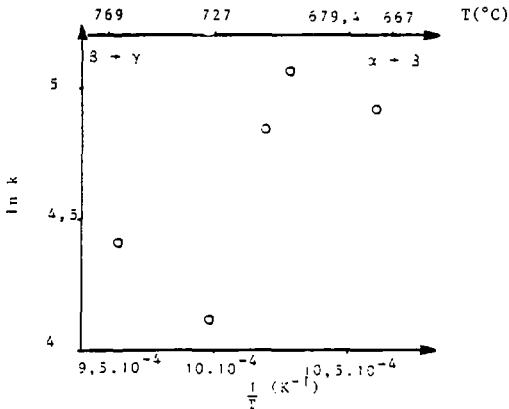
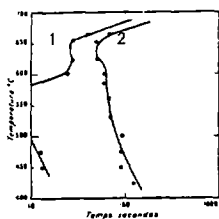


Figure 4.14 : variation de la constante de cinétique chimique en fonction de la température ; $\ln k$ vs $\frac{1}{T}$



1 : cinétique initiale de la réaction.

2 : fin de la réaction de transformation.

Figure 4.15 : Diagramme TTT d'un uranium de pureté technique, relatif à $\beta \rightarrow \alpha$ [4.14]

3.3.2 - Régime diffusionnel

Suite au régime chimique, la diffusion de O_2 dans la couche de U_3O_8 limite et définit la vitesse réactionnelle. La diffusivité de O_2 étant intermédiaire entre D_K et $D_{O_2-H_2}$ qui dépend de P , il est difficile de comparer les résultats car les expériences ont été conduites avec des pressions partielles en oxygène assez différentes.

Une remarque intéressante concerne la stabilité de la température réactionnelle. En effet, dès l'amorce de la phase diffusionnelle, elle ne subit plus aucune fluctuation, ceci quelle que soit la composition du mélange O_2-H_2 . La réaction de transformation de l'uranium est limitée par l'apport en oxygène et non plus par la réaction chimique à la surface, ce qui explique que la quantité de chaleur dégagée par unité de temps est plus faible que dans la première phase. D'autre part, elle se dissipe également dans U_3O_8 et ne suffit plus à élever la température du solide, au-delà de sa valeur initialement fixée. Enfin, indépendamment des conditions de température de la phase de cinétique chimique, le régime diffusionnel apparaît dès que la couche de produit atteint une épaisseur d'environ $5 \cdot 10^{-4}$ m. Mais comme nous l'avons déjà signalé, cette valeur est liée au fait que les échantillons sont placés à l'horizontale dans le réacteur (3221).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 4.1 : "Fundamental Aspects of Nuclear Fuel Elements" - D. OLANDER.
National Technical Information Service (1976).
- 4.2 : C.A. COLMENARES - Progress in solid state chemistry 9.
Co Editors Mc Caldin et Sumorjai. Pergamon Press 1975.
- 4.3 : "Corrosion des combustibles à base d'uranium" - R. DARRAS, dans PASCAL,
Nouveau traité de chimie minérale, Tome XV, 4e fascicule, Masson et Cie
Editeurs (1967), pp 944-1012.
- 4.4 : T. MATSUI, T. TSUJI, K. NATTO - J. Nucl. Sci. Techno. 11 (1973) 317.
- 4.5 : "Combinaison de l'uranium avec l'oxygène" - B. BELBEOCH, dans PASCAL,
Nouveau traité de chimie minérale, Tome XV, 4e fascicule, Masson et Cie
Editeurs (1967), pp 600-629.
- 4.6 : "Alliages d'uranium" - J. LEHMANN, dans PASCAL, Nouveau traité de chimie
minérale, Tome XV, 4e fascicule, Masson et Cie Editeurs (1967)
pp 327-349.
- 4.7 : Y. ADDA - Rapport CEA n° 757.
- 4.8 : W. HARTMANN, Z. PHYSIK, t. 102, (1936), p 709.
- 4.9 : J. PAIDASSI, M.L. POINTUD, R. CAILLAT et R. DARRAS - J. Nucl. Mater. 3,2
(1961) 162-174.
- 4.10 : B.E. HOPKINSON - J. Electrochem. Soc. 106, (1959) 102.
- 4.11 : Mc D. BAKER, L.N. NESS, S. ORMAN - Trans. Faraday. Soc. 62 (1966) 2513.
- 4.12 : C. COLMENARES, R. HOWELL, T. Mc CREARY - Report UCRL 85549.

- 4.13 : C.N. SATTERFIELD - "Mass Transfer in heterogeneous catalysis", MIT Press, Cambridge, Massachusetts and London, England, 1970.
- 4.14 : "Propriétés physiques de l'uranium" - M. ENGLANDER, dans PASCAL, Nouveau traité de chimie minérale, Tome XV, 1er fascicule, Masson et Cie Editeurs (1967) pp 280-294.

Annexe 1 : Mesure de l'aire géométrique S de la surface d'uranium pendant le régime chimique.

La fin du régime chimique est caractérisée par une épaisseur de couche de produit solide. Dans le cas d'une plaque d'uranium de dimensions L, l, 2e, cette épaisseur x vaut $x = \frac{1}{2} \cdot \frac{\nu \Delta n \cdot M_u}{\rho \cdot l}$ avec $\nu = \frac{3}{4}$, $M_u = 238 \cdot 10^{-3}$ kg et $\rho = 18,89 \cdot 10^3$ kg/m³ (chap. 3, 33), si l'on peut considérer que x est négligeable devant L et l.

Application numérique :

S_0 (m ²)	Dimensions de la plaque (m)	x (m)	$\frac{2x}{L}$ (%)	$\frac{2x}{l}$ (%)	S (m ²)
$6,42 \cdot 10^{-4}$	L = $25,07 \cdot 10^{-3}$ l = $10,01 \cdot 10^{-3}$ 2e = $2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,37 \cdot 10^{-4}$	3,48	8,7	$5,81 \cdot 10^{-4}$
$6,38 \cdot 10^{-4}$	L = $24,98 \cdot 10^{-3}$ l = $9,98 \cdot 10^{-3}$ 2e = $2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,77 \cdot 10^{-4}$	3,8	9,6	$5,72 \cdot 10^{-4}$

x est donc négligeable devant l et L et l'aire géométrique de la surface réactionnelle est pratiquement constante pendant le régime chimique.

Annexe 2 : Transposition de la constante cinétique $K = 580 \text{ mg/s.m}^2$, mesurée à pression constante par Adda [4.7], à notre système expérimental.

La réaction : $3 \text{ U} + 4 \text{ O}_2 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$, est conduite à 600°C , sous une pression constante $2 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ de O_2 .

La loi cinétique linéaire s'écrit :

$$\frac{dm}{dt} = K S_0 \quad \text{soit} \quad \frac{dn_g}{dt} = \frac{4}{3} \times \frac{1}{238 \cdot 10^{-3}} \times K \times S_0, \quad \text{à pression constante et}$$

$$\frac{dn_g}{dt} = k S_0 \frac{V}{RT} p^{\frac{1}{2}} \quad \text{à pression variable.}$$

D'où $k = \frac{4}{3} \times \frac{1}{238 \cdot 10^{-3}} \times K \times \frac{RT}{V} \times \frac{1}{p_0^{\frac{1}{2}}}$ avec $V = 2,44 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ pour notre système,
 $p_0 = 210^4 \text{ Pa}$ et $K = 580 \cdot 10^{-6} \text{ Kg/s.m}^2$ soit $k = 68,34 \text{ Pa}^{\frac{1}{2}}/\text{s.m}^2$ à 600°C .

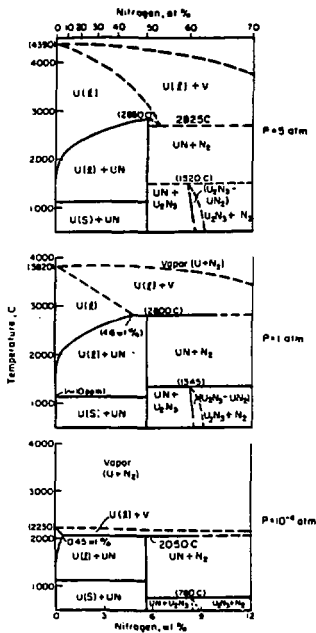
L'énergie d'activation étant de $E = 14,3 \text{ kcal/mole}$ pour $450^\circ\text{C} < T < 650^\circ\text{C}$ (23), la valeur de k ajustée à 700°C devient $k_{700^\circ\text{C}} = 160 \text{ Pa}^{\frac{1}{2}}/\text{s.m}^2$.

CHAPITRE 5

REACTIONS CHIMIQUES DE L'AZOTE ET DE
L'AMMONIAC AVEC L'URANIUM

1 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUES DES NITRURES D'URANIUM ET DE LEURS REACTIONS DE
FORMATION

1.1 - Diagramme de phases



Le composé stoechiométrique UN est la forme la plus stable des nitrures d'uranium. Par contre, U₂N₃ se décompose en UN et N₂ aux hautes températures et faibles pressions (à 1345°C, la pression d'équilibre en N₂ est de 1 atm (Fig. 5.1)). Les conditions de température et pression utilisées pour l'établissement des diagrammes de la figure 5.1 n'ont pu permettre la formation de UN₂, mais un domaine propre à la solution solide U₂N₃-UN₂ a été mis en évidence. Dans ces conditions, la nitruration de l'uranium conduit, soit à la formation du mononitrure UN, ou à un composé proche de U₂N₃, ou à la solution U₂N₃-UN₂, enfin à des équilibres entre les différentes phases.

Figure 5.1 : Diagrammes de phases du système uranium-azote [5.1]

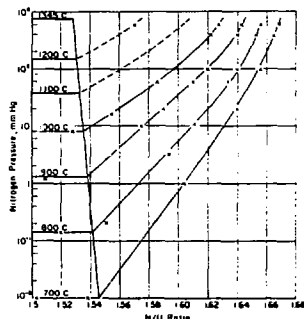
1.2 - Structure des nitrures

La diffraction aux rayons X a permis d'identifier les structures des nitrures UN, U_2N_3 , UN_2 [5.1, 5.2]. Le mononitrure UN a une structure cubique face centrée de type NaCl avec $a_0 = 4,889 \text{ \AA}$, le sesquinitrure U_2N_3 a une structure cubique centrée de type $M_2n_2O_3$ avec $a_0 = 10,678 \text{ \AA}$, enfin, le dinitrure UN_2 , aurait une structure cubique face centrée du type de la fluorite avec $a_0 = 5,31 \text{ \AA}$. Mais le rapport $\frac{N}{U}$ n'ayant jamais dépassé 1,9 certains auteurs considèrent la formation de UN_2 stoechiométrique comme étant tout à fait hypothétique [5.3]. De plus bien que les structures de UN_2 et U_2N_3 soient différentes, en mélange ils forment une solution solide monophasique $U_2N_3-UN_2$. C'est pourquoi on adopte généralement la formule UN_x , $1,5 < x < 2$, pour désigner les nitrures supérieurs.

1.3 - Etude des nitrures supérieurs

1.3.1 - Composition

Leur composition a été définie en fonction de la température et de la pression d'azote en équilibre (Fig. 5.2).



Il existe un composé stoechiométrique, de composition apparentée à U_2N_3 . En effet à une température fixée, tant que la pression d'équilibre est indépendante du rapport $x = \frac{N}{U}$, il s'agit de la phase U_2N_3 enrichie en N_2 (UN_x , $1,5 < x < 1,58$) mais dès que cette pression varie avec x , le mélange $U_2N_3-UN_2$ apparaît. On remarque, qu'alors, x est une fonction croissante de P et décroissante de T . Ainsi, la phase UN_2 si elle existe, ne peut se former qu'aux faibles températures ($T < 600^\circ C$) et aux hautes pressions d'azotes (Fig. 5.2).

Figure 5.2 : Influence de la température et de la pression d'azote sur la composition dans le domaine U_2N_3 [5.1]

1.3.2 - Stabilité des nitrures en fonction de la pression d'azote

A haute température et sous une faible pression d'azote, les nitrures supérieurs se décomposent en UN selon : $UN_x \rightarrow UN + \frac{x-1}{2} N_2$ la pression d'équilibre diminuant avec x (Fig. 5.2). Ainsi, U_2N_3 se décompose en UN à 1000°C sous un vide de 10 mm Hg (Fig. 5.3), alors que pour décomposer le mononitrure selon $UN \rightarrow U + \frac{1}{2} N_2$, la pression doit être inférieure à 0,76 mm Hg à 2230°C (Fig. 5.4).

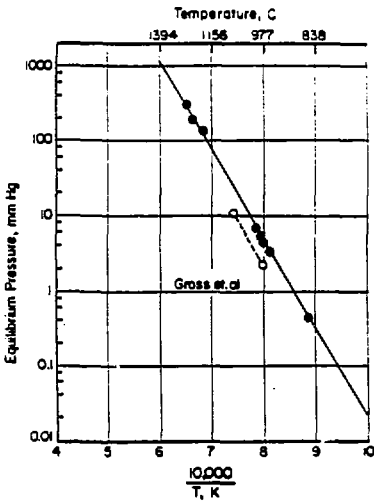


Figure 5.3 : Pression de décomposition de U_2N_3 en équilibre avec UN [5.1]

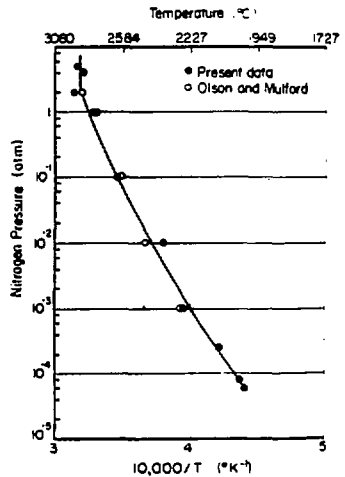


Figure 5.4 : Pression de décomposition de UN en équilibre avec U [5.2]

1.4 - Nitruration de l'uranium par l'azote. Résultats bibliographiques

1.4.1 - Nature du produit formé

Indépendamment des conditions opératoires de température et de pression, le produit formé est composé d'un film compact, adhérent au métal, et d'une couche extérieure de nitrure, qui se désagrège par lamelles, d'autant plus que la température est élevée [5.4, 5.5, 5.6].

L'analyse du solide obtenu après quelques minutes de réaction a permis d'identifier UN à $300^{\circ}\text{C} < T < 700^{\circ}\text{C}$, $610^3 < P_{\text{N}_2} < 10^5$ Pa, nitruré en UN₂ au stade final [5.7]. La production de nitrures résulterait donc de la formation consécutive de UN, suivie de UN_x, x dépendant des facteurs pression et température (13) ; mais également de l'état de surface et de la surface spécifique du matériau [5.6], ce qui pourrait expliquer les différentes formules proposées par les auteurs.

Ainsi, utilisant de l'uranium en poudre, C. MOREAU et J. PHILIPPOT [5.7] obtiennent U₂N₃ à $300^{\circ}\text{C} < T < 700^{\circ}\text{C}$, 610^3 Pa < $P_{\text{N}_2} < 10^5$ Pa, F. ANSELIN [5.8] obtient la solution U₂N₃-UN₂ à 400°C et $10^5 < P_{\text{N}_2} < 310^5$ Pa. Avec de l'uranium massif et à la pression atmosphérique, M.W. MALLETT et A.F. GEROS [5.5] obtiennent un film de UN, une couche de U₂N₃ et une couche extérieure de UN₂ à $775^{\circ}\text{C} < T < 900^{\circ}\text{C}$, mais UN₂ est le principal constituant du film compact et de la couche extérieure à $550^{\circ}\text{C} < T < 750^{\circ}\text{C}$. Enfin, ADDA [5.4] analyse respectivement UN_{1,7} à 450°C , UN_{1,65} à 580°C et UN_{1,6} à 800°C sous une pression de 210^4 Pa. Donc dans tous les cas, seuls les nitrures supérieurs ont été détectés dans les fragments pulvérulents détachés de métal.

1.4.2 - Cinétique de la réaction ; influence de la température

Le rapport du volume du solide formé à l'uranium qui lui a donné naissance étant respectivement $\varphi(\text{UN}) = 1,39$, $\varphi(\text{UN}_2) = 1,80$ et $\varphi(\text{U}_2\text{N}_3) = 1,83$, les nitrures sont très couvrants. Mais ils peuvent subir des tractions d'autant plus importantes que la température augmente, qui entraînent leur desquamation et éliminent ainsi tout effet protecteur. Cependant, comme pour le cas des réactions d'oxydation, ADDA [5.4] a démontré l'influence de l'état de la surface initiale du métal sur la désagrégation des couches. Ainsi, la nitruration par

l'azote d'échantillons polis électrolytiquement conduit à des lois cinétiques approximativement paraboliques à $350^{\circ}\text{C} < T < 650^{\circ}\text{C}$ [5.4, 5.5], l'étape limitante étant d'origine diffusionnelle, alors qu'après chauffage sous vide de ces mêmes échantillons, les lois de vitesse sont linéaires à $350^{\circ}\text{C} < T < 770^{\circ}\text{C}$ [5.4, 5.9] et la nitruration plus rapide à température égale, suite aux fissurations des couches de produit.

La vitesse réactionnelle augmente avec la température, mais avec de l'uranium en phase γ , au-delà de 770°C , les courbes sont plus compliquées et mal définies. Les facteurs tels que l'état de surface du matériau, les conditions opératoires de température et de pression, compliquent l'interprétation des résultats expérimentaux établis par les différents auteurs. Les degrés de pureté du métal et du gaz réactif sont à prendre en compte, et la présence de trace d'oxygène ou de vapeur d'eau suffit à former UO_2 et contrarier la nitruration de l'uranium. On peut estimer que l'énergie d'activation de la réaction de l'azote sur l'uranium atteint une valeur moyenne de $E = 30$ kcal/mole à $670^{\circ}\text{C} < T < 770^{\circ}\text{C}$ [5.4, 5.5, 5.7] et de $E = 15$ kcal/mole à $775^{\circ}\text{C} < T < 900^{\circ}\text{C}$ [5.5], MALLETT et GERDS attribuant cette rupture à l'évolution de la composition de leurs produits (1.4.1). Inversement, ADDA [5.4] observe une augmentation de E à 670°C qui correspondrait à la transformation $\alpha \rightarrow \beta$, l'énergie d'activation passant de 18 kcal/mole à 34 kcal/mole, alors que la plupart des résultats convergent vers $E = 30$ kcal/mole pour $400^{\circ}\text{C} < T < 670^{\circ}\text{C}$ [5.5, 5.7, 5.9].

Notons qu'avec le deutéroammoniac, ALIRE et Mac CRARY [5.6] évaluent E à 25 kcal/mole pour $265^{\circ}\text{C} < T < 385^{\circ}\text{C}$.

2 - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA REACTION CHIMIQUE DE L'AZOTE AVEC L'URANIUM

A 700°C

Les résultats de la littérature ont établi qu'une augmentation de la température favorisait d'une part, l'accroissement de la vitesse de la réaction chimique de N_2 avec l'uranium, et d'autre part, la désagrégation de la couche de produit. Le choix de la température $T = 700^{\circ}\text{C}$, défini en fonction de la composition du mélange gazeux à traiter (chap. 1), semble donc satisfaire les conditions propres à l'élimination rapide de l'azote.

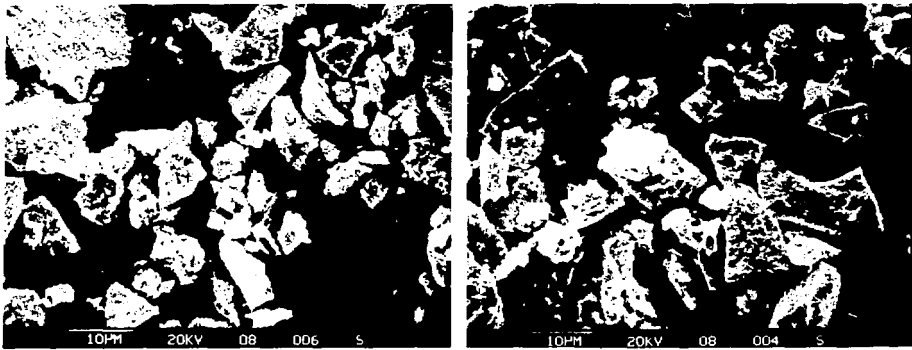


Figure 5.5 : Fragments élémentaires d'une poudre de nitrure d'uranium

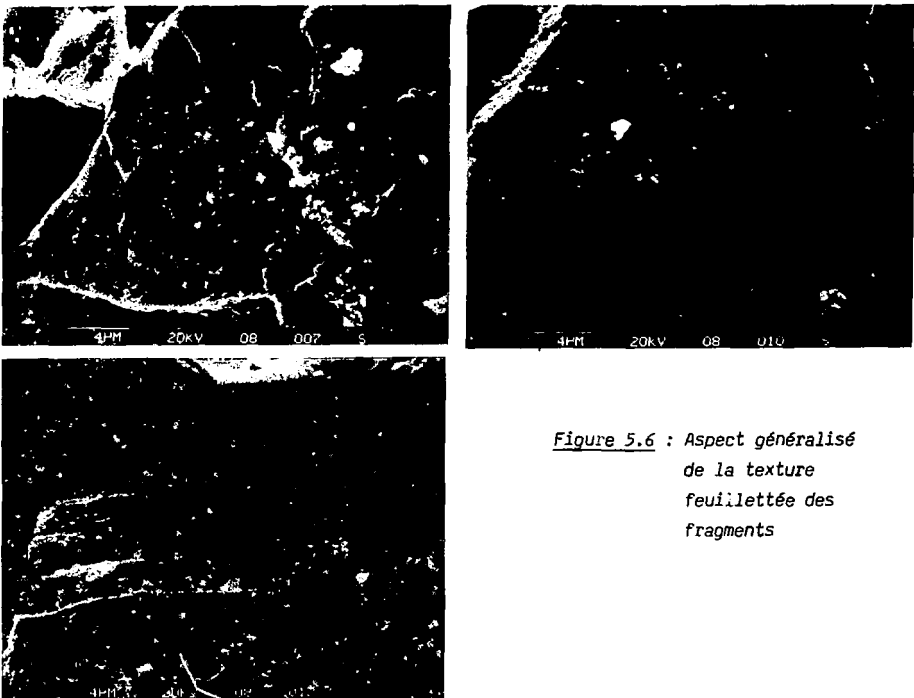
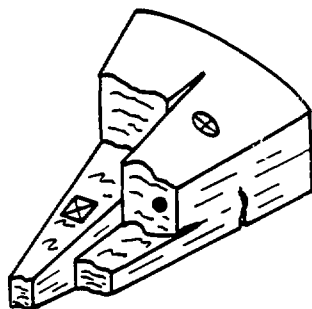


Figure 5.6 : Aspect généralisé
de la texture
feuilletée des
fragments

2.1 - Etude du produit formé

La réaction de nitruration de l'uranium à 700°C produit un solide pulvérulent : il se détache facilement par lamelles, et nous avons récupéré une poudre grise, composée de grains brillants ou mats. Son analyse cristallographique par diffraction aux rayons X n'a révélé aucune trace de mononitride UN, mais n'a pu fournir sa composition exacte. Les conditions opératoires étant telles que $T = 700^{\circ}\text{C}$ et $P > 10^2$ mm Hg, d'après les diagrammes de la littérature (13, Fig. 5.2) on peut penser raisonnablement qu'il s'agit d'une solution solide $\text{U}_2\text{N}_3\text{-UN}_2$. L'analyse micrographique de cette poudre montre qu'elle est divisée en fragments élémentaires de tailles très diverses (Fig. 5.5) et qu'ils présentent une structure feuilletée (Fig. 5.6).

On peut situer les lieux photographiés sur la figure 5.6, selon une reconstitution du matériau d'origine, telle que :



☒ cliché 007

⊗ cliché 010

● cliché 012

D'autre part, après avoir nettoyé la surface réactionnelle de cette poudre, nous avons constaté qu'elle était recouverte d'une écorce compacte, striée et très adhérente au métal, que nous n'avons pu analyser.

La couche de produit, considérée dans sa totalité, présente donc une structure tout à fait hétérogène.

2.2 - Evolution de la pression partielle d'azote en fonction du temps à la température réactionnelle de 700°C

Les expériences ont été réalisées avec de l'azote de pureté 99,9999 % (chap. 3, 1) non dilué, et des échantillons d'uranium massif préalablement portés à la température réactionnelle de 700°C, sous vide. Au moment de l'injection du gaz, nous avons noté un échauffement du métal de 10°C durant une minute environ. Puis la température s'est très rapidement stabilisée à sa valeur initiale.

La pression partielle de l'azote décroît en fonction du temps selon deux phases successives, séparées par un court régime de transition (Fig. 5.7).

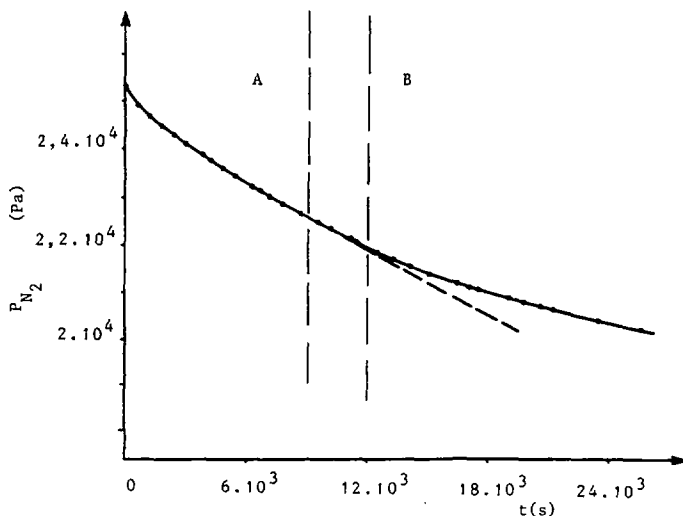


Figure 5.7 : P_{N_2} en fonction du temps ; $T = 700^\circ C$; $S_0 = 35 \cdot 10^{-4} m^2$

La courbe en pointillé correspondant au prolongement du régime chimique, elle met en évidence le ralentissement de la vitesse de la réaction au moment de l'apparition du régime diffusionnel.

2.3 - Etude du régime chimique de la réaction (courbe A - Fig. 5.7)

2.3.1 - Cinétique chimique initiale

L'ordre initial de la réaction est tout à fait assimilable à $n_0 = \frac{1}{2}$ (Fig. 5.8B), les écarts des points expérimentaux à la droite de pente $n_0 = \frac{1}{2}$ résultant de l'imprécision des mesures de V_0 (Fig. 5.8A).

Sur une surface d'uranium propre, le mécanisme de la réaction est donc semblable à celui de l'oxydation, et suppose une adsorption dissociative de N_2 selon :
 $\frac{1}{2} N_2 \rightarrow N$.

Dans ces conditions, on peut estimer la constante de cinétique chimique initiale : $k_0 = 2,4 (\pm 10 \%) Pa^{\frac{1}{2}}/s.m^2$ (Fig. 5.9). Le moment où s'achève "l'instant initial", τ_0 (chap. 2, 311) est difficilement caractérisable par une épaisseur de la couche de nitrure formé. Nos valeurs sont comprises entre $1,5 \cdot 10^{-4}$ et $3 \cdot 10^{-4}$ g d'azote/cm² de surface initiale, ce qui correspond à une épaisseur maximale de l'ordre de 3 microns si la composition du nitrure est UN et de 1 micron dans le cas de U_2N_3 (chap. 3, 33). La mauvaise reproductibilité des épaisseurs calculées met en cause l'imprécision de la mesure, mais surtout, elle suggère la présence de défauts dans les couches de produits solides formées. Etant minces, elles y sont d'autant plus sensibles. Et l'influence de l'état de la surface sur la réactivité du solide est ici mise en évidence (chap. 2, 12).

Connaissant l'influence du gaz sur la vitesse de la réaction, $n_0 = \frac{1}{2}$, nous avons ensuite étudié l'évolution $P^{\frac{1}{2}}$ en fonction du temps. L'exemple traité figure 5.10 est caractéristique des résultats que nous avons obtenus avec différents échantillons solides.

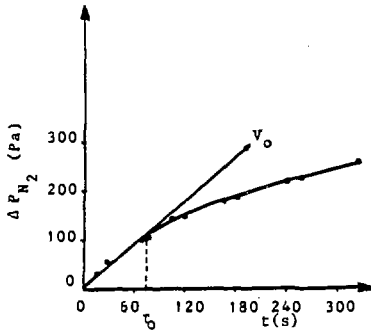


Figure 5.8 A : Vitesse initiale de la réaction ; ΔP_{N_2} en fonction de t ; $S_0 = 35 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$

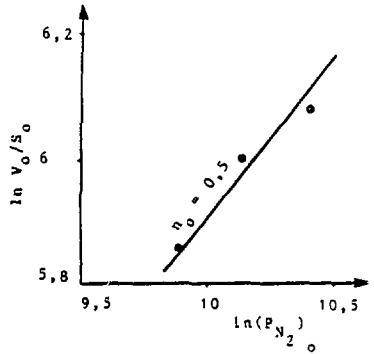


Figure 5.8 B : Ordre initial de la réaction par rapport à N_2 ; $\ln V_0/S_0$ en fonction de $\ln(P_{N_2})_0$

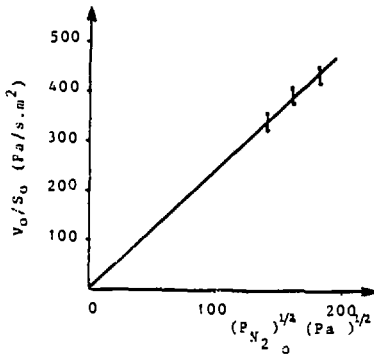


Figure 5.9 : Cinétique chimique initiale de la réaction ; V_0/S_0 en fonction de $(P_{N_2})_0^{1/2}$; $K_0 = 2,4 (\pm 10 \%) \text{ Pa}^{1/2}/\text{s.m}^2$

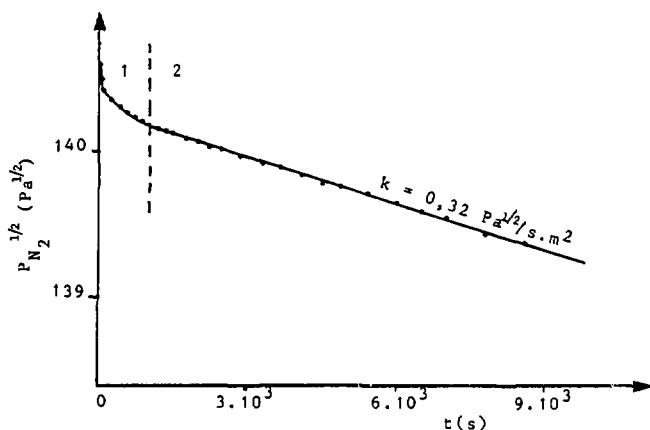


Figure 5.10 : $P_{N_2}^{1/2}$ en fonction de t ; $S_0 = 7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$

La courbe met en évidence la phase de formation de la couche de nitrure sur une surface propre d'uranium (1 - Fig. 5.10) ; seule sa vitesse initiale est connue puisqu'il s'agit de k_0 . Cette étape de transition entre l'instant initial de la réaction et son déroulement ultérieur, est assez brève. Nos résultats montrent en effet que cette période s'achève dès que le recouvrement de la surface initiale atteint une valeur comprises entre $3 \cdot 10^{-4}$ et $4 \cdot 10^{-4} \text{ g}$ d'azote/ cm^2 , équivalente à une couche de mononitride UN de 2,5 à 3,5 microns. On observe ensuite une variation linéaire de $P^{1/2}$ en fonction du temps et le régime est stable (courbe 2 - Fig. 5.10).

2.3.2 - Cinétique chimique courante

L'exploitation du domaine de définition de cette nouvelle phase est résumée Figure 5.11. Nous avons rassemblé les résultats, obtenus avec des échantillons d'uranium de surface géométrique différente : la vitesse réactionnelle, mesurée à l'instant t et ramenée à l'unité de surface initiale, $\frac{dP}{dt} / S_0$, est une fonction linéaire de $P^{1/2}$. Aussi, l'équation qui s'en déduit est du type A_2 , et caractérise un régime de nature chimique (chap. 2, 312).

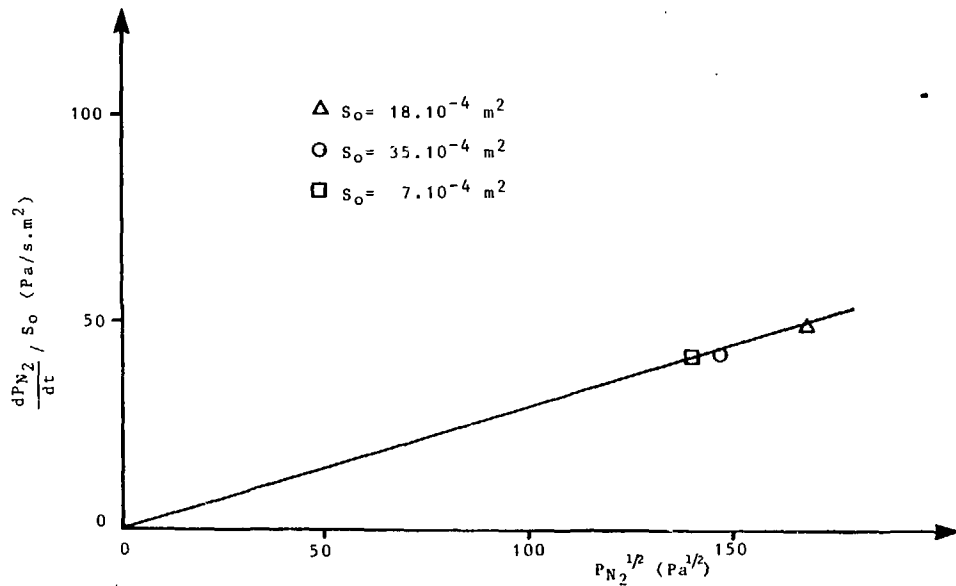


Figure 5.11 : Cinétique chimique courante de la réaction ; $\frac{dP_{N_2}}{dt} / S_0$
 en fonction de $P_{N_2}^{1/2}$; $k = 0,3 (\pm 10 \%) \text{ Pa}^{1/2}/\text{s.m}^2$

L'influence du gaz sur la réaction peut donc être exprimée par un ordre courant, $n = \frac{1}{2}$, identique à n_0 . Par contre, la constante k est d'une part, indépendante de la pression, et d'autre part très inférieure à k_0 : $k = 0,3 (\pm 10 \%) \text{ Pa}^{\frac{1}{2}}/\text{s.m}^2$. Il y a eu freinage de la réaction. Compte tenu des deux résultats : $n = \frac{1}{2}$, k indépendante de P , on peut en déduire qu'il ne s'agit pas d'une limitation par la diffusion du gaz dans la couche de produit, mais plutôt d'un freinage dû au produit solide formé à la surface de l'uranium (chap. 2, 312). La constante de cinétique courante k peut être rapportée à l'aire de la surface initiale, S_0 , pratiquement invariante (Table 1). Mais son écart à k_0 traduit une modification de l'état de la surface initiale qui résulte d'une mauvaise régénération de l'interface réactionnelle (chap.2, 312). La mobilité de l'azote étant supérieure à celle de l'uranium [5.11], elle suggère que la diffusion entre les solides s'effectue du nitrure vers l'uranium. Nous pouvons donc conclure qu'en régime chimique, la réaction de nitruration de l'uranium par N_2 est modélisable par une loi de cinétique linéaire à pression variable, $\frac{dP}{dt} = -k S_0 P^{\frac{1}{2}} (A_2)$. La constante $k = 0,3 \text{ Pa}^{\frac{1}{2}}/\text{s.m}^2$ à 700°C inclue l'influence d'une couche de produit solide adhérente à la surface réactionnelle, et dont l'existence a été signalée lors de l'analyse du produit formé (21).

Nos résultats montrent qu'au-delà d'un recouvrement de la surface initiale par l'azote de $2 \cdot 10^{-3} \text{ g d'azote/cm}^2$ (Table 1), le régime change et la vitesse de disparition de N_2 diminue (courbe B - Fig. 5.7).

Expérience	recouvrement de la surface initiale (g d'azote/cm ²)	x (m)
$S_0 = 18 \text{ cm}^2$	$2,0 (\pm 10 \%) \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
$S_0 = 35 \text{ cm}^2$	$2,2 (\pm 10 \%) \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
$S_0 = 7 \text{ cm}^2$	$1,8 (\pm 10 \%) \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$

Table 1 : Estimation de l'épaisseur de la couche de nitrure, U_2N_3 , à la fin du régime chimique

Cette quantité équivaut à une épaisseur moyenne d'environ 14 microns de U_2N_3 . Nettement supérieure à la couche de 2 microns mesurée à τ_0 , elle semble beaucoup moins perturbée par la présence de défauts et le changement de régime est assez reproductible.

Cette valeur est suffisamment faible pour que l'on puisse considérer qu'elle est indépendante de la position des échantillons dans le réacteur. Ainsi, la conséquence directement applicable à l'utilisation d'uranium divisé, est que le diamètre utile des grains n'excède pas 80 microns. Mais le cas le plus favorable correspond à une taille inférieure à 20 microns, puisqu'on est alors ramené aux conditions de la cinétique chimique initiale.

2.4 - Etude du régime diffusionnel de la réaction (courbe B - Fig. 5.7)

L'ordre de la réaction par rapport au réactif n'est plus $n = \frac{1}{2}$, ce qui suppose l'apparition d'une nouvelle étape limitante. Parmi les cas à envisager, il reste celui de la diffusion de N_2 dans le produit solide (chap. 2, 32). Et la figure 5.12 confirme qu'une équation de type B_3 traduit l'évolution de P en fonction du temps. La question qui se pose alors, concerne la composition et la nature de la couche de produit offrant une résistance aux processus diffusionnels.

L'analyse du nitrure a montré qu'il était constitué d'une couche compacte adhérente à la surface du métal, et d'un solide qui se décompose en une succession de lamelles, réductibles à l'état de poudre (21). Si l'on considère la couche de produit dans sa totalité, sa structure évolue donc au cours du temps. Or l'équation du régime diffusionnel : $b \frac{dP}{dt} = -S_0 \cdot D \frac{C(e)}{x} (B_1)$ (cas d'une plaque d'épaisseur initiale $2e$) (chap. 2, 3212) est rapportée à l'épaisseur de la couche de produit formée depuis l'instant initial : $x = a (P_0 - P)$. Dans ces conditions, nos calculs sont relatifs à un solide hétérogène, compact à l'interface uranium/nitrure et pulvérulent à l'interface nitrure/gaz. La diffusivité qui s'en déduit est une valeur moyenne, représentative de la totalité de la couche de produit. La variation expérimentale de la pression en fonction du temps est modélisable par la loi diffusionnelle :

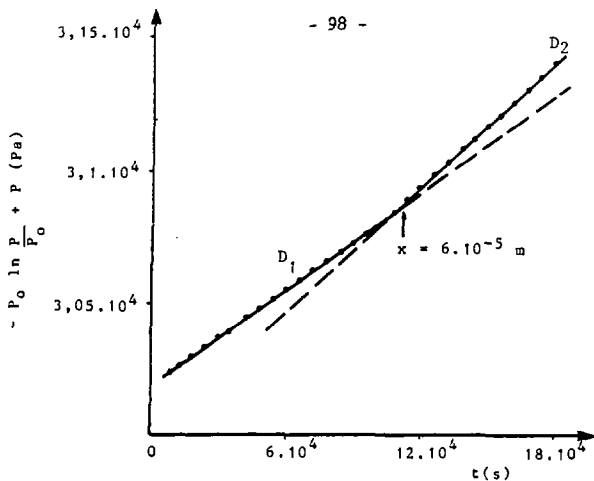


Figure 5.12 A : Régime diffusif de la réaction ;

$-P_0 \ln \frac{P}{P_0} + P$ en fonction de t ; $S_0 = 18 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$;

$D_1 = 5,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ et $D_2 = 7,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

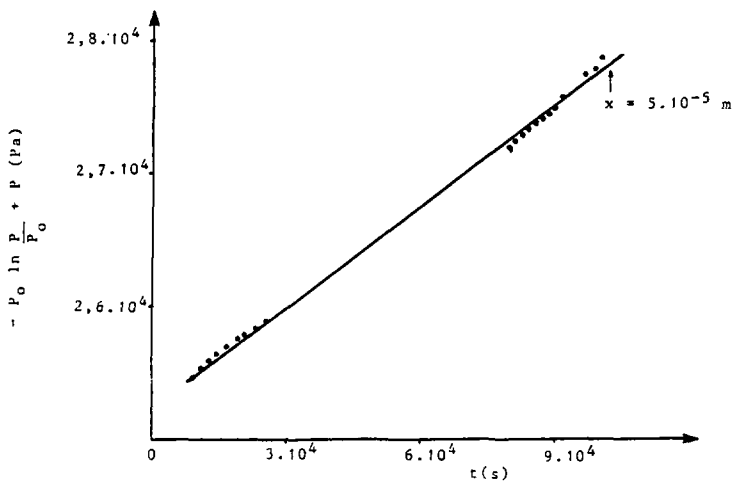


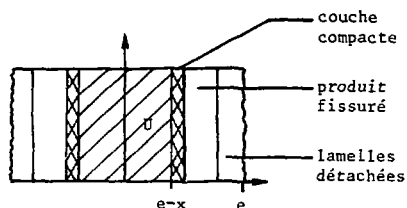
Figure 5.12 B : Régime diffusif de la réaction ;

$-P_0 \ln \frac{P}{P_0} + P$ en fonction de t ; $S_0 = 35 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$;

$D = 6,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

$P_0 \ln \frac{P}{P_0} - P = - \frac{S_0 D}{RTab} + d (B_3)$ avec $D = 6 (\pm 5 \%) 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (Fig. 5.12), qui suppose que N_2 diffuse sous forme gazeuse dans les micropores du solide (chap. 2, 3212). Comparée à la diffusion gazeuse de O_2 dans U_3O_8 , $D = 5 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (chap. 4, 3221), cette valeur est très faible. Nous pensons que D doit être considéré en tant que coefficient d'une équation vérifiée expérimentalement, plutôt que résultat physico-chimique. Et ne connaissant pas l'épaisseur de la couche de nitrure compact, il semble également inutile d'exploiter une loi relative à la diffusion de l'azote dans le réseau solide.

Les réactions de deux échantillons de surface initiale différente, nous permettent de conclure qu'un tel régime est défini pour une quantité d'azote inférieure ou égale à $8 10^{-3} \text{ g/cm}^2$, équivalent à 55 microns de U_2N_3 . Au-delà, on observe une augmentation de D à $D_2 = 7,4 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (Fig. 5.12A), caractéristique de la modification de structure de la couche. En effet à cet instant, ce peut être une valeur par excès de l'épaisseur à considérer vis-à-vis de la diffusion gazeuse, ce qui se traduit par une augmentation du coefficient D . Il est très probable qu'elle résulte du détachement progressif des lamelles de nitrure. Notons toutefois que cette évolution est lente, car l'écart des deux mesures de diffusivité n'est que de 20 %.



De la même manière, la couche de produit compacte pénètre vers l'intérieur du métal et simultanément se désagrège à sa face externe.

3 - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA REACTION CHIMIQUE DE L'AMMONIAC AVEC L'URANIUM A 700°C

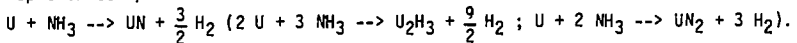
3.1 - Résultats expérimentaux

Les réactions conduites à 700°C sous différentes pressions d'ammoniac (de pureté 99,995 % (chap. 3, 1)) et non dilué ont produit un solide pulvérulent, d'aspect semblable au nitrure formé à partir d'azote (21).

Suite à l'injection des gaz, nous avons observé une chute brutale de la température réactionnelle, pouvant atteindre 15°C, sur une durée d'environ 5 minutes. La réaction de nitruration de l'uranium par NH₃ étant, au contraire, exothermique (chap. 1, 2), ceci nous a conduit à supposer l'existence d'une seconde réaction. L'analyse chromatographique ayant révélé la production de N₂ et H₂, il ne peut s'agir que de la décomposition catalytique de NH₃ sur l'uranium, NH₃ → 1/2 N₂ + 3/2 H₂, réaction endothermique (ΔH° (973 K) = 10,3 kcal/mole).

3.2 - Existence de deux réactions chimiques

Deux réactions chimiques sont donc à envisager : la décomposition de NH₃ en N₂ et H₂, et la formation d'un nitrure. Les réactions de formation de UN, UN₂ et U₂N₃ étant équivalentes du point de vue du système gazeux, nous les avons représentées par :



Pour chacun des trois gaz, nous avons défini des taux de conversion X relatifs à la consommation de NH₃ au cours du temps :

$$\begin{cases} U + NH_3 \rightarrow UN + \frac{3}{2} H_2 \\ NH_3 \rightarrow \frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 \end{cases}$$

$$X_{NH_3} = \frac{P_{NH_3 0} - P_{NH_3}}{P_{NH_3 0}} ; X_{H_2} = \frac{2}{3} \frac{P_{H_2}}{P_{NH_3 0}} ; X_{N_2} = \frac{2 \cdot P_{N_2}}{P_{NH_3 0}}$$

Et les résultats expérimentaux ont montré que $X_{NH_3} = X_{H_2}$ et $X_{NH_3} > X_{N_2}$ (Table 2).

t(s)	X _{NH₃} %	X _{H₂} %	X _{N₂} %
210	30,0	25,5	16,7
480	56,5	54,0	38,0
1050	95,0	91,5	64,9
1710	100	97,5	68,5

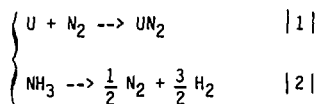
Table 2 : Compte-rendu d'une expérience de nitruration de U par NH₃ à 700°C ; S₀ = 17 cm²

t(s)	P _{N₂} (Pa)	k (Pa ^{1/2} /s.m ²)
210	1,65 10 ³	67,5
480	3,0 10 ³	25,2
1050	5,0 10 ³	10,7
1710	5,4 10 ³	

Table 3 : Calcul de la vitesse réactionnelle de N₂

Hypothèse : On peut supposer que seule la réaction $\text{NH}_3 \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2$ a lieu, et que l'azote produit réagit immédiatement sur l'uranium ; d'où l'écart entre X_{NH_3} et X_{N_2} .

Nous avons alors calculé la vitesse de réaction de N_2 sur U, sachant qu'elle suit une loi $\frac{dP}{dt} = -k S_0 P^{\frac{1}{2}}$ (A_2) avec $k_0 = 2,4 \text{ Pa}^{\frac{1}{2}}/\text{s.m}^2$ et $k = 0,3 \text{ Pa}^{\frac{1}{2}}/\text{s.m}^2$ (23).



$\frac{dP_{\text{N}_2}}{dt} = \left(\frac{dP_{\text{N}_2}}{dt}\right)_2 - \left(\frac{dP_{\text{N}_2}}{dt}\right)_1$ avec $\left(\frac{dP_{\text{N}_2}}{dt}\right)_1 = -k S_0 P_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}}$, P_{N_2} étant la pression de N_2 mesurée à l'instant t.

$$\left(\frac{dP_{\text{N}_2}}{dt}\right)_1 = \frac{dP_{\text{N}_2}}{dt} - \left(\frac{dP_{\text{N}_2}}{dt}\right)_2 = \frac{d}{dt} \left(P_{\text{N}_2} - \frac{1}{2} P_{\text{NH}_3} X_{\text{NH}_3} \right) = \frac{d}{dt} (\Delta P_{\text{N}_2})$$

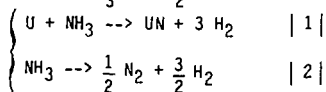
avec $\Delta P_{\text{N}_2} = P_{\text{N}_2} - \frac{1}{2} P_{\text{NH}_3} X_{\text{NH}_3}$.

D'où :

$$\frac{d}{dt} (\Delta P_{\text{N}_2}) = -k S_0 P_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}}$$

Les résultats de l'expérience décrite dans la table 2, montrent que, d'une part, k n'est pas une constante et d'autre part, sa valeur est très supérieure à $2,4 \text{ Pa}^{\frac{1}{2}}/\text{s.m}^2$ (Table 3).

Conclusion : L'azote produit par la décomposition de NH_3 n'a pas réagi sur l'uranium et la différence entre X_{NH_3} et X_{N_2} prouve qu'il y a deux réactions chimiques simultanées :



3.3 - Etude de la réaction $U + NH_3 \rightarrow UN + \frac{3}{2} H_2$ | 1 | à 700°C

3.3.1 - Méthode utilisée

Le système d'équations :
$$\begin{cases} U + NH_3 \rightarrow UN + \frac{3}{2} H_2 & | 1 | \\ NH_3 \rightarrow \frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 & | 2 | \end{cases}$$
 définit entièrement

la variation des pressions partielles de NH_3 , N_2 , H_2 au cours du temps :

$$\begin{cases} P_{NH_3} = P_{NH_{30}} (1 - X_{NH_3}) \\ P_{H_2} = P_{H_{20}} + \frac{3}{2} X_{NH_3} P_{NH_{30}} & (X_{H_2} = X_{NH_3}) \\ P_{N_2} = P_{N_{20}} + \frac{1}{2} X_{N_2} P_{NH_{30}} \end{cases}$$

Dans ces conditions, X_{NH_3} correspond aux taux de transformation global de NH_3 , X_{N_2} à l'avancement de la réaction 2 et $X_{NH_3} - X_{N_2}$ à celui de la réaction 1. Nous intéressant à la nitruration de l'uranium, il est nécessaire de définir l'évolution de P_{NH_3} selon la réaction 1, pour aboutir à la vitesse réactionnelle :

$$v_1 = \left(\frac{dP_{NH_3}}{dt} \right)_1$$

$$\frac{dP_{NH_3}}{dt} = \left(\frac{dP_{NH_3}}{dt} \right)_1 + \left(\frac{dP_{NH_3}}{dt} \right)_2 = \left(\frac{dP_{NH_3}}{dt} \right)_1 - 2 \left(\frac{dP_{N_2}}{dt} \right)$$

Où : $\left(\frac{dP_{NH_3}}{dt} \right)_1 = \frac{d}{dt} (P_{NH_3} + 2P_{N_2})$, P_{NH_3} et P_{N_2} étant les mesures expérimentales des pressions en NH_3 et N_2 .

On peut également l'écrire sous la forme plus usuelle :

$$\left(\frac{dP_{NH_3}}{dt} \right)_1 = \frac{d}{dt} \left[P_{NH_{30}} (1 - [X_{NH_3} - X_{N_2}]) \right]$$

3.3.2 - Cinétique chimique initiale

L'ordre initial de la réaction a été mesuré à partir de NH_3 non dilué. Sa valeur, $n_0 = 1$ (Fig. 5.13) traduit donc l'influence de NH_3 seul, à l'exclusion de tout autre gaz. Le tracé de V_{O_1} en fonction de P_{NH_3} établit alors, que la vitesse initiale suit une loi de cinétique linéaire à pression variable $V_{O_1} = k_{O_1} S_0 P_{\text{NH}_3}$ (A₁) avec $k_{O_1} = 0,5 (\pm 2 \%) \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ (Fig. 5.14). Compte tenu de la rapidité de la réaction, il est difficile de définir l'état de la surface du matériau à "l'instant initial". En effet le premier point expérimental, mesuré à $t = 120 \text{ s}$, correspond déjà à un recouvrement d'environ $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ g d'azote/cm}^2$. En particulier il n'est pas possible d'établir de comparaison avec le système uranium-azote, car l'équivalent de $5 \cdot 10^{-4} \text{ g d'azote/cm}^2$ qui définissait "l'instant initial" de cette réaction (231) n'est absolument pas mesurable (Fig. 5.15).

3.3.3 - Cinétique chimique courante

La réaction étant initiée, elle produit un dégagement d'hydrogène et d'azote. Sa vitesse est donc mesurée en présence d'un mélange NH_3 , N_2 , H_2 , de composition variable au cours du temps.

Pour pouvoir définir l'influence de N_2 et H_2 , nous avons utilisé différents mélanges initiaux : $\text{NH}_3\text{-N}_2$, $\text{NH}_3\text{-H}_2$, $\text{NH}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ et NH_3 , qui nous ont permis de faire varier P_{H_2} et P_{N_2} dans une large mesure : $0 < P_{\text{H}_2} < 4.8 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ et $0 < P_{\text{N}_2} < 2.5 \cdot 10^4 \text{ Pa}$. L'ensemble des résultats est reporté Figure 5.16. La loi de vitesse s'exprime par une équation du type A₂ qui caractérise un régime de nature chimique. Et plusieurs conclusions s'en déduisent :

- l'influence de NH_3 sur la vitesse réactionnelle est inchangée en présence de N_2 et H_2 , puisque l'ordre courant, n , est identique à $n_0 = 1$.

- la présence de N_2 et H_2 ne modifient pas la loi de vitesse, et $V_1 = k_1 S_0 P_{\text{NH}_3}$ (A₂) avec $k_1 = 0,5 (\pm 10 \%) \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$.

- k_1 est identique à k_{O_1} , sous réserve toutefois que k_{O_1} traduise une cinétique initiale (332).

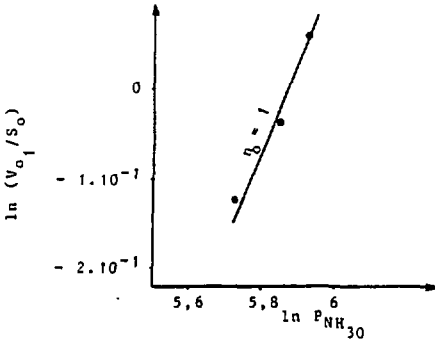


Figure 5.13 : Ordre initial de la réaction 1 ; $\ln (V_{o1}/S_0)$ en fonction de $\ln P_{NH_{30}}$

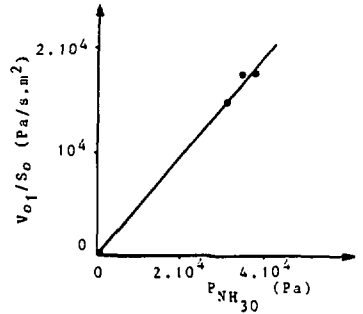


Figure 5.14 : Cinétique chimique initiale de la réaction 1 ; V_{o1}/S_0 en fonction de $P_{NH_{30}}$; $k_{o1} = 0,5 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$

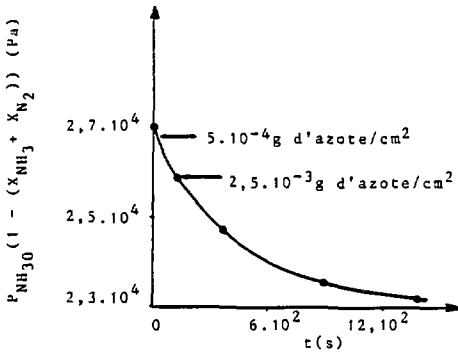


Figure 5.15 : Variation de $P_{NH_{30}}$ en fonction de t ; $S_0 = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$

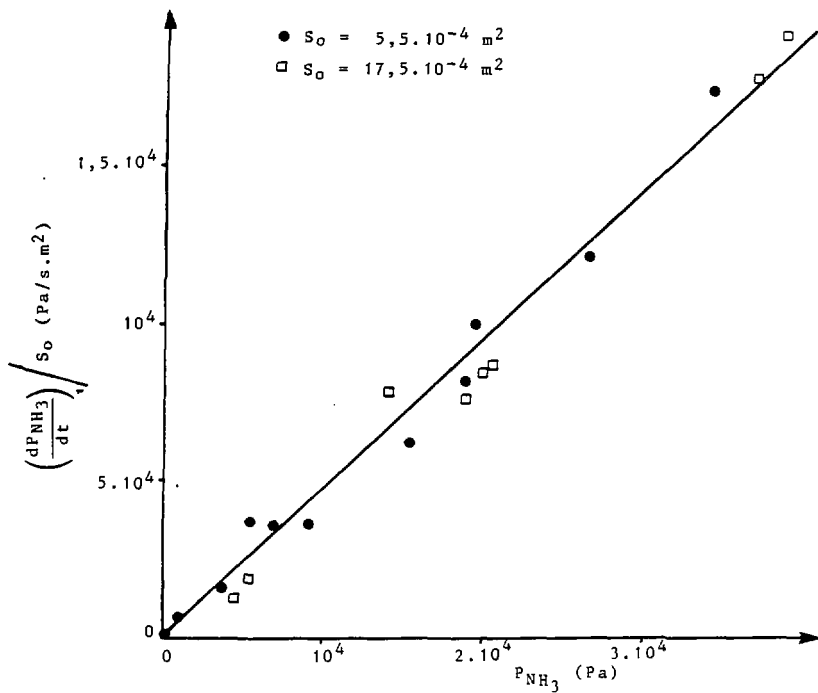


Figure 5.16 : Cinétique chimique courante de la réaction 1 ;

$$\left(\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt}\right) / S_0 \text{ en fonction de } P_{\text{NH}_3} ; k_1 = 0,5 \text{ s}^{-1}\text{m}^{-2}$$

Durant l'évolution notable des systèmes gazeux et solides, il n'y a donc pas eu d'effet de freinage sur la réaction. Et la cinétique chimique suit une loi linéaire à pression variable $V_1 = k_1 S_0 P_{\text{NH}_3}$ avec $k_1 = 0,5 (\pm 10 \%) \text{ s}^{-1}\text{m}^{-2}$, semblable à la loi de cinétique chimique initiale.

Par ailleurs, le régime chimique est maintenu pour un recouvrement de la surface initiale supérieur ou égal à $4,5 \cdot 10^{-2} \text{ g d'azote/cm}^2$, équivalent à une épaisseur de $6,5 \cdot 10^{-4} \text{ m de } \text{U}_2\text{N}_3$. Comparé au cas de N_2 où le régime diffusionnel apparaît dès $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ m de } \text{U}_2\text{N}_2$ (232), ce régime est très retardé ici. Indépendamment des mécanismes diffusionnels pouvant être mis en jeu, un tel écart suggère une différence de compacité des nitrures formés.

3.4 - Etude de la réaction $\text{NH}_3 \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2$ [2] à 700°C

3.4.1 - Méthode utilisée

Par analogie avec l'étude de la nitruration de l'uranium par NH_3 (331), la vitesse de la réaction est définie par :

$$\left(\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} \right) / 2 = \frac{d}{dt} [P_{\text{NH}_3} (1 - X_{\text{N}_2})]$$

3.4.2 - Cinétique chimique initiale

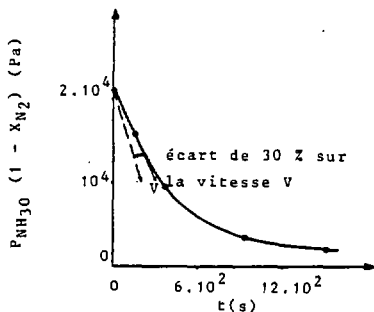
Nos différentes expériences ne nous permettent aucune conclusion, la variation de V_0 en fonction de P_{NH_3} étant tout à fait inexploitable.

Par contre, dans les mêmes conditions de pression, les lois relatives à la cinétique courante ont pu être établies. L'état de la surface réactionnelle est donc mis en cause. Il en résulte que la formation progressive d'une mince couche de nitrure modifie l'adsorption de NH_3 . Mais elle n'a pas d'effet sur la réaction de nitruration de l'uranium ($k_1 = k_{01}$ (333)), et cette remarque nous permet de conclure que l'étape lente de la réaction chimique $\text{U} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{UN} + \frac{3}{2} \text{H}_2$ n'est pas l'adsorption surfacique de NH_3 . Puis très rapidement on atteint un régime stable, mais les mesures ne correspondent pas à une surface d'uranium propre (son recouvrement est très difficilement estimable, en raison de la grande

vitesse des réactions ; il semble qu'il soit inférieur à $2,5 \cdot 10^{-3}$ g d'azote/cm²).

3.4.3 - Cinétique chimique courante

Les deux réactions $U + NH_3 \rightarrow UN + \frac{3}{2} H_2$ [1] et $NH_3 \rightarrow \frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2$ [2] se produisant simultanément, leurs conditions opératoires sont identiques. Aussi, les variations de pression $(\frac{dP_{NH_3}}{dt})_2$ sont mesurées sous différentes pressions de NH_3 , N_2 , H_2 (333). L'ensemble des résultats, résumés Fig. 5.17 démontre que $(\frac{dP_{NH_3}}{dt})_2/S_0$ évolue linéairement en fonction de P_{NH_3} , et la constante de cinétique chimique vaut $k_2 = 2,7 (\pm 15 \%) s^{-1}m^{-2}$. Cette étude a nécessité un grand nombre d'expériences : pour une valeur de P_{NH_3} fixée, nous avons parfois obtenu des écarts de vitesse de 30 % indépendamment de la présence de N_2 et H_2 . Bien que la précision des mesures ne soit pas très satisfaisante, compte tenu de la rapidité de la réaction, elle ne peut être la seule cause de tels écarts (Fig. 5.17) ; la figure 5.17 établit que les mesures expérimentales définissent une précision de la vitesse réactionnelle nettement supérieure à 30 %. L'évolution de la réactivité de la surface est très probablement un facteur influent.



Cependant, une loi du type $v_2 = k_2 S_0 P_{NH_3}$ avec $k_2 = 2,7 (\pm 15 \%) s^{-1}m^{-2}$ traduit bien l'évolution de la vitesse moyenne de la réaction. On en déduit immédiatement qu'il n'y a pas eu de limitation par l'adsorption de H_2 ni de N_2 , contrairement au cas du platine par exemple, où $v_2 = k_2 S_0 \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}}$.

Figure 5.17 : $P_{NH_3} (1 - X_{N_2})$ en fonction de t ; $S_0 = 5,5 \cdot 10^{-4} m^2$

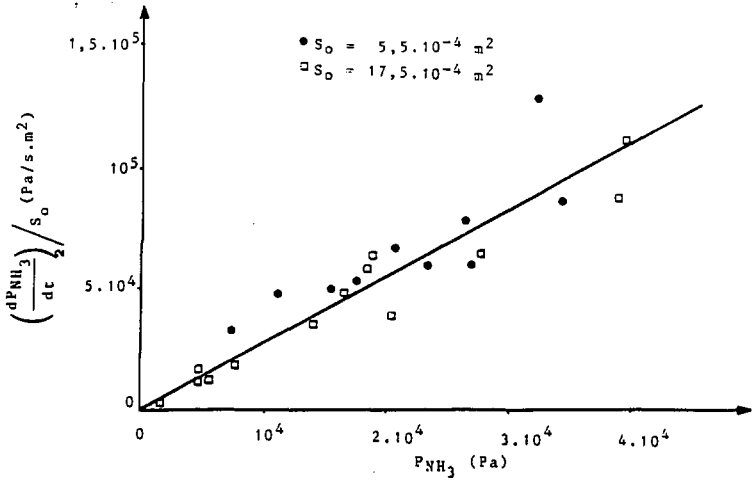


Figure 5.18 : Cinétique chimique courante de la réaction 2 ;

$\left(\frac{dP_{NH_3}}{dt}\right)_2 / S_0$ en fonction de P_{NH_3} ; $k_2 = 2,7 (\pm 15 \%) \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$

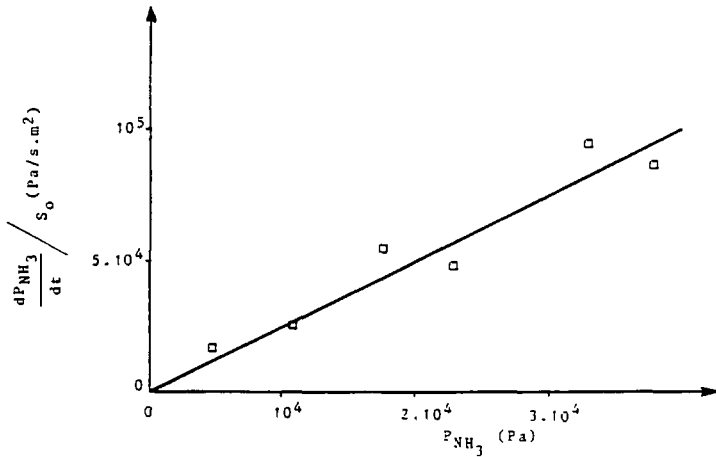


Figure 5.19 : Réaction de NH_3 sur une couche de nitrure épaissie ;

$\frac{dP_{NH_3}}{dt} / S_0$ en fonction de P_{NH_3} ; $k_2 = 2,5 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$

3.5 - Vitesse totale de disparition de NH₃ à 700°C

3.5.1 - Régime chimique

Les cinétiques chimiques des deux réactions simultanées étant définies, la vitesse totale de disparition de NH₃ en régime chimique évolue selon : $V = -\frac{dP_{NH_3}}{dt} = (k_1 + k_2) S_0 P_{NH_3}$ avec $k = k_1 + k_2 = 3,2 (\pm 15 \%) s^{-1}m^{-2}$. On en déduit alors la variation des taux de conversion, $X_{NH_3} - X_{N_2} = \frac{k_1}{k} (1 - e^{-kS_0 t})$ et $X_{N_2} = \frac{k_2}{k} (1 - e^{-kS_0 t})$, et leur valeur à la fin de la réaction ($t \rightarrow \infty$) : $X_{NH_3} - X_{N_2} = \frac{k_1}{k} = 16 \%$, $X_{N_2} = \frac{k_2}{k} = 84 \%$. Ainsi, 84 % de NH₃ se décompose en azote et hydrogène gazeux, et 14 % sert à la production d'un nitrure. Dans les deux cas, l'hydrogène est récupéré sous forme libre, mais ceci ne satisfait que l'un de nos objectifs. En effet, bien que le dégagement de N₂ ne perturbe pas les vitesses réactionnelles, il augmente le taux d'impuretés du mélange gazeux à traiter.

3.5.2 - Consommation de NH₃ en présence d'une couche de produit épaisse

Les expériences ont montré qu'au-delà de $6,5 \cdot 10^{-4}$ m de U₂N₃, il y avait égalité des taux de conversion X_{N_2} et X_{NH_3} ($X_{N_2} = X_{NH_3} = X_{H_2}$). Ce qui signifie que seule la réaction de décomposition catalytique de NH₃ subsiste : $X_{NH_3} - X_{N_2} = 0$. (Notons qu'avec l'un des échantillons, les deux réactions étaient toujours simultanées pour $x = 7 \cdot 10^{-4}$ m mais l'étude n'a pas été poursuivie au-delà ; $6,5 \cdot 10^{-4}$ m est donc une valeur par défaut). Ainsi, la fin du régime chimique de la nitruration de l'uranium par NH₃ a été mise en évidence, non pas par un régime de diffusion dans la couche de produit, mais par le fait que cette réaction a cessé. Par contre, si la seconde réaction a toujours lieu, c'est que d'une part, elles n'apparaissent pas aux mêmes interfaces réactionnelles, et que d'autre part, la décomposition de NH₃ en N₂ et H₂ se produit avant la réaction de nitruration de l'uranium : ce ne peut être que sur une couche de nitrure.

Les expériences suivantes nous ont permis d'étudier la réaction de décomposition de NH₃, $NH_3 \rightarrow \frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2$, sur un nitrure d'uranium, et sans influence possible de la réaction de nitruration $U + NH_3 \rightarrow UN + \frac{3}{2} H_2$. La

valeur de la constante k_2 , $k_2 = 2,5 (\pm 10 \%) \text{ s}^{-1}\text{m}^{-2}$ (Fig. 5.19) est tout à fait comparable aux résultats établis § 343. Elle confirme que la vitesse de la réaction de décomposition catalytique de NH_3 , $V_2 = 2,7 S_0 P_{\text{NH}_3}$ (343), était relative à une surface de nitrure d'uranium. Et la réaction $\text{U} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{UN} + \frac{3}{2} \text{H}_2$ n'a pas perturbé les mesures.

3.5.3 - Conclusion

L'échantillon d'uranium considéré était placé horizontalement dans le réacteur. Une disposition verticale aurait peut être pu faciliter l'élimination de la couche de produit, et prolonger la nitruration de l'uranium par NH_3 . Néanmoins, cette réaction ayant lieu en régime chimique pour des épaisseurs de couches de U_2N_3 supérieures ou égales à $6 \cdot 10^{-4} \text{ m}$, l'utilisation pratique de coqueaux d'uranium pourrait être tout aussi efficace que celle de poudre fine, au traitement d'importantes quantités d'ammoniac. Mais dans tous les cas, la production d'azote gazeux semble inévitable.

4 - COMPARAISON DES DEUX REACTIONS DE NITRURATION DE L'URANIUM, PAR N_2 ET PAR NH_3 , A 700°C

4.1 - Réaction de N_2 sur un nitrure d'uranium produit par NH_3

Les réactions chimiques de N_2 et NH_3 sur l'uranium conduisent à la formation de nitrures. Pour pouvoir comparer les deux solides, nous avons réalisé l'expérience suivante : dans un premier temps, nous n'avons injecté que de l'ammoniac et la surface du métal s'est recouverte de $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ g d'azote/cm}^2$ (soit $5,8 \cdot 10^{-5} \text{ m de } \text{U}_2\text{N}_3$) ; puis, après avoir vidé le réacteur, nous avons ensuite injecté de l'azote.

Résultats : L'enregistrement de P_{N_2} en fonction du temps établit que

$\frac{dP_{\text{N}_2}}{dt} = -k S_0 P_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}}$ avec $k = 0,35 \text{ Pa}^{\frac{1}{2}}/\text{s.m}^2$ (Fig. 5.20), pour un recouvrement de la surface initiale compris entre $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ g d'azote/cm}^2$ et $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ g d'azote/cm}^2$, l'augmentation de $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ g d'azote/cm}^2$ résultant uniquement de la disparition de N_2 .

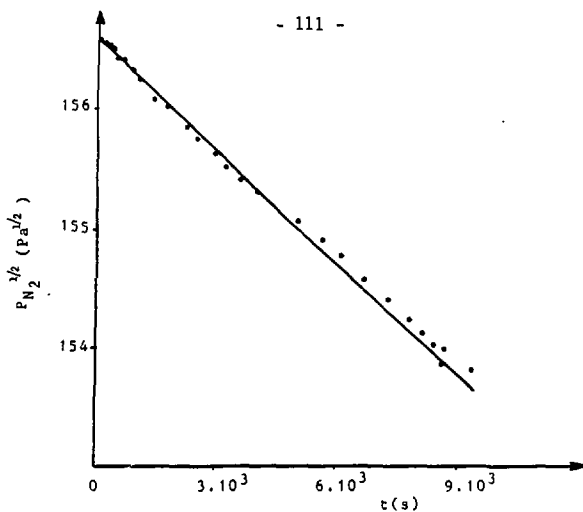


Figure 5.20 : Réaction de N_2 sur une couche de nitrure produit par NH_3 ;
 $P_{N_2}^{1/2}$ en fonction de t ; $S_0 = 17 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$; $k = 0,35 \text{ Pa}^{1/2}/\text{s} \cdot \text{m}^2$

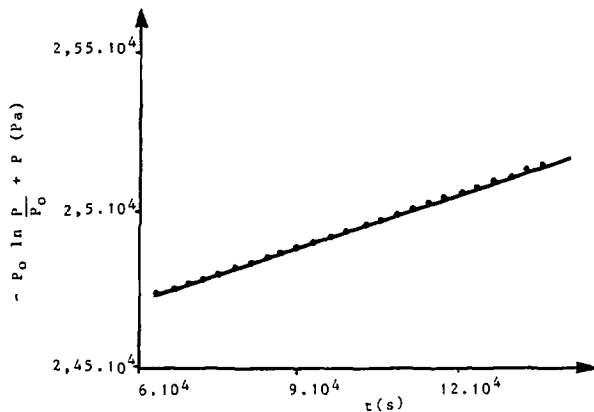
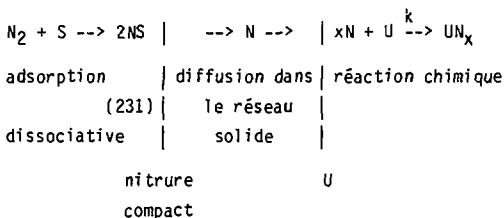


Figure 5.21 : Régime diffusif de la réaction de N_2 sur une couche de nitrure produit par NH_3 ; $S_0 = 17 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$; $D = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$

Les conditions opératoires définissent donc un régime chimique puisque la loi de vitesse suit une équation de type A_2 . Mais surtout, elles sont identiques à celles qui caractérisent la cinétique chimique courante de la réaction de N_2 sur U : $\frac{dP_{N_2}}{dt} = -k S_0 P_{N_2}^{\frac{1}{2}}$ avec $k = 0,3 (\pm 10 \%) \text{ Pa}^{\frac{1}{2}}/\text{s} \cdot \text{m}^2$ pour une quantité de N_2 comprise entre $5 \cdot 10^{-4} \text{ g d'azote/cm}^2$ et $2 \cdot 10^{-3} \text{ g d'azote/cm}^2$ (232). Bien que la surface réactionnelle fût recouverte de $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ g d'azote/cm}^2$, tout s'est passé comme s'il n'y avait eu que $5 \cdot 10^{-4} \text{ g d'azote/cm}^2$ produit par N_2 , et aucun effet de freinage supplémentaire n'a été observé sur la réaction. La texture des deux nitrures est donc différentes, l'un étant beaucoup plus fissuré que l'autre.

4.2 - Mécanisme possible de la réaction de nitruration de l'uranium par N_2

Il nous semble assez raisonnable d'envisager le mécanisme suivant (chap. 2, 312) :



S : site d'adsorption à l'interface réactionnelle, gaz/nitrure compact

La modification au cours du temps de l'état de la surface réactionnelle, a été mise en évidence par l'écart entre les constantes de cinétique initiale et courante k_0 et k (232). Appliquée au mécanisme proposé ci-dessus, ceci revient à considérer qu'en présence d'un film de nitrure à la surface de l'uranium, la phase de diffusion dans le réseau solide a interféré sur la phase de réaction chimique, l'adsorption étant rarement limitante. Ce type de mécanisme permet d'expliquer succinctement le freinage de la vitesse réactionnelle que nous avons observé expérimentalement.

Par contre, l'expérience ne peut établir si la diffusion dans la phase solide est d'origine ionique ou pas.

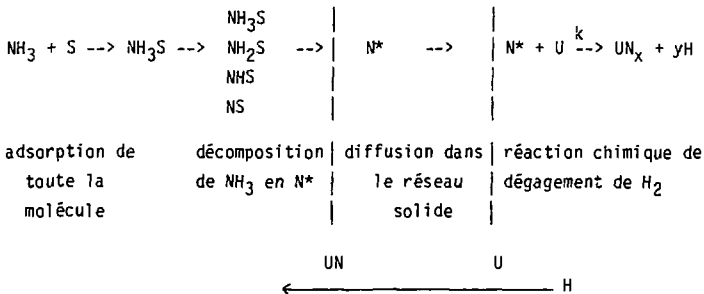
Le mononitruure UN, tout à fait stoechiométrique pour $T < 2000^{\circ}\text{C}$ (11), présente une assez bonne résistance à la corrosion [5.8]. Ces éléments suggèrent donc que ce cristal n'a pas une forme ionique très prononcée (chap. 2, 3221). Et si le film de nitruure est composé de UN (141), il est probable que la diffusion ne soit pas ionique.

Enfin, la couche compacte apparaît simultanément à la surface même de l'uranium et disparaît en donnant naissance à une couche externe plus poreuse de composition UN_x avec $1,5 < x < 2$ (21).

4.3 - Mécanisme possible de la réaction de nitruration de l'uranium par NH_3

Par analogie avec les oxydes d'uranium, différents selon que le réactif gazeux est O_2 ou H_2O (chap. 4,2), nous supposons que la fissuration du nitruure produit par NH_3 résulte du dégagement de H_2 au travers de la couche solide. Quant à l'état de la surface réactionnelle, il est probable qu'elle soit recouverte d'un film de nitruure. En effet, la cinétique de la réaction de N_2 sur un nitruure produit par NH_3 a été identifiée à une cinétique freinée (41). Rappelons toutefois que les valeurs de k_0 et k relatives à la réaction de NH_3 étaient identiques, mais nous avons alors précisé qu'il était difficile d'apprécier l'état de la surface réactionnelle à "l'instant initial" (332).

Ces éléments nous permettent d'envisager le mécanisme suivant (chap. 2, 312) :



S : Site d'adsorption à l'interface réactionnelle gaz/film de nitruure UN

N^* : N, NH, NH_2 , NH_3 , entités réactives

La décomposition de NH_3 fournissant généralement une majorité de radicaux libres N , NH , NH_2 et une faible proportion d'ions [5.10], il est tout à fait vraisemblable que la phase de diffusion ne soit pas ionique. La molécule NH_3 peut se décomposer soit au moment de son adsorption ou alors juste au moment de la réaction proprement dit. Mais dans tous les cas, les entités N^* doivent diffuser dans la couche solide pour libérer un dégagement de H_2 en sens inverse, et permettre une fissuration du nitrure beaucoup plus importante que celle de NH_3 .

4.4 - Diffusion de N_2 dans la couche de nitrure

Suite au régime chimique de la réaction du N_2 sur une surface nitrurée par NH_3 , nous avons observé une phase diffusionnelle. Le recouvrement du métal est alors de $5,6 \cdot 10^{-3}$ g d'azote/cm², dont $4,1 \cdot 10^{-3}$ g d'azote/cm² ont été produits par NH_3 .

La diffusivité de N_2 dans la couche solide a été calculée relativement à la seule épaisseur de nitrure produit par N_2 : $x = a (P_{\text{O}_{\text{N}_2}} - P_{\text{N}_2})$. L'exploitation de la figure 5.21 permet de calculer $D = 5,4 \cdot 10^{-10}$ m²/s (chap. 2, 3212).

Aussi, la structure du solide est inchangée, car cette valeur est similaire à $D = 6 \cdot 10^{-10}$ ($\pm 5\%$) m²/s (24), établie lors de l'étude du système uranium-azote. Il s'est donc formé indépendamment de la présence du nitrure produit par NH_3 .

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES

- 5.1 - International symposium on "Compounds of interest in nuclear reactor technology" IMD Spécial Report n° 13
- 5.2 - J. BUGL and A. BAUER, J. Am. Ceram. Soc. 47, (9), 425-29 (1964)
- 5.3 - PAG O'HARE, J.L. SETTLE, H.M. FEDER, W.N. HUBLARD, Thermodyn. Nucl. Mater Proc. Symp. VIENNA 1967 (1968), S/265/78
- 5.4 - Y. ADDA, Rapport CEA n° 757
- 5.5 - M.W. MALLETT and A.F. GERDS, J. Electrochem. Soc. 102, 1955, 292.
- 5.6 - R.N. ALIRE and J.H. Mc CRARY, J. Chem. Phys. 45 (11), 3958, (1966)
- 5.7 - C. MOREAU, J. PHILIPPOT, Compte-rendu 253, 1100 (1961)
- 5.8 - F. ANSELIN, J. Nucl. Mater 10, 4 (1963) 301-320
- 5.9 - C. MOREAU and J. PHILIPPOT, Bull. Soc. Chim. France 2, 283 (1963)
- 5.10 - E. NELTON, H. ENNETT, J. Phys. Chem. 68, (1964), 3318.
- 5.11 - R. BENZ, W.B HUTCHINSON, J. Nucl. Mater. 36, (1970), 135-146

CHAPITRE 6

REACTION CHIMIQUE DU METHANE AVEC L'URANIUM

1 - ETUDE DES CARBURES D'URANIUM

1.1 - Diagramme de phases

Les trois formes de carbure d'uranium sont UC, U_2C_3 et UC_2 . Aux températures inférieures à 827°C, la seule forme stable est le monocarbure UC, les deux autres se dissociant en UC et C (Fig. 6.1). La comparaison des énergies libres de formation des solides en fonction de la température montre que leur stabilité décroît inversement au rapport $\frac{C}{U}$: UC_2 et U_2C_3 se décomposent en UC respectivement à $T < 1227^\circ C$ et $T < 827^\circ C$ (Fig. 6.2).

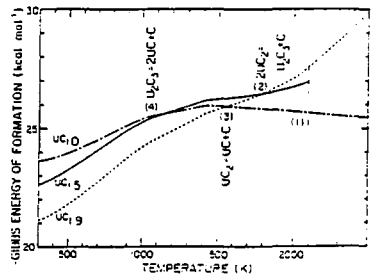
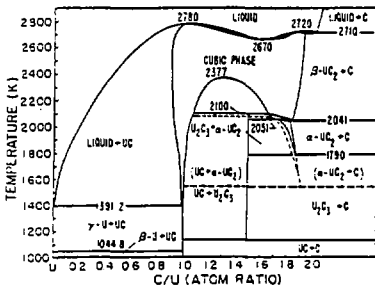


Figure 6.1 : Diagramme de phases du système uranium-carbone [6.1]

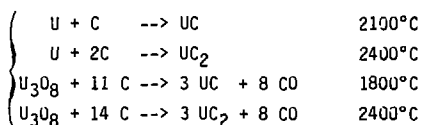
Figure 6.2 : Comparaison des énergies libres de formation de UC, U_2C_3 , UC_2 [6.1]

1.2 - Structure des carbures

La diffraction aux rayons X a permis d'identifier la structure des trois carbures UC, U_2C_3 et UC_2 . Le monocarbure UC a une structure cubique face centrée, de paramètre $a = 4,9563 \text{ \AA}$, le sesquicarbure U_2C_3 une structure cubique centrée de paramètre $a = 8,0899 \text{ \AA}$, enfin, le dicarbure $UC_2(\alpha)$ est tétragonal avec $a = 3,51207 \text{ \AA}$, $c = 1,7020$ alors que $UC_2(\beta)$ a une structure cubique face centrée (de type KCN) de paramètre $a = 5,488 \text{ \AA}$ à 1900°C [6.1].

2 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA REACTION URANIUM-METHANE

La carburation de l'uranium par le carbone graphite est très difficile et nécessite des techniques spéciales, tel que le chauffage sous vide et à très haute température d'un mélange d'uranium et de graphite broyé [6.2]. Les réactions suivantes sont les plus utilisées [6.3] :



En revanche, la carburation de l'uranium par des hydrocarbures tels que le méthane ou le propane s'avère plus facile et apparaît dès 500°C [6.2, 6.4].

2.1 - Nature du produit formé

La réaction du méthane sur l'uranium aux températures inférieures à 900°C , conduit à la formation du monocarbure UC ou du dicarbure UC_2 , mais aucune trace de U_2C_3 n'a été observée [6.1, 6.4]. W. CHUBB et F.A. ROUGH [6.4] ont étudié la réaction en faisant passer un débit de méthane sur un lit de poudre d'uranium, pour déterminer, par analyse aux rayons X, l'évolution de la nature du produit formé en fonction des deux paramètres, température et temps. De 600°C à 700°C , il se forme uniquement UC, UC_2 n'apparaissant qu'à 700°C ; puis la carburation de UC en UC_2 est favorisée par l'augmentation de température (Fig. 6.3).

La réaction se décompose donc en deux phases successives, la première étant la formation de UC puis son enrichissement en UC₂ à partir de 700°C.

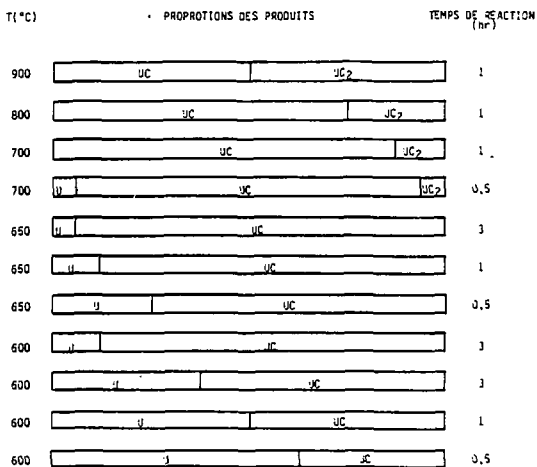
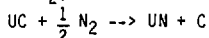


Figure 6.3 : Proportions des produits de la réaction du méthane sur de la poudre d'uranium en fonction du temps et de la température, leur composition étant déterminée aux rayons X [6.4]

2.2 - Stabilité des carbures en présence d'azote

Les carbures, instables en milieu oxydant et en présence d'hydrogène dans le cas de carbures supérieurs (chap. 1, 16), peuvent également être transformés en nitrure par l'azote dès 400°C. Dans le cas du monocarbure, la réaction conduirait à la formation de carbone et de dinitrure UN₂ aux températures inférieures à 1000°C. N'ayant pas suffisamment de données thermodynamiques relatives à UN₂, nous étudierons la réaction :



l'enthalpie de formation de UN₂ étant assez proche de celle de

UN (UN₂ : $\Delta H_F^\circ(298) = -107$ KCAL/mole, UN : $\Delta H_F^\circ(298) = -72,8$ kcal/mole,

U₂N₃ : $\Delta H_F^\circ(298) = -174,7$ kcal/mole) (chap. 1, 13).

	UC + $\frac{1}{2}$ N ₂ → UN + C		
T (K)	900	1100	1300
ΔG° _r (T) Kcal/mole UC	-33,45	-29,77	-25,99
K _{p eq} = $\frac{1}{P_{N_2}}$ atm ⁻¹	1,2 10 ⁸	7,5 10 ⁵	2,2 10 ⁴

Table 1 : Etude thermodynamique de la réaction UC + $\frac{1}{2}$ N₂ → UN + C

deux réactions : UC + N₂ → UN₂ + C et 2 UC₂ + $\frac{3}{2}$ N₂ → U₂N₃ + 4 C, réalisées à 600°C et sous une pression constante d'azote de 10⁵ Pa établit que la première est environ deux fois moins rapide que la seconde.

En conclusion, l'instabilité des carbures d'uranium par rapport aux autres solides envisagés est confirmée. Toutefois en présence d'azote aucun dégagement gazeux ne peut être libéré.

3 - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA REACTION DU METHANE AVEC L'URANIUM A 700°C

Les réactions étant excessivement lentes, les expériences ont duré en moyenne trois jours. Et à ce terme, nous n'avons pu convertir que quelques centaines de Pascal de méthane.

En se référant à l'étude des réactions de l'oxygène, de l'azote et de l'ammoniac, il est déjà possible de prévoir que le méthane sera le constituant le plus difficile à éliminer.

3.1 - Etude du produit formé

Nous n'avons récupéré qu'une croûte superficielle de produit, très dure, et qui n'a pu être détachée du métal. Aussi, les analyses cristallographiques aux rayons X n'ont pu être effectuées, et nous n'avons pas été en mesure de définir par d'autres techniques précises, la composition du produit formé.

Des expériences effectuées sur du monocarbure fritté (préparé d'après un mélange uranium et carbone broyé) ont montré que la réaction, totale d'un point de vue thermodynamique (Table 1), était lente jusqu'à 800°C puis s'accélérait très nettement au-delà, en restant toutefois beaucoup moins rapide que l'oxydation des carbures par O₂ [6.5]. De même, la nitruration de fritté de dicarbure UC₂ conduit à la formation de U₂N₃ et C [6.6]. La comparaison des

deux réactions : UC + N₂ → UN₂ + C et 2 UC₂ + $\frac{3}{2}$ N₂ → U₂N₃ + 4 C, réalisées à

Cependant, d'après l'étude bibliographique et compte tenu des conditions opératoires, il est vraisemblable que la composition du carbure soit UC plutôt que UC₂ (21).

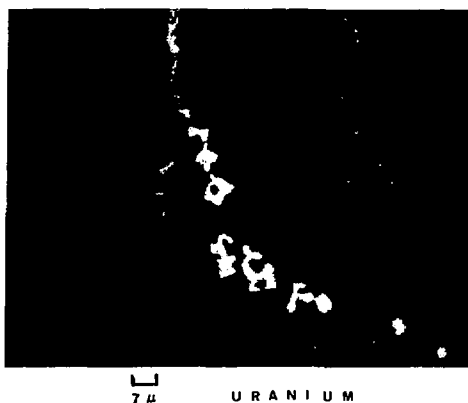


Figure 6.4 : Micrographie de la surface d'un échantillon d'uranium massif, converti en carbure

La micrographie d'un échantillon d'uranium ayant réagi trois jours avec CH₄ à 700°C, confirme l'existence d'une couche compacte, adhérente à la surface du métal (Fig. 6.4). Nous pensons que les tâches sombres qui apparaissent à la surface extérieure proviennent de l'oxydation rapide du carbure, au moment où il a été ôté du réacteur. Son épaisseur, de l'ordre de 7 microns, est très faible et souligne la difficulté qu'il y a à former le carbure d'uranium à T = 700°C.

3.2 - Variation des pressions en CH₄ et H₂ au cours de la réaction à T = 700°C

Aucun saut de température n'a été observé et la température réactionnelle, stable, est de 700°C. Nous avons étudié la réaction :

$U + CH_4 \rightarrow UC + 2 H_2$, équivalente à $U + 2 CH_4 \rightarrow UC_2 + 4 H_2$ dans le système gazeux, en utilisant soit du méthane pur ou un mélange initial de CH₄-H₂. Et dans les deux cas, les courbes relatives à CH₄ et H₂ démontrent qu'elle évolue

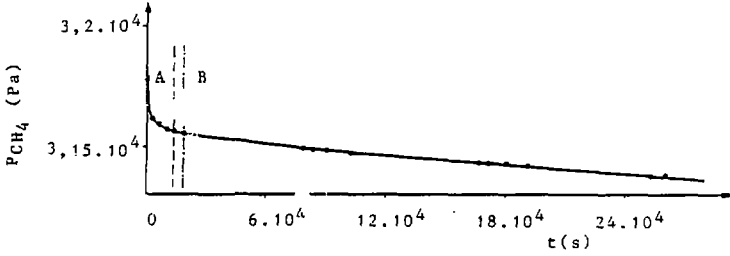


Figure 6.5 A : P_{CH_4} en fonction du temps ; réaction de CH_4 pur ;
 $S_0 = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$

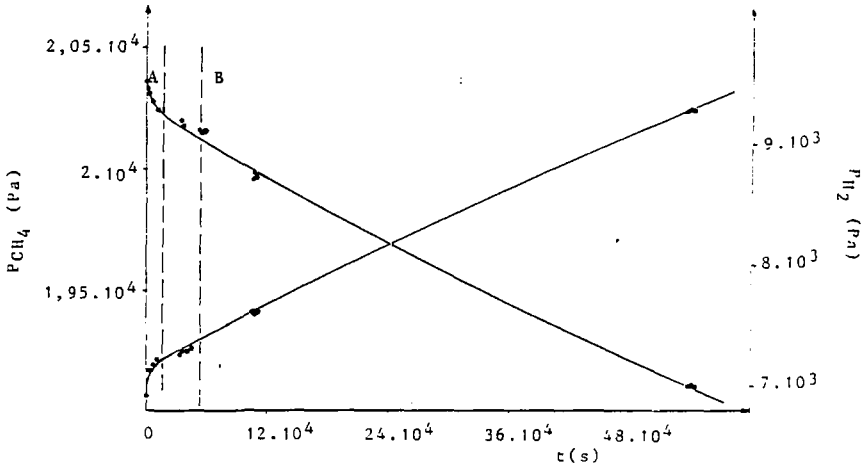


Figure 6.5 B : P_{CH_4} et P_{H_2} en fonction du temps ; réaction d'un mélange
initial CH_4 : 75 % et H_2 : 25 % ; $S_0 = 12,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$

selon deux phases distinctes séparées par un régime intermédiaire : la première (A) correspond au régime chimique et la seconde (B) au régime diffusionnel de la réaction (Fig. 6.5).

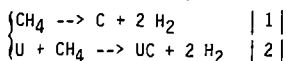
Les courbes de production de H₂ coïncident avec la consommation de CH₄ (Fig. 6.5 B) et la quantité d'hydrogène libéré correspond aux taux prévus par la réaction : $U + CH_4 \rightarrow UC + 2 H_2$ avec $P_{H_2} = P_{H_2O} + 2 (P_{CH_4O} - P_{CH_4})$ (Annexe 1). Ce procédé de craquage du méthane, qui consiste à absorber le carbone par réaction chimique sans retenir l'hydrogène, semble donc satisfaisant à 700°C.

3.3 - Etude du régime chimique de la réaction

3.3.1 - Cinétique chimique initiale

Travaillant avec une surface d'uranium propre de tout produit, la mesure de la vitesse initiale de la réaction permet de définir l'influence du gaz en régime chimique selon : $V_0 = k_0 S_0 P_0 n_0 (A_1)$ (chap. 2, 311). L'ordre $n_0 = 1$ est assez représentatif des résultats que nous avons obtenus en utilisant des mélanges initiaux de CH₄ pur ou CH₄-H₂ (Fig. 6.6). Les variations de pression $P_{CH_4O} - P_{CH_4}$ étant très faibles, les mesures comportent une imprécision d'environ 5 % (Fig. 6.7). Nous sommes amenés à faire l'hypothèse d'une loi cinétique simple, avec $n_0 = 1$, conformément aux résultats établis par F. ROUGH et W. CHUBB [6.2.] sur de la poudre d'uranium. La valeur de la constante de cinétique chimique initiale qui s'en déduit est $k_0 = 10^{-2} (\pm 15 \%) s^{-1}m^{-2}$ (Fig. 6.8).

Etant rapportée à une unité de surface, k_0 ne peut correspondre à une décomposition thermique de CH₄ selon $CH_4 \rightarrow C + 2 H_2$. Mais nous avons examiné l'hypothèse d'une décomposition catalytique. Les deux réactions à considérer sont :



Les produits gazeux libérés étant identiques, l'étude expérimentale est insuffisante. Par contre, l'étude thermodynamique du système prévoit que

$k_{P_1} = 10,36 \text{ atm}$ et $k_{P_2} = 5,8 \cdot 10^6 \text{ atm}$ à 700°C. Soit X_1 et X_2 les taux de conversion de CH₄ selon les réactions 1 et 2 et k_1 et k_2 les constantes de cinétique chimique associées. Indépendamment de nos conditions opératoires, $X_1 < 0,13 \%$ et

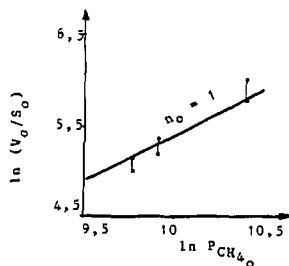


Figure 6.6 : Ordre initial de la réaction par rapport à CH_4 ; $\ln V_0/S_0$ en fonction de $\ln P_{CH_4_0}$

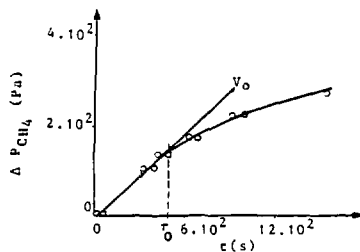


Figure 6.7 : Vitesse initiale de la réaction ; P_{CH_4} en fonction de t ; $S_0 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$

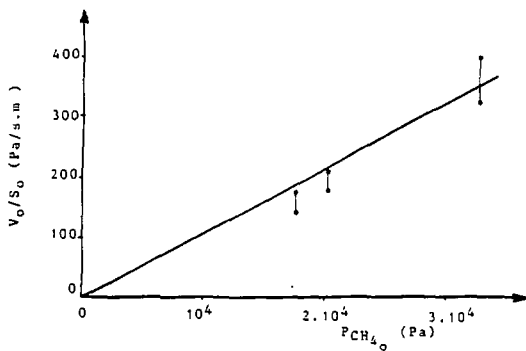


Figure 6.8 : Cinétique chimique initiale ; V_0/S_0 en fonction de $P_{CH_4_0}$; $k_0 = 10^{-2} (\pm 15 \%) \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$

$X_2 > 99,87 \%$ (Annexe 2). Par un raisonnement analogue à celui que nous avons utilisé lors de l'étude de la réaction de l'ammoniac sur l'uranium (chap. 5, 35) à la fin de la réaction de transformation : $X_1 = \frac{k_1}{k_0} = 0,13 \%$, ce qui signifie que k_1 est négligeable devant k_2 . Nous pouvons donc conclure que la constante k_0 est relative à la réaction chimique du méthane sur l'uranium.

A l'instant τ_0 (Fig. 6.7), les échantillons d'uranium sont recouverts d'une fine couche de carbure. Son épaisseur, x_0 , de l'ordre du micron est peu reproductible en fonction des trois solides utilisés. Les écarts résultent de l'imprécision des mesures, mais surtout de l'évolution différente des fronts réactionnels, due à la présence de défauts à l'interface et dans les couches de produits (chap. 2, 12). Rappelons que ce type d'anomalie a déjà été observé sur des couches de nitrures et attribué à leurs faibles dimensions (chap. 5, 231).

La vitesse initiale de formation de cette couche est k_0 . Puis elle continue de s'épaissir jusqu'à la valeur x_1 (que nous avons calculée relativement au monocarbure d'uranium) (Table 2), et cette étape constitue une transition entre "l'instant initial" et le régime de cinétique chimique courante de la réaction.

Expérience	x_0 (m)	recouvrement de la surface initiale (g de carbone/cm ²)	x_1 (m)	recouvrement de la surface initiale (g de carbone/cm ²)
$S_0 = 12,6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$	$8,9 \cdot 10^{-7}$	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$2,55 \cdot 10^{-4}$
$S_0 = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$2,65 \cdot 10^{-4}$
$S_0 = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$

Table 2 : Epaisseur de la couche de carbure UC ; x_0 à τ_0 et x_1 à la fin du régime de "cinétique initiale"

Nous considérerons donc que le régime de cinétique chimique initiale ne peut être poursuivi au-delà d'une épaisseur de 4 microns de monocarbure d'uranium.

3.3.2 - Cinétique chimique courante

Au moment où la couche de produit atteint l'épaisseur x_1 (Table 1) la vitesse réactionnelle chute brutalement. Mais le régime est stable et représenté par une équation de type A_2 , caractéristique d'un régime chimique : $\frac{dP}{dt} = -kS_0 P$, P étant la pression de méthane (Fig. 6.9). Bien que les variations de P en fonction du temps soient très faibles (200 à 300 Pa environ) la durée de cette phase est suffisamment longue pour être étudiée.

Chaque expérience permet de calculer une vitesse $\frac{dP}{dt}/S_0$ définie pour une valeur moyenne de P (à plus ou moins 150 Pa environ). Dans ces conditions, les résultats montrent que la vitesse réactionnelle suit une loi de cinétique linéaire à pression variable, avec $n = 1$ et $k = 2,5 (\pm 10 \%) 10^{-4} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ (Fig. 6.10).

La constante de cinétique chimique k est indépendante des quantités d'hydrogène présentes dans les mélanges initiaux, et l'hydrogène libéré par le craquage du méthane est entièrement récupéré. Mais l'écart entre k_0 et k est notable, et démontre l'influence de l'encombrement de la surface par une couche de carbure. Ceci nous conduit à émettre l'hypothèse d'une limitation par une diffusion trop lente des solides (UC ou/et U), qui provoquerait un freinage de la vitesse (chap. 2, 3222). Les résultats de la littérature montrent que l'autodiffusion du carbone dans le monocarbure d'uranium est beaucoup plus rapide que celle de l'uranium. Leurs valeurs respectives des coefficients de diffusion sont :

$$D_C = 0,02 \exp\left(-\frac{50000}{RT}\right) \text{ (cm}^2\text{/s) à } 1200^\circ\text{C} < T < 1940^\circ\text{C} \text{ [6.7]}$$

et

$$D_U = 0,0013 \exp\left(-\frac{64000}{RT}\right) \text{ (cm}^2\text{/s) à } 1600^\circ\text{C} < T < 2120^\circ\text{C} \text{ [6.7]},$$

$$\text{soit } D_C = 3,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2\text{/s et } D_U = 4,9 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2\text{/s à } T = 1600^\circ\text{C}.$$

Aussi, la régénération de l'interface réactionnelle ne peut résulter que de la diffusion du carbure vers l'uranium et non l'inverse. Mais à 700°C , D_C ne vaut que $1,4 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2\text{/s}$.

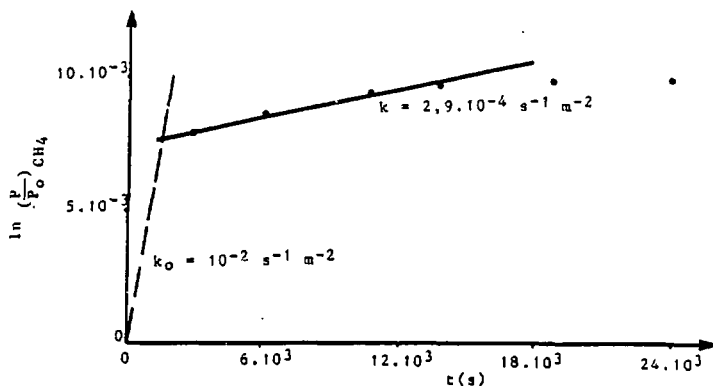


Figure 6.9 : Illustration de l'équation : $\frac{dP_{CH_4}}{dt} = -k S_0 P_{CH_4} (A_2)$
pour $S_0 = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$

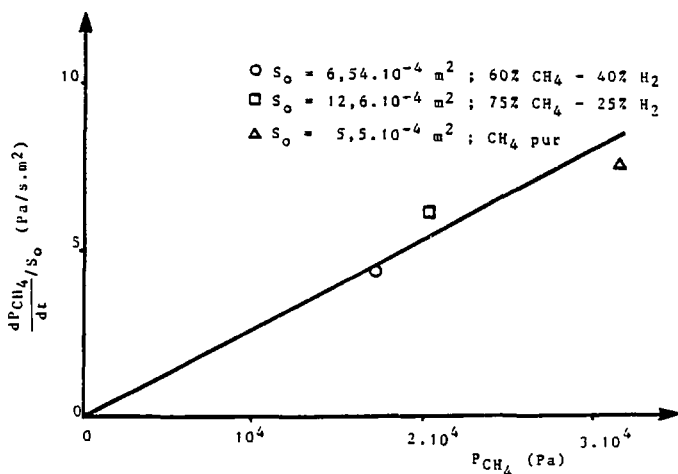


Figure 6.10 : Cinétique chimique courante de la réaction ; $\frac{dP_{CH_4}}{dt} / S_0$ en
fonction de P_{CH_4} ; $k = 2,5 (\pm 10 \%) \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$

Au moment où le régime chimique s'achève, les échantillons sont recouverts d'une épaisseur comprise entre 3,5 microns et 5,5 microns de monocarbure d'uranium, qui correspondent respectivement à $4 \cdot 10^{-4}$ g de carbone/cm² et $6,2 \cdot 10^{-4}$ g de carbone/cm² (Table 2). L'ordre de grandeur de ces valeurs est semblable à celui des résultats de l'analyse micrographique qui a mis en évidence l'existence d'une couche de carbure d'épaisseur $7 \mu\text{m}$ (Fig. 6.4). Aussi, la variation de pression mesurée a bien servi à la formation de produit solide, et non pas à la décomposition catalytique de la molécule CH₄ ; en particulier à l'instant initial.

La comparaison entre x_1 et x montre que 75 % de la couche de produit formée en régime chimique, se constitue pendant le régime chimique initial (Table 2). Et la conclusion directement applicable au cas d'une poudre d'uranium est que le diamètre utile des grains est inférieur à 30 microns.

Expérience	x_1 (m)	x (m)
$S_0 = 12,6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$
$S_0 = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$

Table 2 : Epaisseur de la couche de monocarbure UC à la fin du régime chimique initial : x_1 , et courant : x

3.4 - Etude du régime diffusif

L'exploitation des points expérimentaux relevés sur une durée comprise entre trois et cinq jours nous permet de conclure qu'à ce stade de la réaction, un processus diffusif dans la couche de produit est l'étape limitante. La loi de variation de P_{CH_4} en fonction du temps suit une équation de type B_3 (Fig. 6.11) et la mesure du coefficient de diffusion est de $D = 4,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. N'ayant récupéré qu'une croûte de produit très adhérente au métal et compte tenu de l'ordre de grandeur de D , la diffusion du gaz dans un solide poreux ne peut être mise en cause (chap. 2, 3222). Ce processus est donc localisé dans une couche compacte, dont l'épaisseur n'a atteint que quelques dizaines de microns quand l'expérience a été arrêtée.

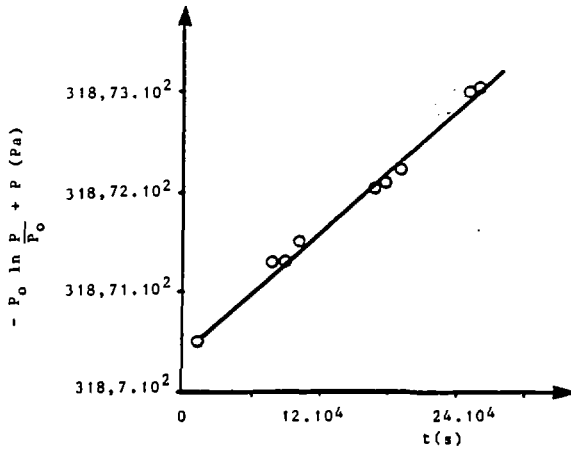


Figure 6.11 A : Régime diffusif de la réaction ; $P_0 \ln \frac{P}{P_0} - p$ en fonction de t et $P = P_{CH_4}$; $S_0 = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$; mélange initial 100 % CH_4 ; $D = 4,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$

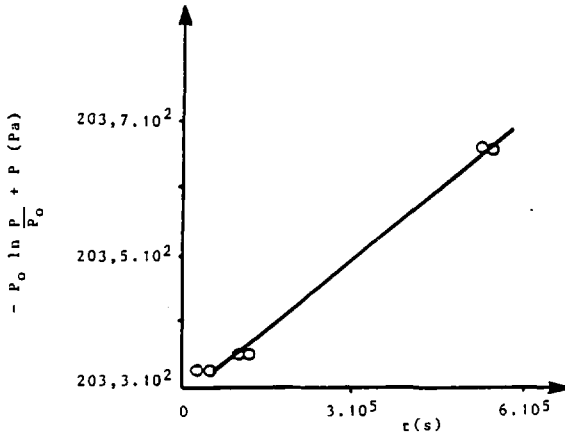


Figure 6.11 B : Régime diffusif de la réaction ; $P_0 \ln \frac{P}{P_0} - p$ en fonction de t et $P = P_{CH_4}$; $S_0 = 12,6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$; mélange initial 75 % $CH_4 - 25 \text{ % } H_2$; $D = 4,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$

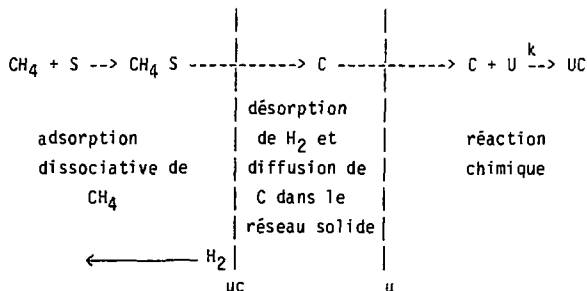
W. CHUBB [6.7] propose :

$D_C = 0,02 \exp(-50000/RT)$ et $D_{UC} = 0,0002 \exp(-22000/RT)$ en cm^2/s pour l'autodiffusivité et la diffusivité chimique de C dans UC, à $1200^\circ\text{C} < T < 2000^\circ\text{C}$.

Les calculs de D_{UC} ont été réalisés à partir de carbone graphite et de monocarbure formé par la réaction uranium liquide-carbone ; ayant vérifié au préalable que l'apparition de couches distinctes de UC_2 et U_2C_3 était sans influence, l'auteur déduit D_{UC} de l'épaisseur de la couche UC en fonction du temps. Dans ces conditions, sachant que la phase UC est identique de 700°C à 1200°C (Fig. 6.1), nous nous sommes permis d'extrapoler les résultats à 700°C pour les comparer aux nôtres : on obtient respectivement $D_C = 2,8 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ et $D_{UC} = 3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$. Notre mesure $D = 4,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ s'apparente donc au coefficient de diffusion de carbone dans le réseau solide du monocarbure d'uranium. Par conséquent, l'hydrogène libéré par la réaction ne semble pas avoir modifié la structure compacte du solide, contrairement aux effets observés au cours des réactions de H_2O (chap. 4, 242) et NH_3 (chap. 5, 43).

3.5 - Mécanisme réactionnel proposé

L'hydrogène n'ayant pas d'effet sur la structure du produit solide compact, nous sommes amenés à supposer qu'une fois adsorbée, la molécule de CH_4 se décompose et simultanément libère H_2 , puis l'atome C diffuse dans le solide et réagit chimiquement avec l'uranium.



S : site d'adsorption à l'interface UC/ CH_4

La présence d'une couche compacte de UC occasionne un freinage de la vitesse réactionnelle en régime chimique. Les processus de diffusion dans le solide sont impliqués, mais la désorption de H_2 pourrait l'être également ; le carbure d'uranium possédant une grande densité d'électrons libres, son adsorption pourrait être favorisée au détriment de CH_4 [6.2]. Par contre, dès que la couche de produit atteint une certaine épaisseur, le régime est purement diffusionnel.

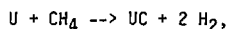
En conclusion, le rapport des volumes de UC et U, soit $\varphi = 1,46$ prévoyait que le monocarbure d'uranium était couvrant et l'expérience a confirmé que, même formé à partir de CH_4 il constituait une écorce protectrice du métal.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 6.1 - The chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds.
International Atomic Energy Agency, Vienna, 1984
- 6.2 - "Progress on the development of uranium carbide type fuels", F. ROUGH,
W. CHUBB. Report n° BMI 1488
- 6.3 - L.N. LITZ, A.B. GARRETT, F.C. CROXTON, J. Am. Chem. Soc. 70, 1948, 1718
- 6.4 - Progress in carbide fuels. Report n° TID-7589
- 6.5 - J.E. PEAKALL, K.A. ANTILL, AERE R. 3844-1961
- 6.6 - A.B. TRIPLER. Report n° BMI 1313, 1959
- 6.7 - W. CHUBB, R.W. GETZ, C.W. TOWNLEY, J. Nucl. Mater. 13, 1, 1964, 63-74

Annexe 1 : Comparaison entre la quantité de H₂ mesurée lors de l'expérience,

P_{H₂exp}, et celle prévue par la réaction, P_{H₂calc} :



$$P_{H_2calc} = P_{H_2O} + 2 (P_{CH_4O} - P_{CH_4}).$$

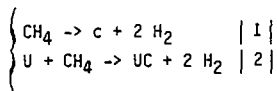
Nous décrivons ici l'expérience réalisée avec un mélange initial CH₄-H₂,

P_{CH₄O} = 203 10² Pa et P_{H₂O} = 69 10² Pa.

P _{H₂exp} (Pa)	P _{H₂calc} (Pa)
69,23 10 ²	69,23 10 ²
71,37 10 ²	69,37 10 ²
71,47 10 ²	69,49 10 ²
71,80 10 ²	70,15 10 ²
72,24 10 ²	71,03 10 ²
72,57 10 ²	71,69 10 ²
72,87 10 ²	72,29 10 ²
73,03 10 ²	72,61 10 ²
73,14 10 ²	72,83 10 ²
73,06 10 ²	72,67 10 ²
76,18 10 ²	76,61 10 ²
76,04 10 ²	76,33 10 ²
76,01 10 ²	76,29 10 ²
93,04 10 ²	93,95 10 ²

Les valeurs coïncident, l'écart étant dû aux imprécisions des mesures, inévitables, compte tenu des très faibles variations des pressions partielles.

Annexe 2 : Etude thermodynamique du système des deux réactions simultanées :



A 700°C, $k_{p1} = 10,36 \text{ atm}$ et $k_{p2} = 5,8 \cdot 10^6 \text{ atm}$. Soit x_1 et x_2 les taux de conversion du méthane par les réactions (1) et (2) respectivement.

Dans le cas où le méthane est pur au moment de l'injection :

$$k_{p1} = \frac{4x_1^2 P}{1-x_1^2} \quad \text{et} \quad k_{p2} = \frac{4x_2^2 P}{1-x_2^2} \quad \text{avec} \quad x_1 + x_2 = x$$

D'où $\frac{x_1}{x_2} = \sqrt{\frac{k_{p1}}{k_{p2}}}$ et on obtient l'équation en x_1 :

$$x_1^2 = \frac{k_{p1}}{4P + k_{p1} + k_{p2} + 2\sqrt{k_{p1}k_{p2}}}$$

Application numérique :

Nous négligeons $4P$ devant k_{p2} et $x_1^2 = \frac{k_{p1}}{k_{p1} + k_{p2} + 2\sqrt{k_{p1}k_{p2}}}$,

soit $x_1 = 0,13 \%$ et $x_2 = 99,87 \%$.

Dans le cas des mélanges $\text{CH}_4 - \text{H}_2$ que nous avons réalisés, les constantes k_{p1} étaient respectivement de $2 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$ et $7 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$ et la réaction de pyrolyse était tout à fait probable. Or, couplée avec $\text{U} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{UC} + 2 \text{H}_2$, elle l'est beaucoup moins, et $x_1 < 0,13 \%$, $x_2 > 99,87 \%$ suite à l'hydrogène initialement présent.

CHAPITRE 7

REACTIONS CHIMIQUES DE MELANGES GAZEUX AVEC L'URANIUM A 700°C

Les données du projet de la fusion thermonucléaire ne permettent pas de prévoir la composition des effluents à traiter dans la tâche qui nous intéresse (action T₂). Mais l'étude de la vitesse de réaction des gaz purs nous a permis de définir les constantes de cinétique chimique et diffusionnelle indépendamment de la pression du gaz, son influence étant traduite par un ordre réactionnel. Dans ces conditions et à 700°C, il est possible de comparer les régimes chimiques et diffusionnels des réactions, indépendamment des pressions partielles des gaz dans le mélange.

1 - DÉROULEMENT DES RÉACTIONS

Nous nous sommes intéressés à deux types de mélanges, pratiquement équimolaires, l'un comportant de l'oxygène et l'autre pas. Le premier est constitué de O₂, N₂, NH₃, CH₄ (mélange 1) et le second de H₂, N₂, NH₃, CH₄ (mélange 2). La comparaison des résultats permet d'établir plusieurs conclusions.

1.1 - Déroulement des réactions

Le déroulement des réactions du mélange 1 à 700°C est entièrement décrit par les figures 7.1, 7.2, 7.3. La réaction de O₂ est immédiate et instantanée et la production de N₂ à partir de NH₃ démarre très brutalement. Le régime se stabilise et les réactions de CH₄ et NH₃ sont simultanées ; mais le taux de conversion de NH₃ étant identique au taux de production de N₂, $X_{\text{NH}_3} = X_{\text{N}_2}$, seule une réaction de production d'azote est mise en évidence (chap. 5, 32). Puis on observe les réactions de CH₄ et celles de formation de nitrure par NH₃ et N₂.

Quand le mélange ne comporte pas d'oxygène (mélange 2), NH₃ réagit totalement et de manière instantanée par rapport aux réactions de CH₄ et N₂ qui se déroulent simultanément.

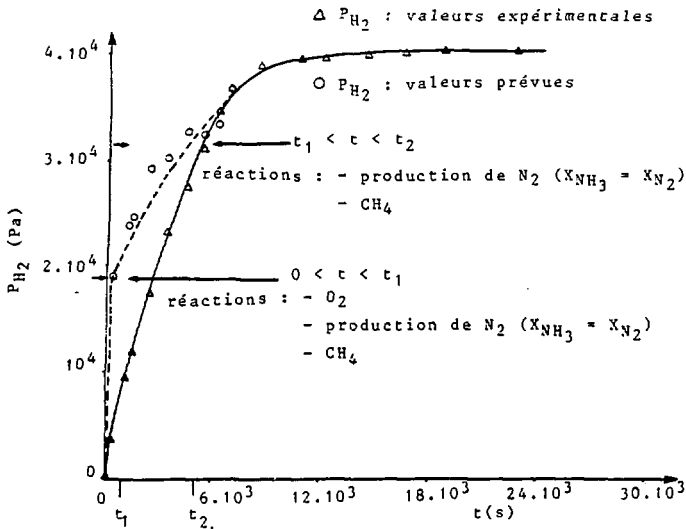


Figure 7.1 : Réaction de production de H_2 avec le mélange 1 à $T = 700^\circ C$;
variation de la pression partielle en H_2 en fonction du temps

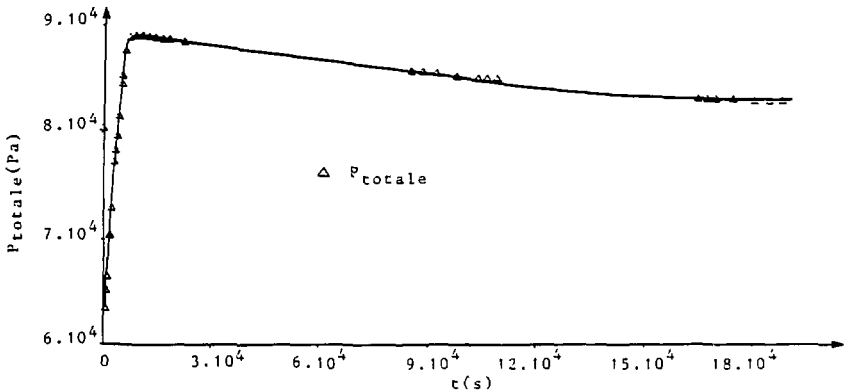


Figure 7.2 : Réaction du mélange 1 avec l'uranium à $T = 700^\circ C$; variation de
la pression totale en fonction du temps

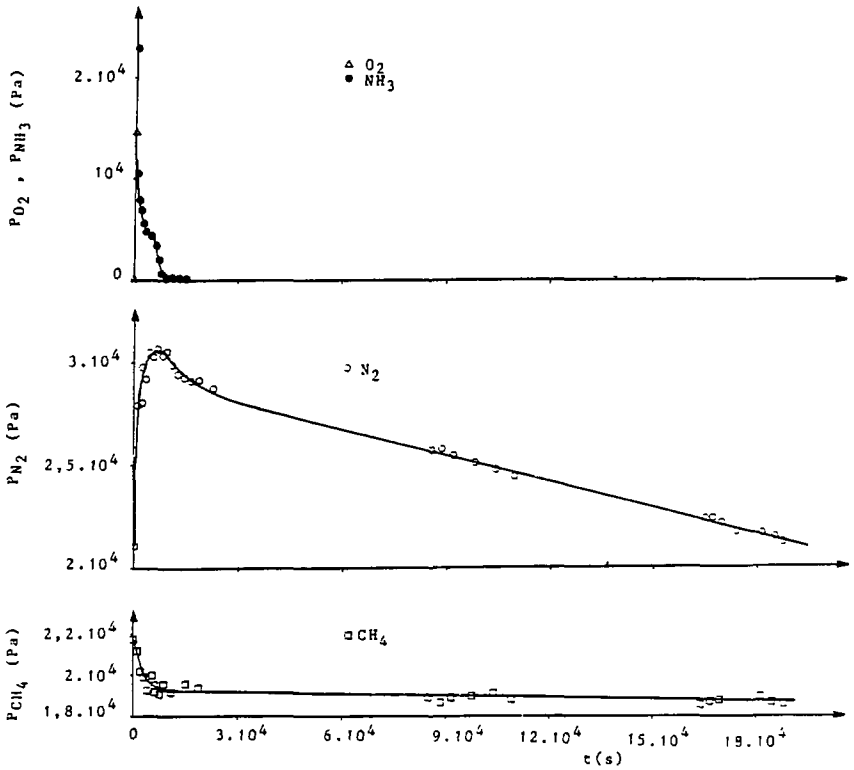


Figure 7.3 : Réactions de consommation de O_2 , NH_3 , H_2 , CH_4 dans le mélange 1 à $T = 700^\circ C$; variation des pressions partielles P_{O_2} , P_{NH_3} , P_{N_2} et P_{CH_4} en fonction du temps

Les conditions du déroulement des réactions diffèrent, selon que le mélange contient de l'oxygène ou pas. Mais dans tous les cas, chacune des réactions admet un régime chimique et un régime diffusif.

1.2 - Bilan en hydrogène

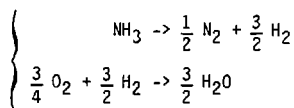
Si l'oxygène n'est pas présent, la teneur en hydrogène augmente tout au long de l'expérience et selon les quantités prévues par les réactions du mélange. Dans le cas contraire, nous avons constaté une anomalie : durant une période initiale, les mesures expérimentales sont très inférieures aux prévisions en hydrogène. Puis l'écart diminue et leur coïncidence se rétablit (Fig. 7.1). Au total, la récupération de l'hydrogène du mélange a bien eu lieu.

La perturbation mise en évidence avec le mélange 1 a été observée successivement pendant les réactions de O_2 et de décomposition de NH_3 en N_2 et H_2 (les quantités de H_2 libérées par CH_4 sont négligeables, compte tenu des écarts de réactivité entre CH_4 et NH_3).

Pour expliquer l'anomalie observée pendant la réaction de O_2 , ($0 < t < t_1$ Fig. 7.1) nous proposons deux scénarios, qui reposent sur la formation de vapeur d'eau. En effet, le calcul de la constante de cinétique chimique de O_2 montre qu'elle s'élève de $k = 120 \text{ Pa}^{1/2}/\text{s.m}^2$ (gaz pur) à $k = 430 \text{ Pa}^{1/2}/\text{s.m}^2$ (mélange 1) : la consommation de O_2 est donc modifiée.

1^{er} scénario :

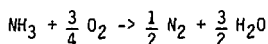
Il suppose que H_2O est formée à partir de O_2 et de l'hydrogène produit par NH_3 :



Puis H_2O réagit avec l'uranium en formant un oxyde et avec un dégagement de H_2 . Mais les résultats de la littérature montrent que la réaction de H_2O est inhibée par la présence de O_2 ; c'est-à-dire qu'elle n'est effective qu'au moment où il n'y a plus de O_2 . Le dégagement d'hydrogène est donc retardé (chap. 4, 243).

2^e scénario :

Il suppose que H₂O est directement formée à partir de NH₃ et O₂ :



La différence entre les deux scénarios ne réside que dans le mécanisme de formation de H₂O.

Notre méthode d'analyse par chromatographie ne nous a pas permis de mesurer la teneur en H₂O, car elle employait un tamis moléculaire, très efficace à la rétention d'eau, mais indispensable à la détection des constituants du mélange gazeux (chap. 3, 31). Nous n'avons donc pas pu déterminer sa durée de consommation.

Mais c'est encore l'existence de vapeur d'eau que nous invoquons pour expliquer le manque d'hydrogène, alors que la consommation de O₂ est terminée et que la principale réaction est celle de la décomposition de NH₃ en H₂ et H₂ (t₁ < t < t₂ Fig. 7.1). Deux scénarios sont envisageables.

1^{er} scénario :

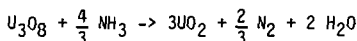
Il suppose la décomposition de NH₃ en N₂ et H₂, suivie de la réaction de H₂ sur l'oxyde U₃O₈.



Puis H₂O réagit sur l'uranium, et forme le dioxyde UO₂ avec un dégagement de H₂ décalé dans le temps par rapport à la conversion de NH₃. Les résultats de la littérature confirment qu'à 700°C, l'oxydation de l'uranium par la vapeur d'eau aboutit exclusivement à la formation de UO₂, contrairement à l'action de O₂ qui produit U₃O₈ (chap. 4, 21, 22). Par ailleurs, la réduction de U₃O₈ par H₂ est une réaction totale et favorisée aux hautes températures (chap. 1, 161). Elle est utilisée en particulier lors des études du domaine de non stoechiométrie des oxydes supérieurs U₃O_{8-x} déficients en oxygène [7.1].

2^e scénario :

Il suppose la réduction directe de U_3O_8 par NH_3 :



Dans les deux cas, l'anomalie du bilan en hydrogène provient d'une interférence entre NH_3 et l'oxyde d'uranium. Finalement, l'oxyde supérieur U_3O_8 est réduit en UO_2 .

2 - ETUDE DU REGIME CHIMIQUE DES REACTIONS DES MELANGES GAZEUX, A 700°C

Pour chacun des constituants gazeux, la comparaison entre la cinétique chimique de la réaction du gaz pur et celle de la réaction du même gaz en mélange, est établie successivement par la vérification des lois cinétiques $\frac{dP}{dt} = -k S_0 p^n$ (A_2), le calcul de la constante k , et le domaine de définition du régime chimique. L'ensemble des résultats est présenté sous forme de tableaux, classés par type de réaction (Tables 1-4)

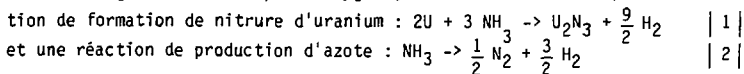
2.1 - Réactions de O_2 (Table 1)

La réaction de consommation de O_2 est immédiate et instantanée. Son mécanisme n'a pas été identifié, mais il est vraisemblable qu'elle résulte de l'action de O_2 sur l'uranium, et sur l'hydrogène ou l'ammoniac (12).

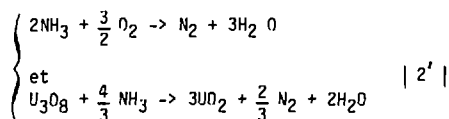
2.2 - Réactions de NH_3 (Table 2)

La réaction globale de consommation de NH_3 est immédiate. Indépendamment de la présence de O_2 , elle est perturbée : la constante cinétique $k = k_1 + k_2$ évaluée à $0,8 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ (mélange 2) et $0,6 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$, (mélange 1) est en effet très inférieure à $k = 3,2 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$, mesurée en présence de NH_3 , N_2 et H_2 . L'influence de CH_4 est donc mise en cause.

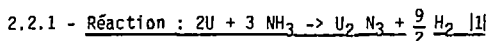
Si le mélange ne contient pas d'oxygène, la réaction se décompose en une réaction



Dans le cas contraire, NH_3 participe aux réactions de formation de vapeur d'eau, avec O_2 et U_3O_8 (12) :



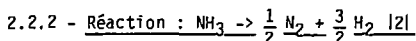
puis réagit avec l'uranium en produisant un nitrure (réaction 1).



Quand le mélange ne contient pas d'oxygène, les deux réactions 1 et 2, immédiates et pratiquement instantanées par rapport aux autres, n'ont pu être distinguées avec précision.

Dans le cas contraire (mélange 1), la réaction de production d'azote (2 ou 2') est immédiate alors que la réaction 1 est très retardée. Elle ne démarre qu'au moment où l'autre s'achève (Fig 7.2) ; c'est-à-dire quand le bilan en H_2 boucle (Fig. 7.1). Et cette relation confirme l'interférence entre NH_3 et l'oxyde d'uranium (12).

Enfin, la réaction de nitruration de l'uranium par NH_3 admet une constante de cinétique $k_1 = 0,4 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$, qui n'est ni perturbée par les couches d'oxyde et de carbure déjà présentes, ni par les réactions simultanées de CH_4 et N_2 .



Cette réaction n'a été expérimentalement observée qu'avec le mélange ne contenant pas d'oxygène (mélange 2). La constante k_1 n'étant pas modifiée, alors que $k = k_1 + k_2$ est très inférieure à la valeur de $k = 3,2 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ mesurée en présence de NH_3 , N_2 , H_2 , la valeur de k_2 a donc diminué. Par conséquent, l'adsorption de NH_3 est influencée par celle de CH_4 , qui est immédiate (Table 3).

2.3 - Réaction du CH_4 (Table 3)

La réaction est immédiate, mais le régime chimique est très sensible aux conditions de formation du carbure.

La formation simultanée de carbure et nitrure, telle qu'elle apparaît en utilisant le mélange, entraîne un accroissement de la vitesse réactionnelle : la constante de cinétique courante atteint ici la valeur de $k_0 = 10^{-2} \text{ s}^{-1}\text{m}^{-2}$, que nous n'avions obtenue qu'à l'instant initial avec du méthane pur ou un mélange $\text{CH}_4 - \text{H}_2$. D'autre part, la valeur de k_0 n'est pas modifiée par la présence des gaz NH_3 et N_2 . L'interférence mise en évidence est donc localisée au sein du système solide.

La sensibilité de la réaction avec l'état de surface est également démontrée dans le cas où elle est simultanée avec la décomposition de NH_3 en N_2 (réaction 2 ou 2') et la réduction de U_3O_8 , puisque la constante cinétique atteint $7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}\text{m}^{-2}$ (mélange 1), apparentée à $k_0 = 10^{-2} \text{ s}^{-1}\text{m}^{-2}$.

La durée du régime chimique est également très prolongée. Si on la caractérise par un taux de recouvrement de la surface initiale (en g de carbure/ cm^2), elle est multipliée par un facteur compris entre 2,5 et 4,5 : le solide est donc très différent du carbure compact formé à partir de méthane pur. Mais les résultats dépendent des conditions dans lesquelles il a été formé, et la production simultanée de carbure et de nitrure est le cas le plus favorable (mélange 2).

2.4 - Réaction de N_2 (Table 4)

La réaction ne peut débiter qu'après la décomposition de NH_3 en N_2 (réaction 2 ou 2'). Rappelons que nous avons vérifié que l'azote libéré par NH_3 ne pouvait réagir avec l'uranium (chap 5, 31). Comme pour le cas du méthane, la production simultanée de nitrure et carbure entraîne une élévation de la constante de cinétique chimique courante, qui s'apparente alors à la valeur de k_0 mesurée à l'instant initial avec de l'azote pur. Dans ces conditions, le taux de recouvrement de la surface (en g d'azote/ cm^2) à la fin du régime chimique est multiplié par un facteur 4.

2.5 - Effet de l'oxygène

La couche d'oxyde formée dans les conditions opératoires du mélange 1, n'est pas intervenue en tant que résistance à la diffusion des gaz car les constantes cinétiques n'ont pas été modifiées. Son épaisseur est relativement faible ($9 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ de UD_2), mais néanmoins elle est poreuse. Par contre, la comparaison des résultats avec ceux du mélange 2 montre que la présence d'oxygène dans le

REACTION	$3U + 4O_2 \rightarrow U_3O_8$	
LOI DE VITESSE	$\frac{dP}{dt} = -kS_0 P^{\frac{1}{2}}$	
SYSTEME GAZEUX	O_2	$O_2 - N_2 - NH_3 - CH_4$ (mélange 1)
ETAT INITIAL DE LA SURFACE (α : g/cm ²)	U	U
ETAT FINAL DE LA SURFACE (α : g/cm ²)	0 : 1,3 10 ⁻¹	0 : 2,42 10 ⁻²
k (Pa ^{1/2} /s.m ²)	120	"430"
OBSERVATIONS	<ul style="list-style-type: none"> - réaction immédiate et instantanée - loi de vitesse non vérifiée mais calcul de k d'après l'équation $k = 2 \frac{\sqrt{P_{O_2 0}}}{S_0 \Delta t}$	

Table 1 : Réaction de l'oxygène sur l'uranium en régime chimique

REACTION	$2U + 3 NH_3 \rightarrow U_2N_3 + \frac{9}{2} H_2$ 1 et $NH_3 \rightarrow \frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2$ 2					
LOI DE VITESSE	$\frac{dP}{dt} = -kS_0 P$ et $k = k_1 + k_2$					
SYSTEME GAZEUX	- NH ₃ - NH ₃ - N ₂ - H ₂		O ₂ - N ₂ - NH ₃ - CH ₄ (mélange 1)		H ₂ - N ₂ - NH ₃ - CH ₄ (mélange 2)	
ETAT INITIAL DE LA SURFACE (a : g/cm ²)	U	U	O : 2,42 10 ⁻² C : 1,14 10 ⁻³	U	U	U
ETAT FINAL DE LA SURFACE (a : g/cm ²)	N < 4,5 10 ⁻²	N > 4,5 10 ⁻²	O : 2,42 10 ⁻² C : 1,5 10 ⁻³ N : 3,13 10 ⁻³ (NH ₃) + 1,84 10 ⁻³ (N ₂) <hr/> 4,97 10 ⁻³	O : 2,42 10 ⁻² C : 1,14 10 ⁻³	C : 3,1 10 ⁻⁴ N : 3,85 10 ⁻³ (NH ₃)	C : 3,1 10 ⁻⁴ N : 3,85 10 ⁻³ (NH ₃)
k (s ⁻¹ m ⁻²)	k ₁ = 0,5	k ₂ = 2,7	k ₁ = 0,4	"k ₂ " = 0,2	k ₁ + k ₂ = 0,8	
OBSERVATIONS	- réaction simultanées et indépendantes de la présence de N ₂ et H ₂		- réaction 2 non identifiée, mais NH ₃ produit N ₂ et simultanément à la réaction de CH ₄ - réaction 1 très retardée, et simultanée aux réactions de CH ₄ et N ₂		- réactions immédiates et instantanées par rapport à celles de CH ₄ et N ₂ - réactions simultanées à celle de CH ₄ - seule une vitesse moyenne a pu être définie et les réactions s'achèvent simultanément	

Table 2 : Réactions de l'ammoniac sur l'uranium en régime chimique

REACTION	$U + CH_4 \rightarrow UC + 2 H_2$			
LOI DE VITESSE	$\frac{dP}{dt} = -k S_0 P$			
SYSTEME GAZEUX	- CH ₄ - CH ₄ - H ₂	- CH ₄ - CH ₄ - H ₂	O ₂ - N ₂ - NH ₃ - CH ₄ (mélange 1)	H ₂ - N ₂ - NH ₃ - CH ₄ (mélange 2)
ETAT INITIAL DE LA SURFACE (a : g/cm ²)	U	C > 5 10 ⁻⁴	U ou O : 2,42 10 ⁻²	U
ETAT FINAL DE LA SURFACE (a : g/cm ²)	C < 3 10 ⁻⁴	C < 6 10 ⁻⁴	O : 2,42 10 ⁻¹ C : 1,52 10 ⁻³ N : 2,99 10 ⁻³ (NH ₃) + 9,73 10 ⁻⁴ (N ₂) <hr/> 3,96 10 ⁻³	C : 2,73 10 ⁻³ N : 3,85 10 ⁻³ (NH ₃) + 8,28 10 ⁻³ (N ₂) <hr/> 12,13 10 ⁻³
k (s ⁻¹ m ⁻²)	10 ⁻²	2,6 10 ⁻⁴	7,2 10 ⁻³	1 10 ⁻²
OBSERVATIONS	- réaction indépendante de la présence de H ₂		- réaction immédiate - simultanée principalement à celles de NH ₃ (2 ou 2') et de réduction de U ₃ O ₈ - puis simultanée à NH ₃ [1] et N ₂	- réaction immédiate - simultanée à NH ₃ qui est rapidement consommé - principalement simultanée à celle de N ₂

Table 3 : Réaction du méthane sur l'uranium en régime chimique

REACTION				
$2U + \frac{3}{2} N_2 \rightarrow U_2N_3$				
LOI DE VITESSE				
$\frac{dP}{dt} = -k S_0 p^{\frac{1}{2}}$				
SYSTEME GAZEUX	N_2	N_2	$O_2 - N_2 - NH_3 - CH_4$ (mélange 1)	$H_2 - N_2 - NH_3 - CH_4$ (mélange 2)
ETAT INITIAL DE LA SURFACE (a : g/cm^2)	U	$N > 5 \cdot 10^{-4}$	O_2 : $2,42 \cdot 10^{-2}$ C : $1,14 \cdot 10^{-3}$	C : $3,08 \cdot 10^{-4}$ N_2 : $3,85 \cdot 10^{-3}$ (NH_3)
ETAT FINAL DE LA SURFACE (a : g/cm^2)	$N < 3 \cdot 10^{-4}$	$N : 2 \cdot 10^{-3}$	O_2 : $2,42 \cdot 10^{-2}$ C : $1,52 \cdot 10^{-3}$ N : $3,13 \cdot 10^{-3}$ (NH_3) + $2,49 \cdot 10^{-3}$ (N_2) <hr/> 5,62 $\cdot 10^{-3}$	C : $2,73 \cdot 10^{-3}$ N : $3,85 \cdot 10^{-3}$ (NH_3) + $8,28 \cdot 10^{-3}$ (N_2) <hr/> 12,13 $\cdot 10^{-3}$
k ($s^{-1} m^{-2}$)	2,4	0,3	0,32	1,48
OBSERVATIONS			- ne démarre qu'au moment où la réaction de production de N_2 par NH_3 s'achève - N_2 a réagi pratiquement seul, le régime chimique de CH_4 touchant à sa fin, et NH_3 étant rapidement consommé par la réaction 1	- ne démarre qu'à la fin de NH_3 [2] - réaction simultanée à celle de CH_4

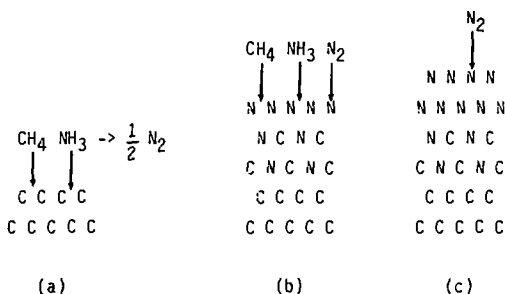
Table 4 : Réaction de l'azote sur l'uranium en régime chimique

mélange 1 a décalé et perturbé certaines réactions, et l'effet est globalement néfaste. La nitruration de l'uranium par NH_3 a été très retardée. Mais surtout, les conditions de formation du carbure et du nitrure produit par N_2 sont différentes.

Avec le mélange 2, les régimes chimiques de ces deux réactions sont simultanés (Tables 3-4).

Avec le mélange 1, on peut décrire schématiquement leur déroulement (Fig. 7.2) :

- en (a), réactions simultanées de production de N_2 , de réduction de U_3O_8 , et de CH_4
- en (b), fin du régime chimique de CH_4 , réaction de nitruration de NH_3 et début de la réaction de N_2
- en (c), régime chimique de l'azote seul



C : carbure d'uranium

N : nitrure d'uranium

Le régime chimique du méthane s'est terminé plus tôt, ce qui signifie que la modification de structure du solide est moins importante que lors de la formation simultanée de nitrure. Et la conséquence importante est que le régime chimique de N_2 a été décalé par rapport à celui de CH_4 . Pour N_2 , tout s'est donc passé dans des conditions semblables à celle de la réaction d'azote pur sur une couche de nitrure : $k = 0,3 \text{ Pa}^{\frac{1}{2}}/\text{s.m}^2$ pour $\alpha < 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ g d'azote/cm}^2$ (Table 4). Cette couche de nitrure a été produite ici par NH_3 , dont le régime chimique est intermédiaire entre ceux de CH_4 et N_2 . Et les valeurs de k et α sont semblables à celles qui ont été établies lors de l'étude de la réaction de N_2 sur une couche de nitrure produite par NH_3 (chap. 5, 41).

3 - ETUDE DU REGIME DIFFUSIONNEL DES REACTIONS DES MELANGES GAZEUX A 700°C

Indépendamment de leur condition de formation, nous ne pouvons pas présumer de la répartition des couches solides. Une microanalyse X aurait pu nous fournir le profil de concentration de chacune des espèces en présence, dans l'épaisseur totale de la couche de produit. Cela n'a pas été possible pour des raisons technologiques.

L'utilisation d'une équation telle que $b \frac{dP_i}{dt} = -S_0 D_i \frac{P_i}{RT a (P_{O_i} - P_i)} (B_4)$

définit un coefficient D_i relatif au gaz i en mélange. Et la comparaison entre D_i et D (cas du gaz pur) calculés à partir de la même équation, indiquera de manière qualitative s'il y a eu modification du solide (chap. 2, 3212). Les résultats exposés dans les tables 5 et 6 montrent que leur structure diffère selon les conditions opératoires, le rapport $\frac{D_i}{D}$ pouvant atteindre la valeur de 100 dans le cas du méthane et 10 dans celui de l'azote. La présence de défauts est donc mise en évidence. Et l'accélération des vitesses de cinétique chimique ainsi que la durée plus longue des régimes chimiques correspondants en résulte (23, 24). Enfin, cette étude permet de distinguer les solides formés à partir des mélanges 1 (avec O_2) et 2 (sans O_2), les seconds étant caractérisés par un coefficient D_i nettement supérieurs aux premiers. Elle confirme ainsi la différence de leur condition de formation et souligne l'influence favorable des défauts de structure sur la cinétique chimique des réactions.

4 - STABILITE DES PRODUITS SOLIDES SOUS HYDROGENE

L'étude thermodynamique des réactions envisagées ayant montré que les produits solides pouvaient être instables sous hydrogène (chap. 1, 16), nous les avons soumis à une pression d'hydrogène pur d'environ $5 \cdot 10^4$ Pa à 700°C. Les analyses effectuées au bout de 24 heures, n'ont pas décelé d'impuretés. Ce n'est qu'après cinq jours d'expérience qu'elles ont révélé la présence de méthane : 0,56 % de CH_4 et 99,44 % de H_2 . Le taux de conversion de l'hydrogène qui s'en déduit est de 1,1 %.

Il s'agit de la réduction de UC_2 : $UC_2 + 2 H_2 = UC + CH_4$ | 1 | ou de celle du carbure : $C + 2 H_2 = CH_4$ | 2 |. La formation de UC_2 suppose la carburation de UC en UC_2 (chap. 6, 21), et celle de carbone, la réaction d'azote ou d'ammoniac sur le carbure : $UC + N_2 \rightarrow UN_2 + C$ (chap. 5, 21). Ces deux hypothèses sont à vérifier expérimentalement, et elles n'ont pas été mises en évidence par une perturbation

REACTION		$U + CH_4 \rightarrow UC + 2 H_2$	
LOI DE VITESSE		$P_0 \ln \frac{P}{P_0} - P = - \frac{S_0 D}{RT a b} t + d$	
SYSTEME GAZEUX	- CH ₄ - CH ₄ - H ₂	O ₂ - N ₂ - NH ₃ - CH ₄ (mélange 1)	H ₂ - N ₂ - NH ₃ - CH ₄ (mélange 2)
ETAT FINAL DE LA SURFACE (a : g/cm ²)	C : 6 10 ⁻⁴	O : 2,42 10 ⁻² C : 1,52 10 ⁻³ N : 2,99 10 ⁻³ (NH ₃) + 9,73 10 ⁻⁴ (N ₂) <hr/> 3,96 10 ⁻³	C : 2,73 10 ⁻³ N : 3,85 10 ⁻³ (NH ₃) + 8,28 10 ⁻³ (N ₂) <hr/> 12,13 10 ⁻³
D (m ² /s)	4,5 10 ⁻¹²	5 10 ⁻¹¹	6 10 ⁻¹⁰

Table 5 : Régime diffusionnel de la réaction du méthane sur l'uranium

REACTION	$2 U + \frac{3}{2} N_2 \rightarrow U_2N_3$		
LOI DE VITESSE	$P_0 \ln \frac{P}{P_0} - P = - \frac{S_0 D}{RT a b} t + d$		
SYSTEME GAZEUX	N_2	$O_2 - N_2 - NH_3 - CH_4$ (mélange 1)	$H_2 - N_2 - NH_3 - CH_4$ (mélange 2)
ETAT FINAL DE LA SURFACE (a : g/cm ²)	$N : 2 \cdot 10^{-3}$	$O : 2,42 \cdot 10^{-2}$ $C : 1,52 \cdot 10^{-3}$ $N : 3,13 \cdot 10^{-3} (NH_3)$ $+ 2,49 \cdot 10^{-3} (N_2)$ <hr/> $5,62 \cdot 10^{-9}$	$C : 2,73 \cdot 10^{-3}$ $N : 3,85 \cdot 10^{-3} (NH_3)$ $+ 8,28 \cdot 10^{-3} (N_2)$ <hr/> $12,13 \cdot 10^{-3}$
D (m ² /s)	$6 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$3,8 \cdot 10^{-9}$

Table 6 : Régime diffusif de la réaction de l'azote sur l'uranium

du régime chimique des réactions de CH_4 , N_2 ou NH_3 . Mais dans les deux cas, un taux de conversion de 1,1 % est très inférieur aux valeurs prévues aux équilibres thermodynamiques : respectivement $X_1 = 12,8 \%$ et $X_2 = 6,5 \%$. La réaction de réduction des carbures d'uranium est donc très lente.

Enfin, les nitrures d'uranium n'ont pas été réduits, conformément aux prévisions des résultats thermodynamiques (chap. 1, 16).

5 - CONCLUSION

Utilisant un mélange de gaz de réactivité très différente, les constantes de cinétique chimique ont conservé des valeurs identifiées lors de l'étude des gaz purs. La phase d'adsorption est certainement modifiée (la réaction de décomposition de NH_3 l'a prouvé), mais l'étape lente des processus de transformation est la réaction chimique avec l'uranium. Et le facteur déterminant les vitesses réactionnelles est le système solide. En le modifiant, il est possible de retarder l'apparition du régime diffusionnel tout en étant dans les conditions du régime de cinétique chimique initiale définies pour chacun des gaz purs. La valeur maximale du recouvrement de la surface de métal que nous avons mesuré s'élève à $2,7 \cdot 10^{-3}$ g de carbone/cm² auquel s'ajoute $12,1 \cdot 10^{-3}$ g d'azote/cm² (réparti en $3,85 \cdot 10^{-3}$ pour NH_3 et $8,28 \cdot 10^{-3}$ pour N_2). Il correspond au traitement du mélange sans oxygène, pour lequel les régimes chimiques de N_2 et CH_4 se déroulent et s'achèvent simultanément. Nous pensons qu'il est difficile de les prolonger. Par contre la quantité de nitrure produit par l'ammoniac pourrait peut-être être augmentée et d'autres expériences s'imposent.

Dans nos conditions opératoires, les constantes de cinétique chimique sont indépendantes de la présence des autres gaz, en particulier de l'hydrogène. La question qui se pose alors, est celle de la réactivité d'un constituant en très faible teneur dans le mélange. Ce cas a été étudié expérimentalement, pour une pression d'ammoniac $2 \cdot 10^2 \text{ Pa} < P_{\text{NH}_3} < 4 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ et des pressions en azote et méthane $P_{\text{N}_2} = 3 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ et $P_{\text{CH}_4} = 2 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ environ (Fig. 7.2, mélange 1). Les résultats montrent que la vitesse réactionnelle est inchangée dans cette gamme de pression (Table 2). En-deçà, la précision des mesures est insuffisante pour justifier le décalage des points expérimentaux, relevés pour $20 \text{ Pa} < P_{\text{NH}_3} < 130 \text{ Pa}$. Mais il est tout à fait probable que les interférences résultent, non pas de la forte dilution de NH_3 , mais plutôt de l'effet de la pression sur les phases de diffusion du gaz vers l'échantillon d'uranium et d'incorporation de l'entité réactive dans le réseau solide (chap 2, 312).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

7.1 : A. CANEIRO, J.P. ABRIATA, J. of Nucl. Mater. 126 (1984) 255-267.

Manuscrit reçu le 16 février 1988

CONCLUSION

ESTIMATION DE LA MASSE D'URANIUM NECESSAIRE A LA PURIFICATION DE L'HYDROGENE SOUS FORME LIBRE OU COMBINEE DANS LES EFFLUENTS GAZEUX ISSUS DU TORE

Les études thermodynamique et cinétique des réactions chimiques d'un mélange gazeux de CH_4 , H_2 , NH_3 , N_2 , O_2 sur de l'uranium chauffé à 700°C , ont montré qu'il était possible de former simultanément des oxydes, nitrures et carbures d'uranium sans retenir l'hydrogène. Ce procédé répond aux objectifs de notre tâche, qui visaient à récupérer l'hydrogène sous forme libre ou combinée à d'autres molécules du mélange.

La gamme de température peut être élargie à $700^\circ\text{C} < T < 1000^\circ\text{C}$, et aucune condition de pression n'est exigible tant que la surface en uranium disponible est suffisante. La formation de couches de produits solides modifie le régime des vitesses réactionnelles qui peuvent limiter la conversion des gaz. Mais en ajustant la pression initiale du mélange à traiter en fonction de la teneur en hydrogène, il est possible d'obtenir un taux de pureté de l'hydrogène supérieur à 95 %, indépendamment des mécanismes réactionnels. En particulier, les conditions où les quantités d'hydrogène libérées seront inférieures à une pression de 0,5 atm sont les plus favorables.

Le régime de cinétique chimique initiale est le plus rapide, car il s'affranchit de l'influence des couches de solides formées. Il peut être maintenu en utilisant de l'uranium divisé, mais le diamètre utile des grains n'excède pas 30 microns si les gaz sont purs. Les composants les plus difficiles à éliminer sont l'azote et le méthane. Les couches solides qu'ils produisent étant compactes, elles offrent une résistance aux processus diffusifs et il en résulte un freinage des vitesses réactionnelles. Par contre, les réactions simultanées d'un mélange de gaz provoquent d'importantes modifications de structure des produits et le régime de cinétique chimique initiale est très prolongé ; ce qui se traduit par une augmentation du diamètre utile des grains d'uranium.

Calcul de la masse d'uranium nécessaire au traitement quotidien d'un mélange gazeux particulier

Pour conclure cette étude, nous avons choisi d'examiner le cas d'un mélange particulier à purifier, en respectant les données du projet de Fusion. Le débit

d'impuretés s'élevant à 4,5 l/h (TPN), il correspond à 110 l (TPN) journaliers à traiter dans un réacteur fermé par exemple.

Nous supposons que le mélange ne contient plus d'oxygène. Sa réactivité chimique étant très supérieure à celle des autres gaz, il est possible de l'éliminer en utilisant un premier lit d'uranium destiné à cet effet. Notons que sa présence n'est pas réhibitoire au procédé. Mais l'étude cinétique a mis en évidence l'interférence d'une couche d'oxyde sur la durée et la vitesse des régimes chimiques des réactions de N_2 et CH_4 ; et l'étude thermodynamique a souligné que ce constituant restreignait le choix de fonctionnement du réacteur, car l'oxydation des produits solides libère un dégagement d'impuretés gazeuses.

Il s'agit alors de traiter un mélange de CH_4 , NH_3 , N_2 . Les résultats expérimentaux estiment que 1 cm^2 de la surface du métal supporte un recouvrement simultané par $2,7\ 10^{-3}$ g de carbone, $3,85\ 10^{-3}$ g d'azote (NH_3) et $8,28\ 10^{-3}$ d'azote (N_2), dans les conditions du régime de cinétique chimique initiale des réactions. En supposant que la composition des produits est principalement UC et U_2N_3 , la masse d'uranium consommée est respectivement de $4,59\ 10^{-2}$ g, $4,36\ 10^{-2}$ g, $9,38\ 10^{-2}$ g, soit au total $1,83\ 10^{-1}$ g, et répartie sur une surface de 1 cm^2 . La surface spécifique du métal doit donc être de $5,46\ 10^{-4}\text{ m}^2/\text{g}$ au moins, pour assurer sa consommation totale et à vitesse optimale. Il existe plusieurs types de procédés qui permettent de fabriquer des poudres. En particulier, des cycles successifs d'hydruration et de deshydruration de l'uranium par variation la température de part et d'autre de 400°C , permettent d'obtenir des surfaces spécifiques comprises entre 0,1 et $2\text{ m}^2/\text{g}$. Dans notre cas, l'utilisation de copeaux d'uranium pourrait suffire, tout au moins à une purification grossière du mélange. Pour illustrer cet exemple, nous les avons assimilés à des plaques, et le calcul définit l'épaisseur utile à $2\ 10^{-4}\text{ m}$.

Nous choisissons de répartir la quantité d'impuretés à traiter, en 30 litres (TPN) journaliers pour chacune des espèces CH_4 , NH_3 , N_2 . La masse d'uranium nécessaire à la formation de UC et U_2N_3 est donc de 1 kg/jour environ. Elle correspond à une surface de $0,55\text{ m}^2$ si la surface spécifique du métal est de $5,5\ 10^{-4}\text{ m}^2/\text{g}$. Et dans le cas où les dimensions des plaques sont très supérieures à leur épaisseur (cas de la plaque "semi-infinie"), on peut considérer que la surface géométrique disponible est pratiquement invariante et $S_0 = 0,55\text{ m}^2$. Le calcul de la durée de l'opération se déduit des équations :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dP_{CH_4}}{dt} = - 55 \cdot 10^{-4} P_{CH_4} \quad (k_0 = 10^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}) \\ \frac{dP_{NH_3}}{dt} = - 44 \cdot 10^{-2} P_{NH_3} \quad (k_0 = 0,8 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}) \\ \frac{dP_{N_2}}{dt} = - 83 \cdot 10^{-2} P_{N_2}^{\frac{1}{2}} \quad (k_0 = 1,5 \text{ Pa}^{\frac{1}{2}}/\text{s} \cdot \text{m}^{-2}) \end{array} \right.$$

Résultats

Dans les conditions où le mélange est traité dans un volume constant de 750 litres et sous une pression initiale de $4,5 \cdot 10^4$ Pa, le dégagement d'hydrogène atteindra une pression inférieure ou égale à $5 \cdot 10^4$ Pa (les pressions partielles initiales en CH_4 , N_2 et NH_3 sont équivalentes et égales à $1,5 \cdot 10^4$ Pa dans notre hypothèse). Le temps nécessaire à chacun des gaz pour être converti avec un taux de 99,97 % est de 1470 s pour CH_4 , 20 s pour NH_3 et 380 s pour N_2 si la pression totale d'azote s'élève à $2,5 \cdot 10^4$ Pa suite de la décomposition de NH_3 (valeur basée sur un taux de décomposition de : $NH_3 \rightarrow \frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2$ de 80 % au maximum). La réaction de l'ammoniac est pratiquement instantanée. Celle de l'azote, décalée, s'achève donc 380 s plus tard. Au temps $t = 400$ s, il reste alors $1,66 \cdot 10^3$ Pa de méthane dilué dans $4,9 \cdot 10^4$ Pa d'hydrogène et la pureté de l'hydrogène récupéré est de 97 %. Il peut être traité dans l'action du projet, destinée aux effluents très riches en isotopes D-T, ou bien subir une seconde opération de purification par réaction chimique du méthane avec l'uranium. Mais dans ce dernier cas, les conditions propres au régime de cinétique chimique initiale du méthane ne pourront être maintenues, qu'en utilisant un nouveau lit de grains d'uranium de diamètre inférieur à 30 microns.

Il nous est difficile de progresser dans l'étude du dimensionnement de la quantité de matériau nécessaire, faute de données. Toutefois, le cas particulier que nous venons d'examiner conclut que la récupération de l'hydrogène d'un mélange gazeux par réactions chimiques sur l'uranium, est un procédé envisageable. Son extension au cas d'espèces tritiées reste à définir. Et les questions qui se posent sont celles de l'effet isotopique du tritium sur la réactivité des molécules gazeuses. Enfin, la suite de cette étude concerne le choix de fonctionnement du réacteur. Il dépend de la composition et des taux d'impuretés à traiter, mais également des problèmes technologiques liés à leur importante radioactivité.

Achévé d'imprimer
par
le CEA, Service de Documentation, Saclay
Mars 1988

DEPOT LEGAL
1er trimestre 1988

ISSN 0429 - 3460

La diffusion des rapports et bibliographies du Commissariat à l'Energie Atomique est assurée par le Service de Documentation, CEN-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cédex, (France)

Reports and bibliographies of the Commissariat à l'Energie Atomique are available from the Service de Documentation, CEN-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cédex, (France)



Edité par

le Service de Documentation

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay

91191 GIF-sur-YVETTE Cédex (France)

