

COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

**ETUDE DU RISQUE D'OXYDATION
LORS DU FRITTAGE DU BIOXYDE D'URANIUM
ET CARACTERISATION DE L'OXYGENE EXCEDENTAIRE**

par

Madeleine CONTE, Maxime BRANDELA

Rapport CEA - R 3003

CEA-R 3003 - CONTE Madeleine, BRANDELA Maxime

ETUDE DU RISQUE D'OXYDATION LORS DU FRITTAGE DU BIOXYDE
D'URANIUM ET CARACTERISATION DE L'OXYGENE EXCEDENTAIRE

Sommaire. - Lors du frittage industriel du bioxyde d'uranium en atmosphère réductrice (hydrogène ou ammoniac dissocié) la présence d'impuretés oxydantes dans l'atmosphère peut provoquer l'oxydation des pastilles d' UO_2 ; les auteurs ont étudié les phénomènes en faisant varier le cycle de température, la pression partielle d'oxygène introduit dans l'hydrogène, la vitesse de passage du gaz sur les pastilles.

Dans les atmosphères considérées la pression partielle d'oxygène au-dessus de l' UO_2 en cours de frittage est faible à température élevée car elle résulte de la dissociation de l'eau formée, mais à $t < 1000$ °C elle peut être assez importante pour provoquer une oxydation notable de la surface des pastilles lors du refroidissement.

Les phases cristallines susceptibles d'être formées ont été repérées et deux méthodes de détection proposées : la micrographie après attaque chimique spécifique et la radiocristallographie.

1966 - Commissariat à l'Energie Atomique - France

38 p.

CEA-R 3003 - CONTE Madeleine, BRANDELA Maxime

STUDY OF THE OXIDATION RISKS DURING THE SINTERING OF
URANIUM DIOXIDE, AND CHARACTERIZATION OF THE EXCESS OXYGEN

Summary. - During sintering in reducing atmospheres, UO_2 pellets can be oxidised by gaseous impurities ; the authors have studied the phenomena, according to the temperature cycle, the partial pressure of oxygen and the flow rate of the gas over the pellets.

In these atmospheres, the oxygen partial pressure during sintering is low at high temperatures, as a consequence of the dissociation rate of the combined water vapor, but below 1000 °C, it can be high enough to result in a noticeable oxidation of the surface of the pellets during cooling.

The cristalline phases which can occur have been identified and two methods of detection have been proposed : a micrographic examination after chemical etching and the radiocrystallography.

1966 - Commissariat à l'Energie Atomique - France

38 p.

Département de Métallurgie
Service de Chimie des Solides
Section des Combustibles Céramiques

ETUDE DU RISQUE D'OXYDATION
LORS DU FRITTAGE DU BIOXYDE D'URANIUM
ET CARACTERISATION DE L'OXYGENE EXCEDENTAIRE

par

Madeleine CONTE, Maxime BRANDELA

(Rapport DM 1497, septembre 1965)

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS VIIIème.

The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS VIIIème.

ETUDE DU RISQUE D'OXYDATION
LORS DU FRITTAGE DU BIOXYDE D'URANIUM
ET CARACTERISATION DE L'OXYGENE EXCEDENTAIRE

INTRODUCTION

Le bioxyde d'uranium présente une nette tendance à l'oxydation à la température ambiante lorsqu'il se trouve à l'état divisé (1). A l'état de fritté, cette propriété est atténuée, mais elle demeure dès que la température s'élève. Plusieurs inconvénients en résultent dans l'emploi de ce composé comme élément combustible : diminution de la conductibilité thermique (2), augmentation des coefficients apparents de diffusion des gaz de fission à une température donnée (3,4).

Or, lors du frittage industriel du bioxyde d'uranium, le risque d'oxydation peut se rencontrer car il est difficile de purger d'une façon efficace les grands volumes des fours industriels, les garnissages d'isolation thermique étant généralement constitués par des briques poreuses ou des matériaux en poudre. Il s'ensuit que l'atmosphère de ces fours (ammoniac craqué) peut contenir des éléments oxydants, oxygène ou vapeur d'eau, mal éliminés ou introduits accidentellement au cours de la fabrication.

Le but de cette étude était d'évaluer ce risque d'oxydation et d'en analyser les effets. Pour cela, les investigations ont porté sur les points suivants :

- oxydation de l' UO_2 fritté à l'air et à basse température
- étude thermogravimétrique isotherme du comportement de l' UO_2 dans une atmosphère d'hydrogène contenant de faibles proportions d'oxygène.
- traitement de l' UO_2 dans ces atmosphères à température décroissante (simulation du refroidissement d'un four industriel).

Les techniques utilisées pour mettre l'oxydation en évidence, ont été :

- l'analyse micrographique pour déterminer la répartition des phases suroxydées.
- la radiocristallographie qui décèle les modifications de structure
- le dosage polarographique du rapport O/U qui peut porter sur la totalité de l'échantillon, ou, par dissolutions partielles, sur ses couches externes successives.

I - OXYDATION A L'AIR DE L' UO_2 FRITTE - ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DES PHASES FORMEES EN SURFACE

A - RAPPEL DES RESULTATS OBTENUS DANS LE CAS DE L' UO_2 EN POUDRE

Des poudres d' UO_2 de petite surface ($< 1 \text{ m}^2/\text{g}$) dont la composition de départ était voisine de $UO_{2,05}$ avaient été traitées jusqu'à 1500 heures dans l'air à 150°C par B. Belbéoch et al (5). L'évolution de l'oxydation pouvait être suivie par l'examen radiocristallographique de la réflexion (111) qui se dissociait progressivement en un triplet dû à la déformation du réseau cubique. Après recuit vers 400°C sous vide secondaire de ces poudres oxydées, on obtenait des composés quadratiques du type γ_1 ou γ_2 définis par la valeur du rapport c/a caractéristique de leur réseau.

B - METHODE UTILISEE

Les traitements ont été faits dans l'air non desséché sur une pastille d' UO_2 fritté préalablement réduite sous hydrogène à 900°C . La température a été fixée à 180°C (± 5) après quelques essais préliminaires. Cet écart de 30°C avec la température des expériences précédentes se justifie par le fait que l'oxydation d'un fritté est plus lente que celle d'une poudre.

Nous avons étudié l'évolution du spectre radiocristallographique obtenu par contrôle au goniomètre, et plus particulièrement, des quatre premières raies du diagramme

qui, pour l' UO_2 quasi-stoechiométrique préparé comme décrit ci-dessus, ont les caractéristiques suivantes :

$(h\ k\ l)$	$2\ \theta\ \alpha_1$
(111)	28,28
(200)	32,70
(220)	46,90
(311)	55,70

Afin de mettre plus facilement en évidence toute distorsion possible du spectre initial, les contrôles ont été faits au pas à pas : vitesse d'exploration $2/100^\circ$ de θ/min , vitesse d'enregistrement : 200 mm/h.

Le contrôle se fait sur une surface plane préalablement polie de l'échantillon ; le spectre obtenu n'est représentatif que de la surface ; la profondeur de pénétration des rayons X dans l' UO_2 est en effet de l'ordre du micron.

Par analogie avec le cas des poudres, on a suivi spécialement l'évolution de la raie (111) susceptible de donner lieu à la formation d'un triplet, et celle de la raie (311) dont la position permet de caractériser les éventuelles phases quadratiques.

C - RESULTATS

Les figures 1 et 2 représentent l'évolution complète des raies (111) et (311) depuis le produit de départ jusqu'au stade d'oxydation maximum.

Après un traitement d'une vingtaine d'heures (figure 1 B), on constate une déformation des profils des raies du côté des grands angles. Cette déformation se retrouvant pour toutes les raies (en particulier pour $2\ \theta\ \alpha_1 \geq 55^\circ$), on peut penser (5) qu'il s'agit d'une seconde phase cubique mal cristallisée, de paramètre voisin de 5,39 présente à côté de la phase cubique initiale, de paramètre inchangé.

Si on prolonge le traitement oxydant, les intensités des raies (111) des deux composés deviennent identiques (figure 1 C).

Le traitement oxydant se prolongeant, l'intensité de la raie (111) relative à la phase UO_2 quasi-stoechiométrique diminue (figure 1 D), puis ce spectre disparaît presque complètement (figure 1 E). Ce dernier stade est obtenu après 250 heures environ de traitement. Il semble qu'à ce moment il y ait un début de quadratisation du réseau cubique de la phase $UO_2 + x$. En effet, les raies caractéristiques de ce composé sont plus nombreuses que précédemment, et avant la raie (311) de l' UO_2 une raie (113) quadratique, commence à se former (figure 2 E). On peut calculer (5) :

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{4 + \Delta\theta \cotg \theta_{311}}{4 - 10\Delta\theta \cotg \theta_{311}}} = 1,023$$

D'autre part, le spectre cubique à faces centrées qui subsiste toujours correspond à un composé de paramètre $a = 5,4651 \text{ \AA}$.

Si l'on poursuit l'oxydation le spectre se complique encore : à proximité de la raie (111) et du côté des grands angles apparaît une autre raie dont l'intensité augmente avec la durée d'oxydation (figures 1 F et G). En même temps la raie (111) s'élargit également vers les faibles angles et une troisième raie se forme nettement. Les passages angulaires des trois raies (111) (figure 1 H) obtenues après 1000 heures de traitement sont les suivants :

2 θ = 28,23
 " = 28,43
 " = 28,78

Si l'on essaie de découper le spectre obtenu autour d'une valeur angulaire 2 θ = 56°, on constate que la raie (311) initiale s'est transformée en un groupe de 5 raies dont les passages angulaires sont les suivants (figure 2 H) :

2 θ = 55,14
 " = 55,52
 " = 56,15
 " = 56,50
 " = 57,40

Il pourrait y avoir coexistence de plusieurs composés de type $UO_2 + x$, certains étant cubiques, d'autres quadratiques.

Si l'on prolonge le traitement, aucune modification n'est décelée, même après 2000 heures.

Une abrasion de 3 à 4 microns de la surface oxydée fait retrouver le spectre initial (6).

D - EN RESUME

Un traitement oxydant fait à température relativement basse (180°C) provoque une distorsion du réseau cubique à faces centrées de l' UO_2 .

Au début de l'oxydation, il y a coexistence de deux composés cristallisant dans le système cubique à faces centrées, l'un étant l' UO_2 initial.

Il semble qu'ensuite il n'y ait plus d' UO_2 en surface de l'échantillon, mais uniquement des phases oxydées du type UO_{2+x} .

Après 1000 heures d'oxydation, la raie initiale (111) se résoud en un "triplet" invariable lorsque la durée d'oxydation croît. Il est bien entendu que certaines des phases coexistant dans ces conditions peuvent être thermodynamiquement métastables.

*

*

*

II - OXYDOREDUCTION DE L'UO₂ DANS UN MELANGE D'HYDROGENE

A - EVALUATION DE LA COMPOSITION ATTEINTE A L'EQUILIBRE
A TEMPERATURE ELEVEE

Au voisinage de la température de frittage, la pression partielle d'oxygène dans un four industriel dont l'atmosphère est réductrice, résulte de l'équilibre de dissociation de la vapeur d'eau. Le tableau I donne à trois températures les valeurs de p_{O₂} à l'équilibre dans le cas où l'atmosphère de frittage est de l'ammoniac craqué ; la figure 3 permet d'évaluer l'ordre de grandeur des compositions en équilibre avec différentes atmosphères oxydantes d'après les résultats publiés (8 à 12).

Les pressions partielles correspondant à une composition exactement stoechiométrique pouvant être calculées théoriquement :

à 900°C	p _{O₂} = 10 ⁻³⁹ atm.
à 1200°C	p _{O₂} = 10 ⁻²⁹ atm.
à 1400°C	p _{O₂} = 10 ⁻²⁵ atm.

Une interpolation entre ces valeurs et les courbes expérimentales qui apparaissent comme les plus probables est proposée en figure 4.

Les valeurs des rapports $\frac{O}{U}$ mentionnées au tableau I sont déduites de ces tracés.

Dans ces conditions, les pressions partielles d'oxygène étant très petites et les vitesses de diffusion élevées, l'oxydation de l'UO₂ a lieu dans la masse et en phase homogène (région monophasée du diagramme uranium-oxygène).

Lors du refroidissement le rapport O/U tend à s'accroître, mais les équilibres de dissociation de l'eau sont d'une part plus longs à atteindre et d'autre part les vitesses de migration de l'oxygène diminuent. Compte tenu des observations rapportées par Gerdanian (12) sur les durées nécessaires pour atteindre les équilibres à 903°C dans le cas d'échantillons pulvérulents, il est raisonnable d'admettre que le rapport O/U moyen dans les pastilles frittées dont l'établissement est explicable par le mécanisme détaillé plus haut, ne peut guère dépasser les valeurs d'équilibre à 900°C notées en tableau I.

La gamme des teneurs en vapeur d'eau considérée étant très large et les écarts à la stoechiométrie théoriquement possibles étant faibles, on peut conclure que le risque d'oxydation à température élevée, bien que non nul, est faible.

B - OXYDATION A BASSE TEMPERATURE

On a montré précédemment (7) que l'oxygène en faibles teneurs dans l'hydrogène peut oxyder l'UO₂ aux températures inférieures à 400°C. L'importance de ce

phénomène a été évalué par une série d'essais décrits ci-dessous.

1 - Appareillage

Les expériences ont été faites sur des échantillons pulvérulents de 2 à 3 g UO_2 (passé au tamis 100 μ). La poudre d' UO_2 avait été obtenue dans un four de laboratoire par réduction de l'oxyde UO_3 . Le produit final avait une surface spécifique de 3,6 m^2/g . Avant chaque essai, la composition stoechiométrique était réalisée par réduction préalable à 900°C sous hydrogène pur.

L'appareillage utilisé (figure 5) est une thermobalance Ugine-Eyraud équipée d'un four atteignant 1000°C. Le débit gazeux contrôlé par deux débitmètres placés de part et d'autre de la thermobalance, a été fixé à 540 cm^3/min , valeur qui n'entraînait pas de fluctuations gênantes de l'enregistrement, même lors du chauffage du tube laboratoire. De plus, un ballon de détente d'un litre placé à la sortie du tube laboratoire facilitait la régulation du débit.

Dans ces conditions opératoires, l'erreur possible était de 0,3 mg. La valeur de x dans les composés $UO_2 + x$ était donc connue à 0,004 près.

Les gaz étaient, soit de l'hydrogène purifié sur tamis moléculaire, soit de l'hydrogène contenant 0,50 % en volume d'oxygène, fourni et analysé (à $\pm 0,01$ %) par la Société l'Air Liquide.

La température était enregistrée en continu. Le thermocouple était placé dans le tube laboratoire, au niveau de la nacelle. La nacelle elle-même était suspendue au fléau de la balance à l'aide d'un fil de silice.

L'inertie du four permettait une montée en température de l'ambiante à 1000°C à raison de 700°C/heure. Au refroidissement, la température ambiante était atteinte en 4 heures environ.

2 - Essais d'orientation

- nature du gaz : $H_2 + 0,5 \% O_2$
- débit : 540 cm^3/min .
- vitesse de chauffage ~~=~~ 300°C/heure
- vitesse de refroidissement : selon l'inertie du four, soit de 900 à 300°C en 1 h, puis 3 h pour atteindre 40°C.

a) - chauffage (figure 6)

On constate qu'à partir de 80°C, il se produit une oxydation de l' UO_2 . Cette oxydation est maximum à 340°C et correspond à $UO_{2,166}$. Ensuite, une réduction de l' UO_2 oxydé commence à se produire et à partir de 550°C, la courbe thermogravimétrique marque un palier et correspond à $UO_{2,000}$ ($\pm 0,004$).

b) - refroidissement (figure 6)

Lors du refroidissement, à partir de 550°C, la courbe thermogravimétrique indique une augmentation de poids caractéristique d'une oxydation de l' UO_2 . Au fur et à mesure

que la température diminue, cette augmentation pondérale devient de plus en plus importante ; elle cesse à 40°C. Quand la température ambiante est atteinte, la valeur du rapport O/U de l'oxyde qui se trouve dans la nacelle est de 2,153.

Cette étude préliminaire permet les remarques suivantes:

- Dans le domaine compris entre 50°C et la température d'oxydation maximum, la quantité d'eau formée est faible, il reste suffisamment d'oxygène dans le mélange pour que l'oxydation de l' UO_2 se produise. A partir de la température d'oxydation maximum, la quantité d'eau formée croît et la teneur en oxygène décroît dans le mélange qui réduit alors de plus en plus la phase $UO_2 + x$ préalablement obtenue.

- Si l'atmosphère du four de frittage est polluée, au cours de la montée en température, le mélange hydrogène oxygène se comportera comme un gaz réducteur bien avant 900°C. Le stade final sera de l' $UO_{2,000}$ ($\pm 0,004$).

- Si l'oxydation a lieu lors du refroidissement, l' UO_2 fritté peut s'oxyder dès 500°C et le produit final ne sera pas de l' UO_2 stoechiométrique.

C'est donc lors du refroidissement du four de frittage que les risques d'oxydation sont à craindre. Ils dépendront de plusieurs facteurs, notamment de la pression partielle d'oxygène dans le gaz, de son débit,

de la vitesse de refroidissement et de la surface des échantillons.

Les traitements isothermes suivants ont pour but de déterminer les compositions limites $UO_2 + x$ à différentes températures. Les paramètres sont fixés à des valeurs élevées, pour amplifier les effets étudiés :

- teneur en oxygène : 0,5 % en volume
- débit du gaz de 540 cm³/min
- échantillon pulvérulent (donc, de surface très supérieure à celle d'un fritté).

3 - Détermination des compositions limites $UO_2 + x$ en balayage dynamique

Les traitements isothermes ont été effectués entre 125 et 450°C jusqu'à l'obtention d'une composition constante, ou ne variant que très peu en fonction du temps.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau suivant

°C	125	150	200	230	240	250	300	325	350	400	450
O/U	2,359	2,370	2,380	2,410	2,480	2,650	2,551	2,275	2,124	2,034	2,007

Les courbes thermogravimétriques isothermes représentant les variations du rapport O/U en fonction du temps

sont groupées sur la figure 7. La figure 8 représente la variation des valeurs d'équilibre de composition obtenues en fonction de la température. Les essais ont toujours été faits sur le même lot de poudre. Avant tout nouveau traitement oxydant, l'échantillon était réduit sous hydrogène à 900°C.

L'eau éventuellement formée dans le tube laboratoire est entraîné par les gaz, absorbée sur du perchlorate de magnésium et pesée.

Des prélèvements d'eau (dont la durée était de 30 minutes) ont été faits à différentes températures lors d'essais sans UO_2 , et dans chaque cas, on a calculé le rendement de recombinaison. Les résultats sont les suivants (essai doublé) :

300°C, rendement de recombinaison (%) :	8,6	-
400°C,	"	27,7 28,7
500°C,	"	69,8 70,1
900°C,	"	97,6 -

La synthèse de l'eau est donc notable à partir de 300°C. Elle a été suivie lors des traitements isothermes de l' UO_2 à 240, 310 et 325°C, soit de part et d'autre de 250°C, température pour laquelle on obtenait une valeur maximum du rapport O/U (figure 8). Les contrôles des quantités d'eau formée ont été faits pendant toute la durée du traitement isotherme.

Les équilibres obtenus avec circulation du gaz ont été suivis d'une interruption du débit pour contrôler le sens des évolutions du rapport O/U.

Les courbes des figures 9, 10 et 11 indiquent les rapports O/U et les rendements de recombinaison de l'oxygène aux températures étudiées. La synthèse de l'eau ne paraît qu'assez peu affectée par la présence d' UO_2 dans la nacelle.

Lorsqu'on interrompt la circulation du gaz les rapports O/U se modifient en fonction du temps, comme l'indiquent les figures 9, 10 et 11.

On ne possède pas assez d'éléments pour évaluer la composition du gaz au dessus de l'échantillon à la fin du traitement en atmosphère confinée. Par contre à la fin du traitement en balayage dynamique on sait que :

$$\text{à } 240^\circ\text{C, } P_{O_2} = 4,9 \times 10^{-3} \text{ atm.}$$

$$\text{à } 310^\circ\text{C, } P_{O_2} = 4,4 \times 10^{-3} \text{ atm.}$$

$$\text{et à } 325^\circ\text{C, } P_{O_2} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ atm.}$$

L'allure des courbes et ces valeurs permettent les constatations suivantes :

a) - La formation de l'eau en fonction du temps varie d'une façon comparable dans les trois traitements envisagés : lorsque l'oxydation est rapide (début du traitement) la formation d'eau diminue, passe par un minimum

correspondant à un changement de pente de la courbe d'oxydation, et croît jusqu'à atteindre un palier dont le début correspond au ralentissement de la vitesse d'oxydation de l' UO_2 . Tout se passe comme si l'affinité de l' UO_2 pour l'oxygène empêchait la combinaison de cet élément avec l'hydrogène. La teneur en oxygène de l'atmosphère se trouvant au dessus de l' UO_2 change continuellement et tend vers une valeur pratiquement constante lorsque l'oxydation cesse.

b) - Lorsque la circulation du gaz est coupée, l'oxyde $UO_2 + x$ tend à se mettre en équilibre avec la phase gazeuse. Cet équilibre se déplace vers l'oxydation à $240^\circ C$ car alors il n'y a pas de synthèse d'eau et la pression d'oxygène ne décroît pas dans l'enceinte ; par contre il se déplace vers la réduction à 310 et $325^\circ C$, températures auxquelles $O_2 + 2 H_2 \rightleftharpoons H_2O$.

c) - Aux températures inférieures à $250^\circ C$, la valeur de P_{O_2} reste sensiblement constante. Le rapport O/U augmente avec la température. Aux températures supérieures à $250^\circ C$, la synthèse de l'eau n'est plus négligeable ; il s'ensuit que la valeur de P_{O_2} diminue quand la température s'élève et que le rapport O/U varie dans le même sens.

*

*

*

III - OXYDATION DYNAMIQUE DE L' UO_2 FRITTE DANS UN MELANGE D'HYDROGENE ET D'OXYGENE

On a montré ci-dessus que l'hydrogène contenant de petites quantités d'oxygène peut réoxyder l' UO_2 lorsque la température s'abaisse. Les expériences ont été conduites sur des échantillons en poudre.

Les domaines d'oxydation et de réduction étant circonscrits, on se propose d'évaluer le risque d'oxydation encouru par des échantillons frittés et d'essayer de caractériser les phases oxydées qui peuvent se former.

A - MODE OPERATOIRE, SIMULATION DU FRITTAGE INDUSTRIEL

Les pastilles d' UO_2 fritté stoechiométrique placées dans un four horizontal sont traitées, de l'ambiante à $1000^\circ C$ sous hydrogène pur. Lors du refroidissement du four, l'hydrogène pur est remplacé par de l'hydrogène contenant de petites quantités d'oxygène.

Les concentrations (en volume) utilisées ont été : $0,001 - 0,01$ et $0,1 \%$ d'oxygène.

Pour chacune de ces concentrations, les temps de refroidissement ont été de 6 h et 24 h, les vitesses de gaz étant de $5 - 1,6$ et $0,6$ cm/sec.

D'une façon générale, deux essais consécutifs (parfois 3) ont été faits dans les mêmes conditions. Des contrôles micrographiques, radiocristallographiques et des mesures par polarographie (13) du rapport O/U ont été faits sur les divers échantillons.

Le dosage polarographique peut être fait soit sur la totalité de l'échantillon (O/U global) soit sur des fractions dissoutes, successivement. Ce dernier processus permet d'évaluer le gradient de concentration en oxygène de la surface vers le coeur de l'échantillon.

B - RESULTATS

Les résultats sont présentés dans les tableaux II à V. Ils rendent compte de l'influence des trois paramètres majeurs, la pression partielle d'oxygène dans le gaz, la vitesse de passage du gaz sur le solide, la durée de refroidissement.

L'examen de ces résultats montre que :

- 1) L'oxydation n'affecte de façon importante que les zones superficielles des pastilles.
- 2) Le rapport O/U moyen reste inférieur à 2,01, même lorsque la pression partielle de l'oxygène dans l'atmosphère atteint 10^{-3} ; dans ces conditions le rapport O/U en surface peut atteindre 2,15.
- 3) Dans le domaine prospecté, les nouvelles phases formées ont des structures apparentées à la structure cubique

corrélativement on n'a pas observé de formation d'oxydes pulvérulents ni de déchaussement des grains.

La formation d' U_3O_8 n'a pas été observée, contrairement à ce qui se produit lorsque la pression partielle d'oxygène atteint 5.10^{-3} .

CONCLUSION

L'étude de l'évolution du spectre radiocristallographique de l' UO_2 fritté, au cours de son oxydation à basse température, montre la formation de phases cubiques ou pseudo-cubiques en surface. Les déformations correspondantes des raies (111) et (311) permettent une détection rapide et sensible de très faibles oxydations (14).

Les risques d'oxydation aux températures supérieures à $1000^\circ C$ dans les fours industriels de frittage, en atmosphère réductrice, sont négligeables.

Par contre, lors du refroidissement, les pastilles d' UO_2 fritté peuvent être oxydées superficiellement à des taux élevés - jusqu'à $O/U = 2,15$ - lorsque la pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère du four atteint 10^{-3} . Toutefois, même dans ce cas, le titre moyen des pastilles n'atteint pas $UO_{2,01}$ dans des conditions opératoires proches de la pratique industrielle.

REFERENCES

- 1 - A. BEL, Y. CARTERET, 15/P/1165, Genève 1958
- 2 - A.M. ROSS, AECL 1096 (1960)
- 3 - K.E. ZIMEN, P. SCHMELING, Z. Elektrochem, 58, 599-601 (1954)
- 4 - R. LINDNER, H.J. MATZKE, Z. Naturforsch, 14a, 582-4 (1959)
- 5 - B. BELBEOCH, C. PIEKARSKI, P. PERIO, J. Nucl. Mat. 3, 60-6 (1961)
- 6 - M. CONTE - EURAEC 734, p. 14, 1963 (contrat CEA-Euratom n° 031.60.10.RDF)
- 7 - M. BRANDELA, R. DELMAS - EURAEC 711, 1963 (contrat CEA-Euratom n° 031.60.10.RDF)
- 8 - E. AUKRUST, T. FØRLAND, K. HAGEMARK "Equilibrium measurements and interpretation of non stoichiometry in UO_{2+x} ". Thermodynamics of Nuclear Materials - IAEA, Vienne (1962), 713
- 9 - K. HAGEMARK - Kjeller Report n° 48 (1963)
- 10 - S. ARONSON, J. BELLE - J. Chem. Phys. 29, 151-8 (1958)
- 11 - T.L. MARKIN, R. J. BONES - AERE - R - 4042 (1962)
- 12 - P. GERDANIAN, M. DODE - CR. Ac. Sc. 255, 665-7 (1962)
- 13 - C. BRAUN, J. HOLDER, B. VAN CAMPEN - Communication privée
- 14 - C. BRAUN, M. CONTE, P. MAGNIER - Bull. Inf. Sci. Tech. CEA 92, 137 (1965)

Manuscrit reçu le 24 mars 1966

Tableau I

Equilibres à						
Gaz principal : 3 H ₂ Titre (en vol) :	1400°C		1200°C		900°C	
	log pO ₂	O/U	log pO ₂	O/U	log pO ₂	O/U
10 ⁻²	- 13,5	2,0004	- 15,6	2,0007	- 20,4	2,0015
2.10 ⁻³	- 14,9	2,0003	- 17,0	2,0006	- 21,8	2,0014
2.10 ⁻⁴	- 16,9	2,0002	- 19,0	2,0005	- 23,8	2,0012
2.10 ⁻⁵	- 18,9	2,0002	- 21,0	2,0005	- 25,8	2,0009
2.10 ⁻⁶	- 20,9	2,0001	- 23,0	2,0004	- 27,8	2,0007

TABLEAU II
INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU GAZ
Vitesse du gaz : 5 cm/sec. Refroidissement en 6 heures

% O ₂ (en volume)	0,1 %	0,01 %	0,001 %
Essai n°	21 et 22	28	32 et 33
Contrôles micrographiques	Précipités en aiguilles sur 150 μ environ	fin précipité sur 20 μ environ	pas de deuxième phase visible.
Contrôles R X	1/ UO ₂ 2/ quadratique $\frac{c}{a} = 1,027$ fig. 12	2 phases cubiques 1/ a = 5,4695 Å (UO ₂) faible 2/ a = 5,4090 Å fig. 13	1/ UO ₂ 2/ Elargissement des premières raies fig. 14
global (pesée) *	2,004	≤ 2,001	≤ 2,001
mg oxyde dissout **	27	28,9	38,8
O/U	O/U sur fraction dissoute 2,146	2,021	≤ 2,004

* La différence de poids (après et avant traitement) sert à déterminer le rapport O/U
** La valeur du rapport O/U est celle de la couche oxydée en surface de la pastille qui a été dissoute et analysée par polarographie. La fraction mise en solution est exprimée en mg d'oxyde.

TABLEAU III
 INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU GAZ
 Vitesse du gaz 1,6 cm/sec. Refroidissement 6 heures

% O ₂ (en volume)	0,1 %	0,01 %
Essai n°	23 - 24 - 25	30 - 31
Contrôles micrographiques	Précipité fin en aiguilles sur 20 μ environ	Pas de deuxième phase visible
Contrôles R X	2 cubiques 1/ a = 5,4695 Å (UO ₂) faible 2/ a = 5,4090 Å ~ fig. 13	UO ₂ avec de légères traces de réseau distordu U fig. 15
global (pesée)	2,001	≤ 2,001
mg oxyde dissout	13	32,2
$\frac{O}{U}$ sur fraction dissoute	2,05	≤ 2,0052

TABLEAU IV
 INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU GAZ
 Vitesse du gaz 5 cm/sec. Refroidissement 24 heures

% O ₂ (en volume)	0,1 %	0,01 %
Essai n°	34 - 35	38 - 39
Contrôles micrographiques	Précipité compact sur 5 μ; en aiguilles sur 170 μ	fin précipité en aiguilles sur 100 μ de profondeur
Contrôles RX	1/ traces d'UO ₂ 2/ 1 quadratique $\frac{c}{a} = 1,030$ fig. 16	1/ traces d'UO ₂ 2/ 1 quadratique, $\frac{c}{a} = 1,014$ fig. 17
global (pesée)	2,005	2,001
mg oxyde dissout	-	-
$\frac{O}{U}$ sur fraction dissoute	-	-

TABLEAU V
INFLUENCE DE LA VITESSE DU GAZ
Teneur en oxygène : 0,1 % - Refroidissement 6 heures

Vitesse du gaz	5 cm/sec	1,6 cm/sec	0,6 cm/sec
Essai n°	21 - 22	23 - 24 - 25	27
Contrôles micro-graphiques	Précipité en aiguilles sur 150 μ environ	Précipité fin en aiguilles sur 20 μ environ	quelques fines aiguilles de précipité près de la surface
Contrôles R X	1/ UO ₂ 2/ quadratique $\frac{a}{b} = 1,027$ \sim fig. 12	2 phases cubiques 1/ a = 5,4695 \AA (UO ₂) 2/ a = 5,4090 \AA \sim fig. 13	2 phases cubiques 1/ a = 5,4695 \AA (UO ₂) 2/ a = 5,4100 \AA \sim fig. 13
global (pesée)	2,004	2,001	< 2,001
mg oxyde dissout	27	13	69
O/U sur fraction dissoute	2,146	2,05	2,006

TRAITEMENT A L'AIR A 180 °C
Evolution de la raie (111)

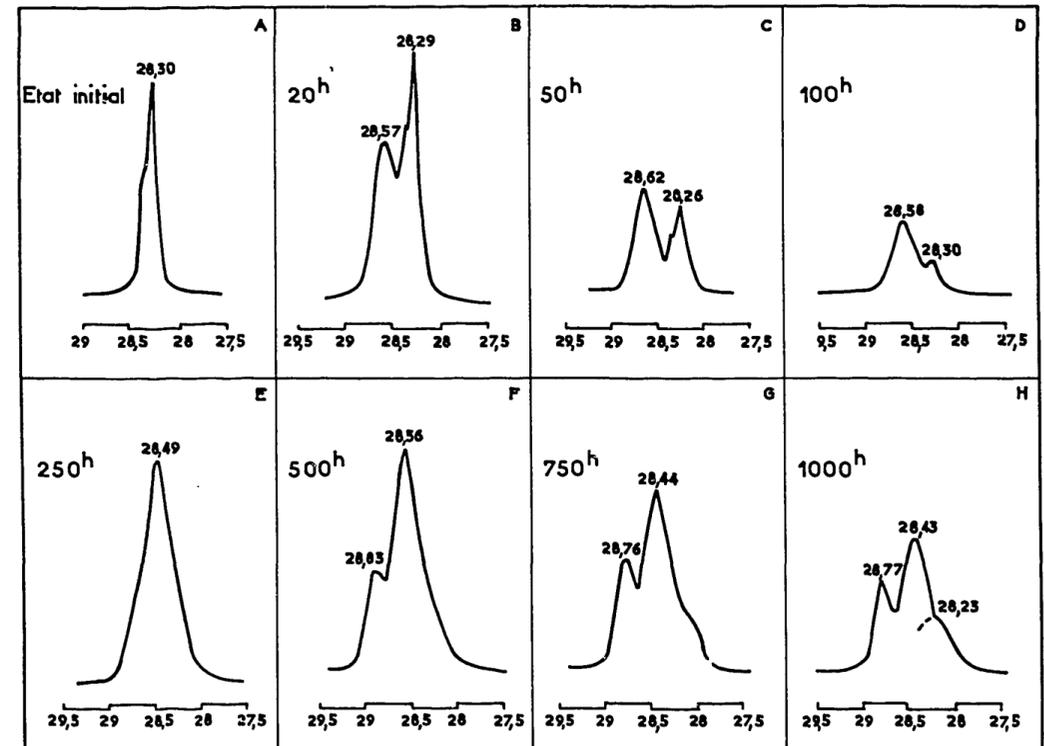


FIG: 1

TRAITEMENT A L'AIR A 180 °C
Evolution de la raie (311)

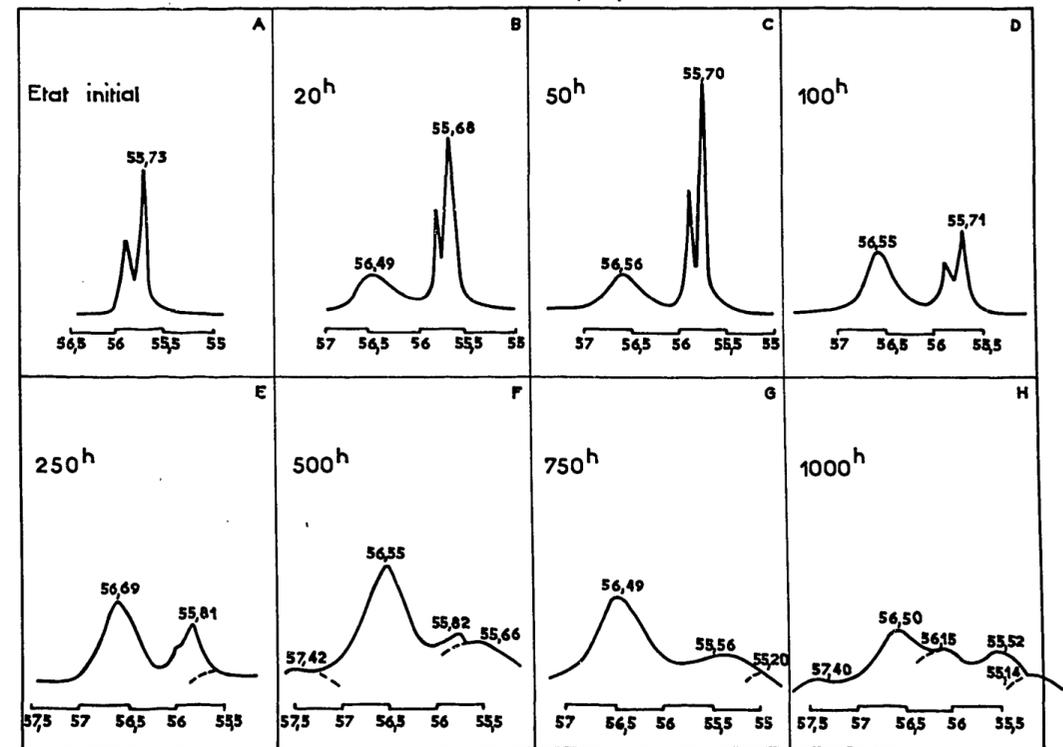
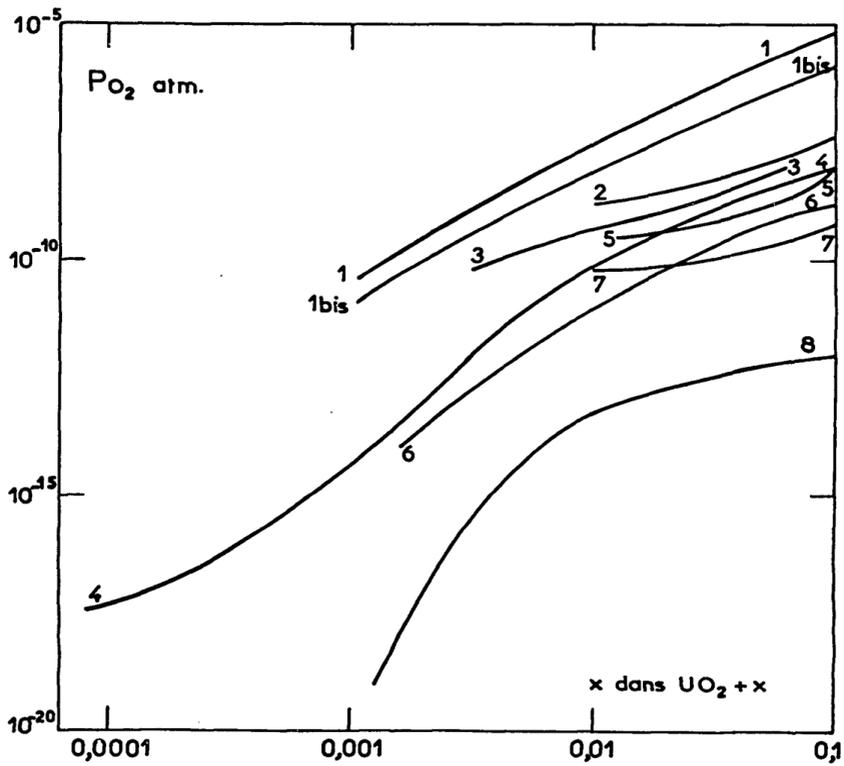


FIG: 2



- COURBES: 1 Aukrust Førlund et Hagemark 1400 °C
 1bis Hagemark 1200 °C
 2 Aronson et Belle 1077 °C
 3 Aukrust Førlund et Hagemark 1100 °C
 4 Markin et Bones 1000 °C
 5 Aronson et Belle 977 °C
 6 Gerdanian et Dodé 903 °C
 7 Aronson et Belle 877 °C
 8 Markin et Bones 700 °C

— VARIATION DE P_{O_2} EN FONCTION DU RAPPORT $\frac{O}{U}$ (2,00 à 2,10)—

FIG. 3

VARIATION DE $\log P_{O_2}$ EN FONCTION DU RAPPORT $\frac{O}{U}$ (2,00 à 2,03)

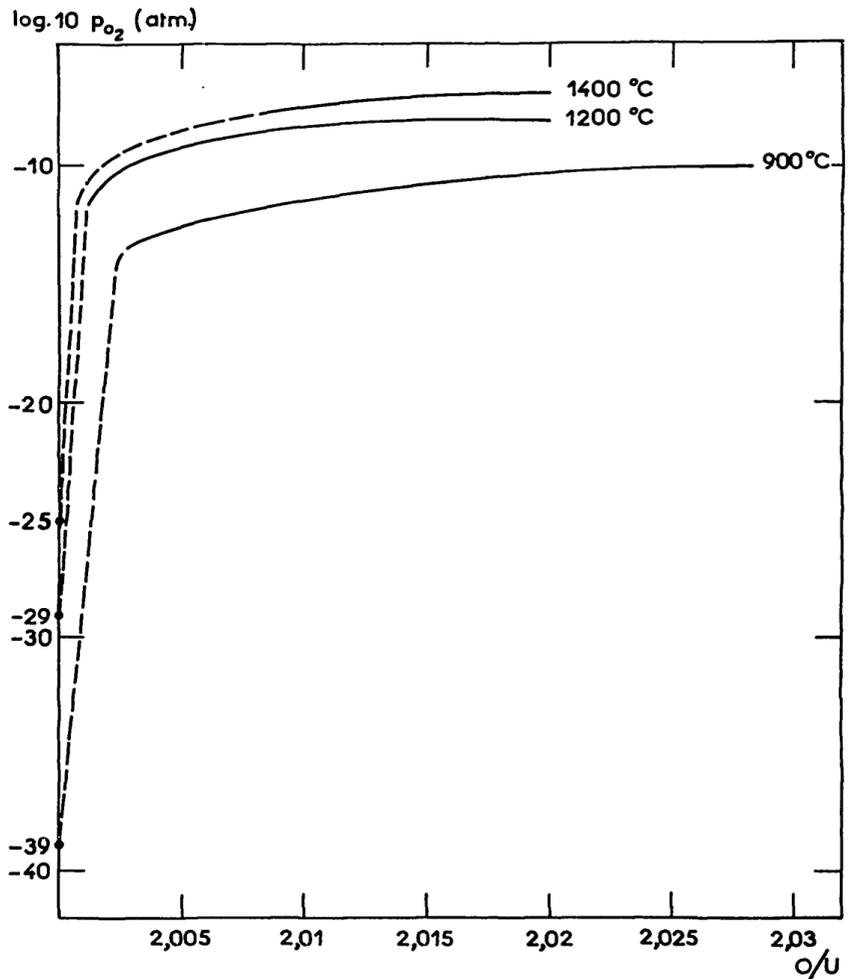


FIG. 4

CONTROLE PAR THERMOGRAVIMETRIE
 CIRCUIT DES GAZ

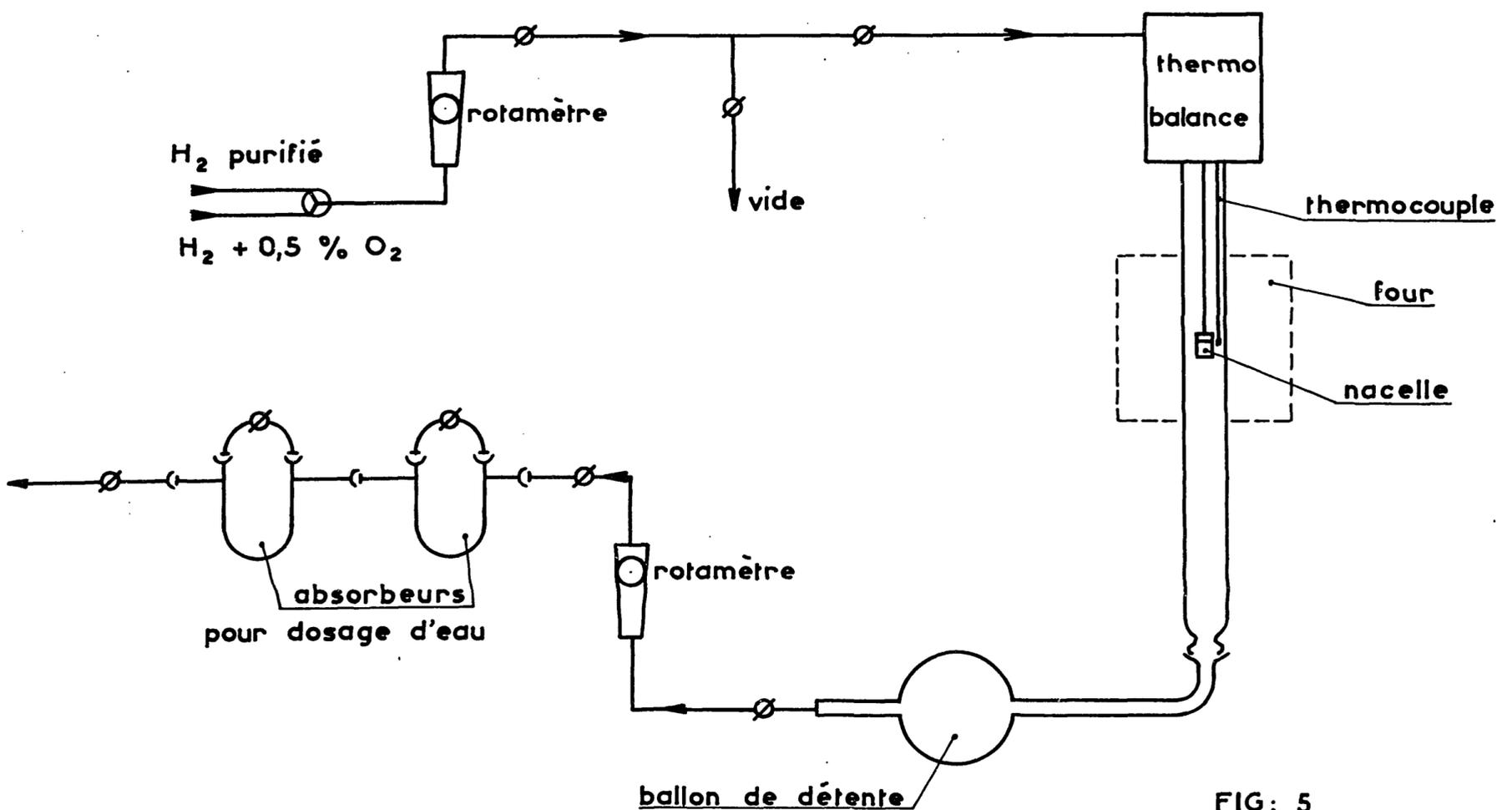


FIG: 5

COURBES THERMO GRAVIMETRIQUES

Variation du poids de l'UO₂ en fonction du temps et de la température lors du chauffage et du refroidissement sous H₂ + 0,5% O₂

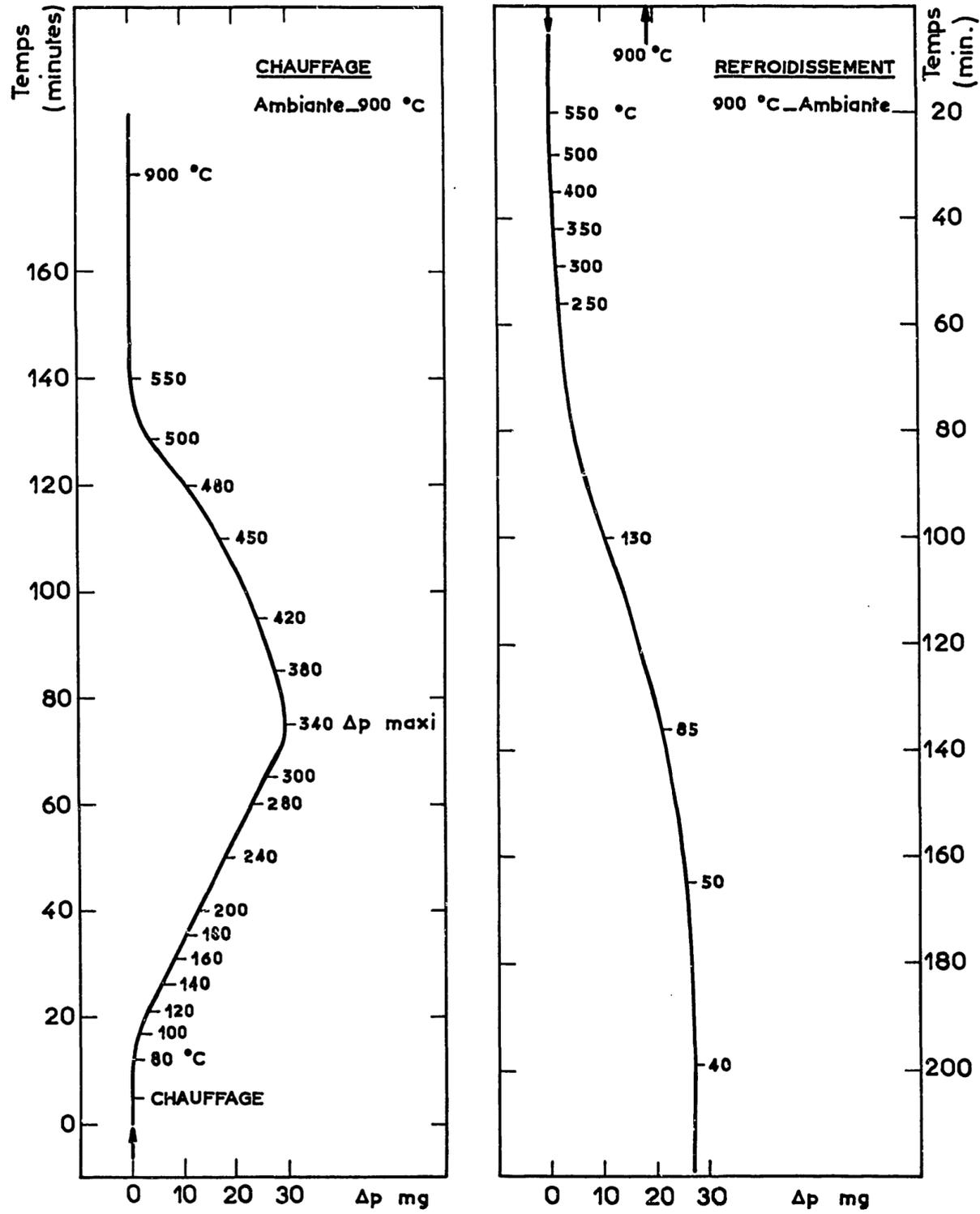


FIG: 6

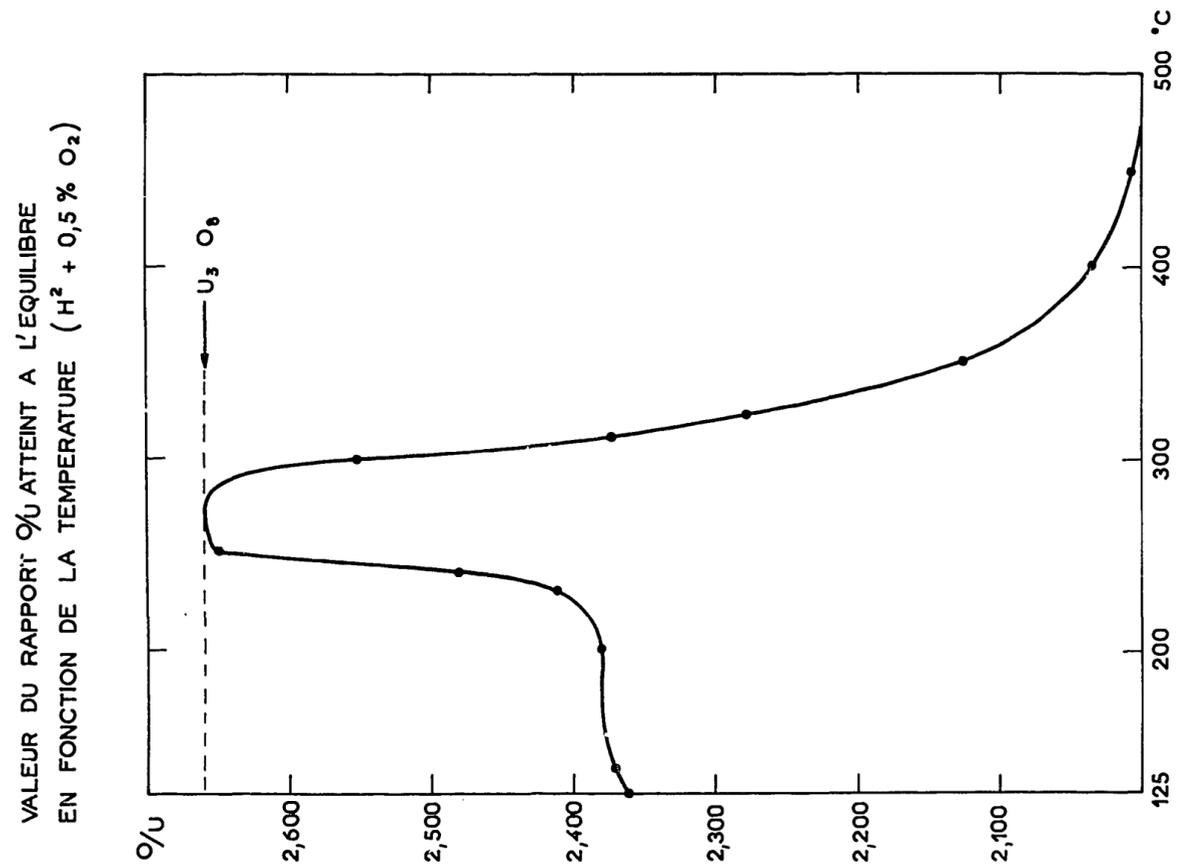


FIG: 8

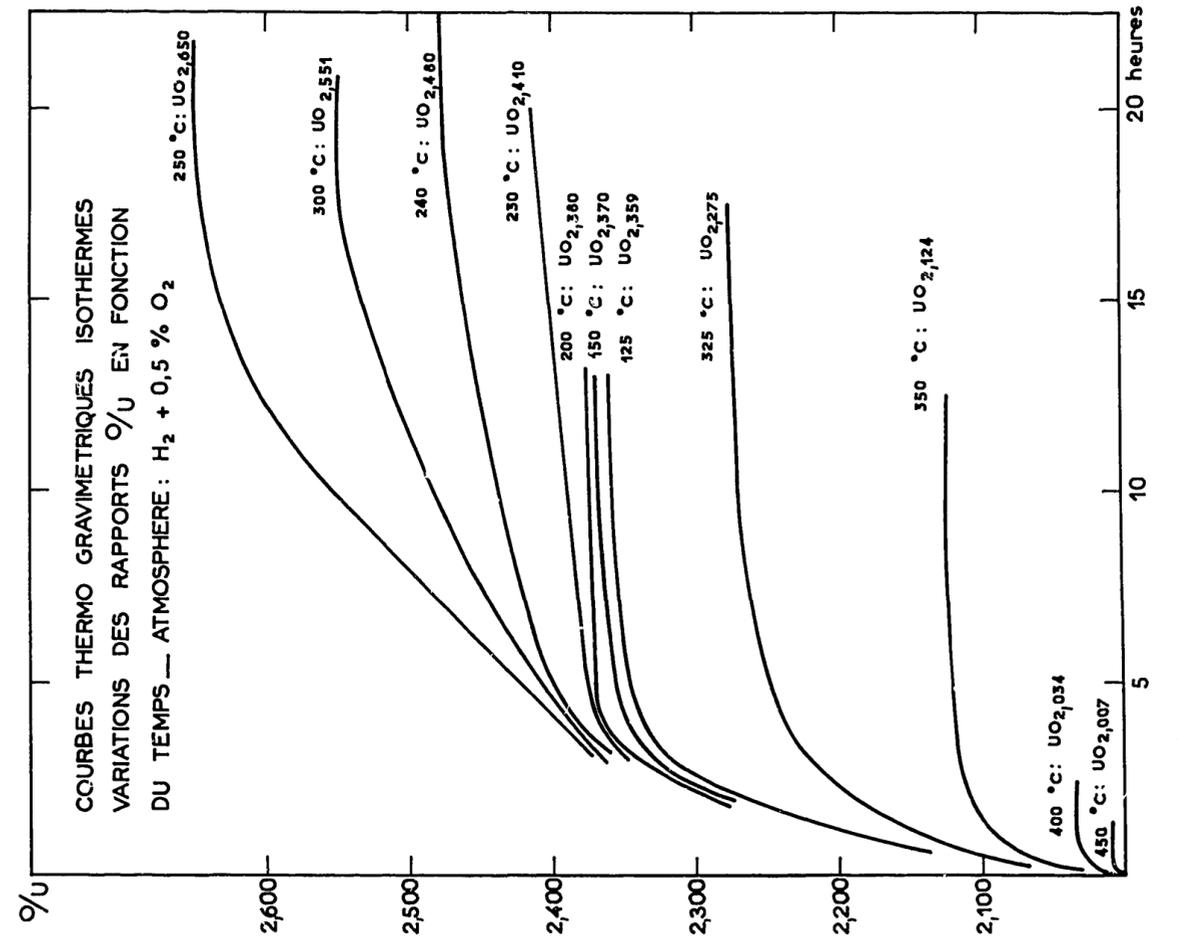


FIG: 7

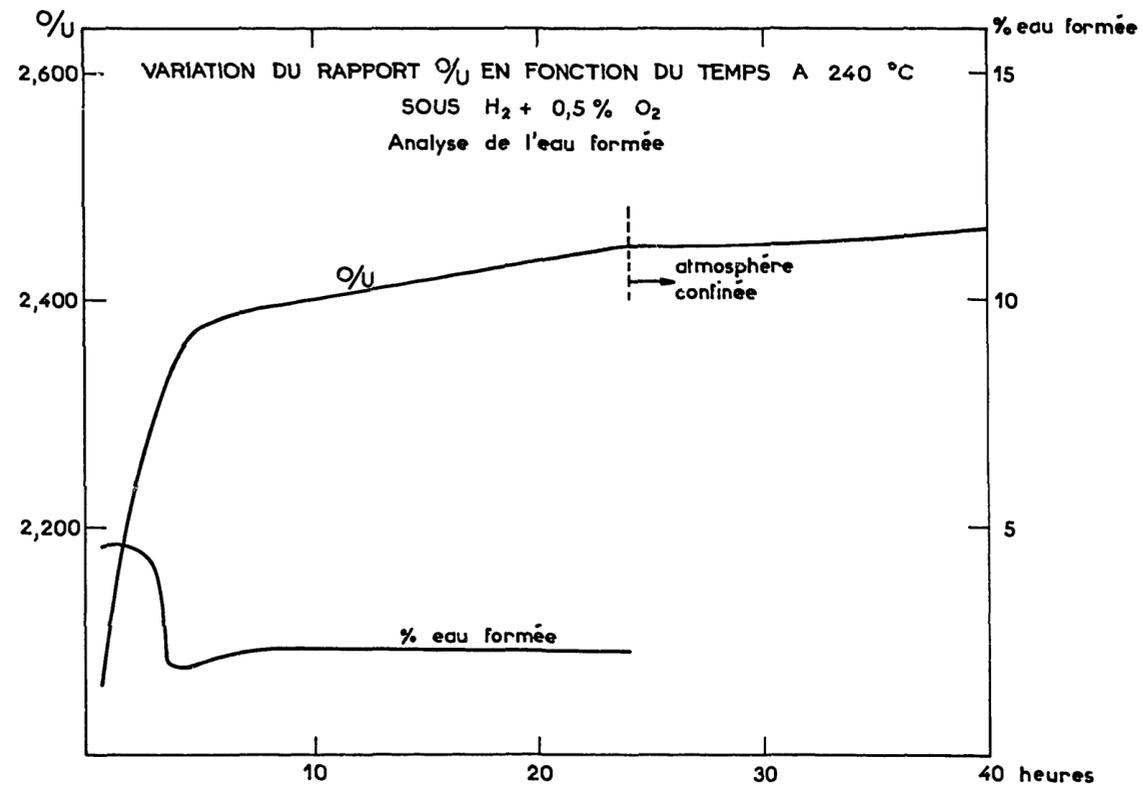


FIG: 9

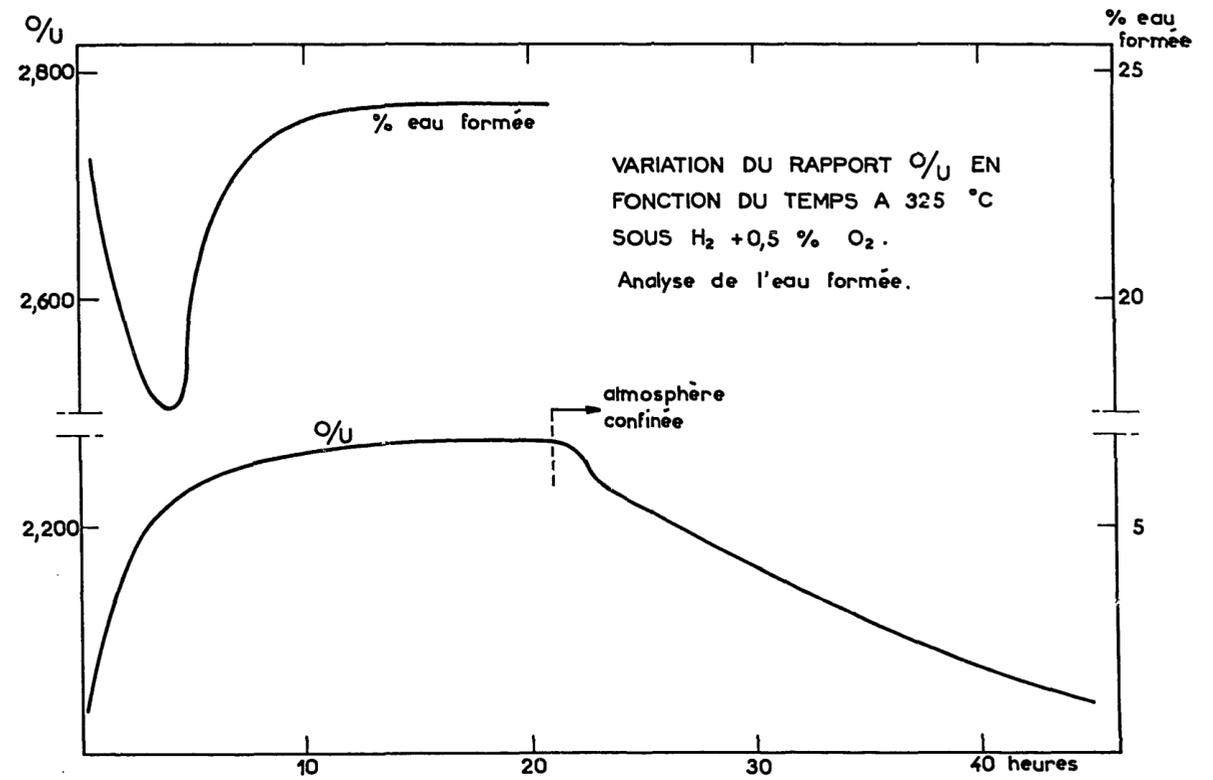


FIG: 11

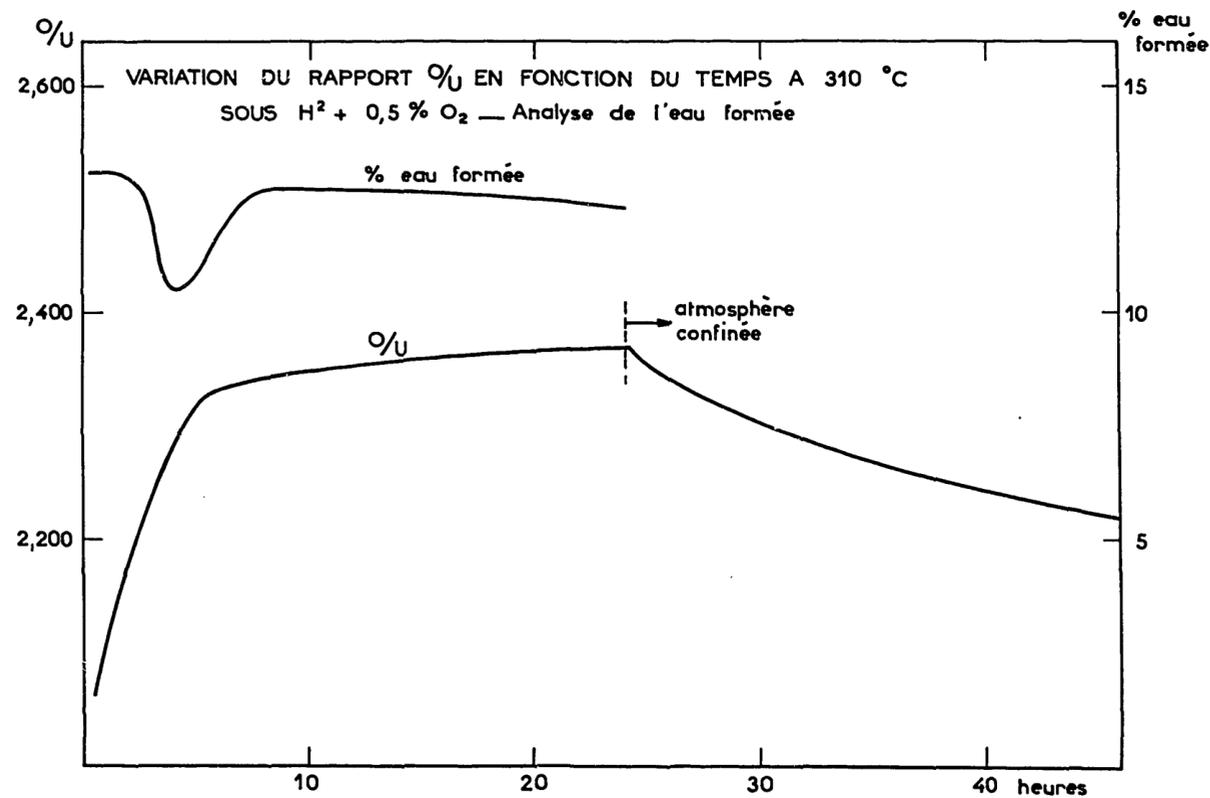
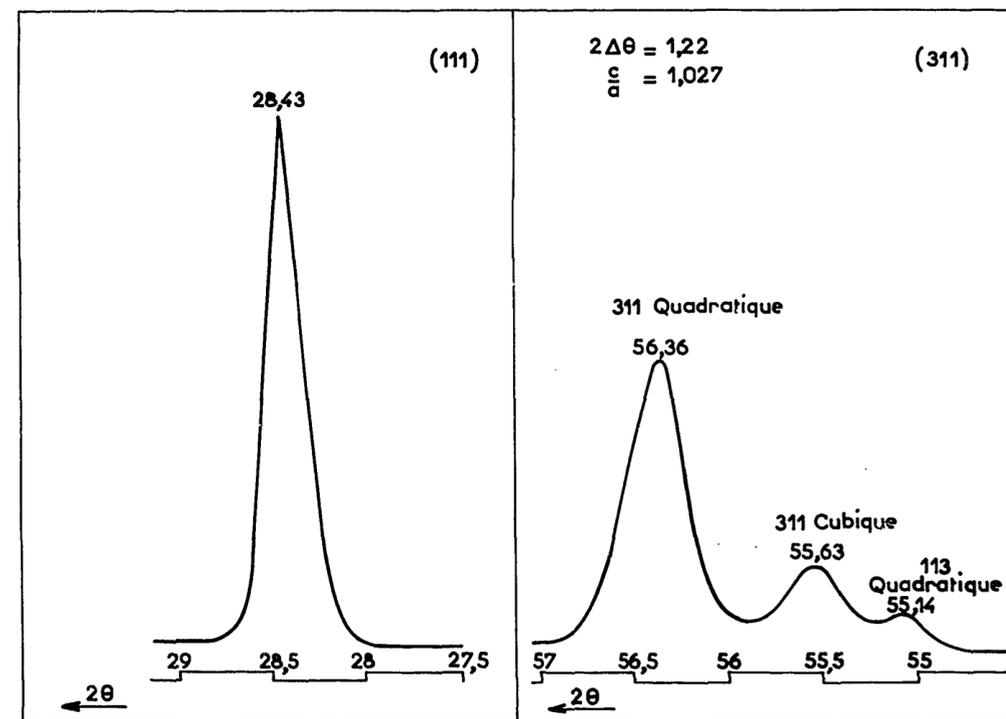
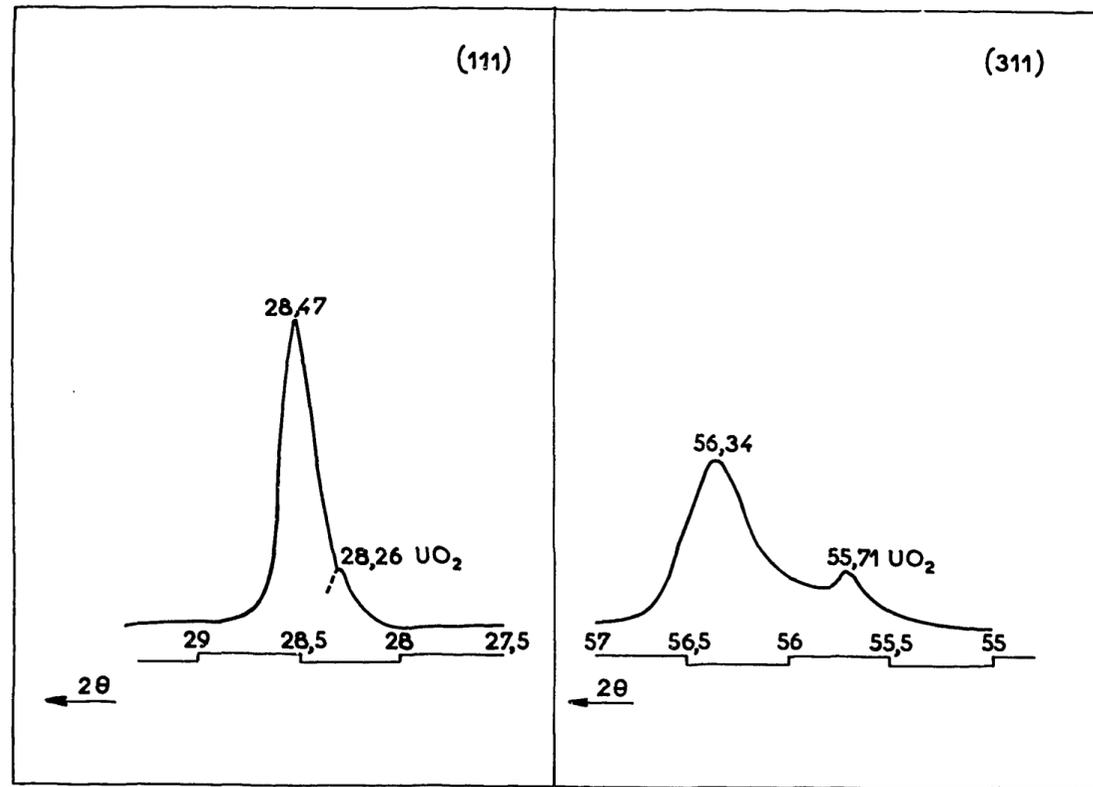


FIG: 10



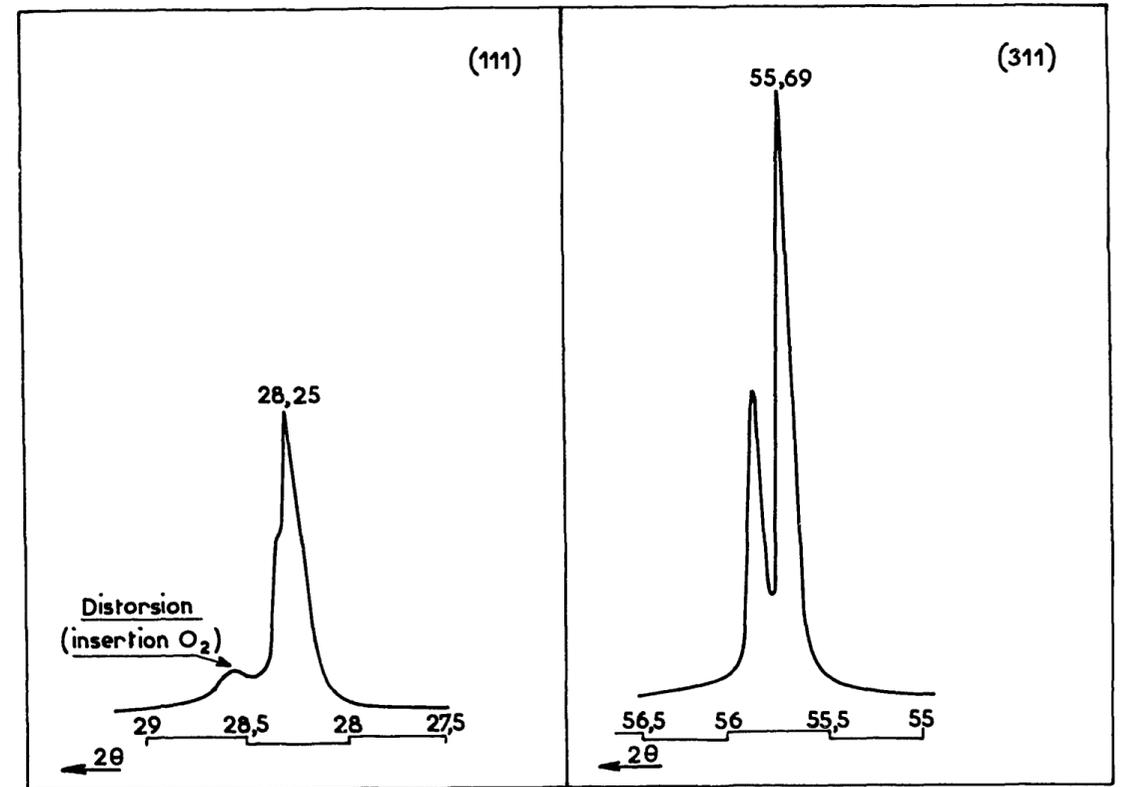
SPECTRE RAYONS X GAZ $H_2 + 0,1\% O_2$
vitesse 5 cm/s
refroidissement 6 heures

FIG: 12



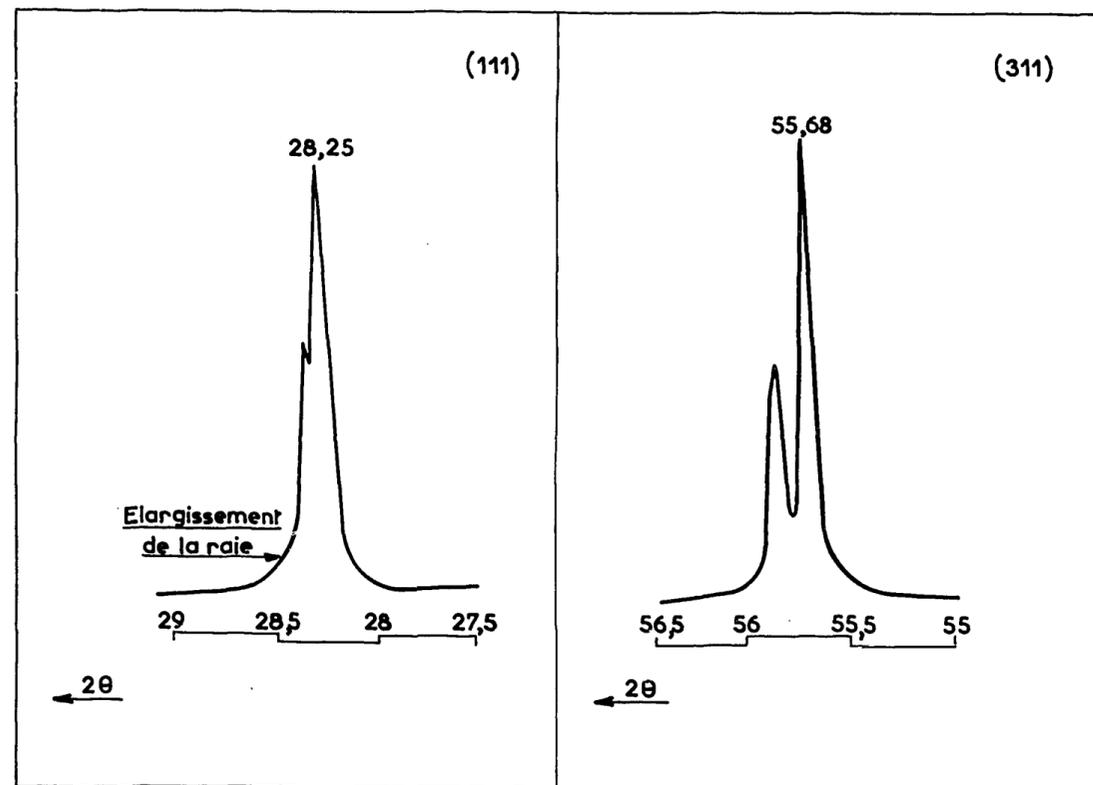
SPECTRE RAYONS X GAZ $H_2 + 0,01\% O_2$
vitesse 5 cm/s
refroidissement 6 heures

FIG. 13



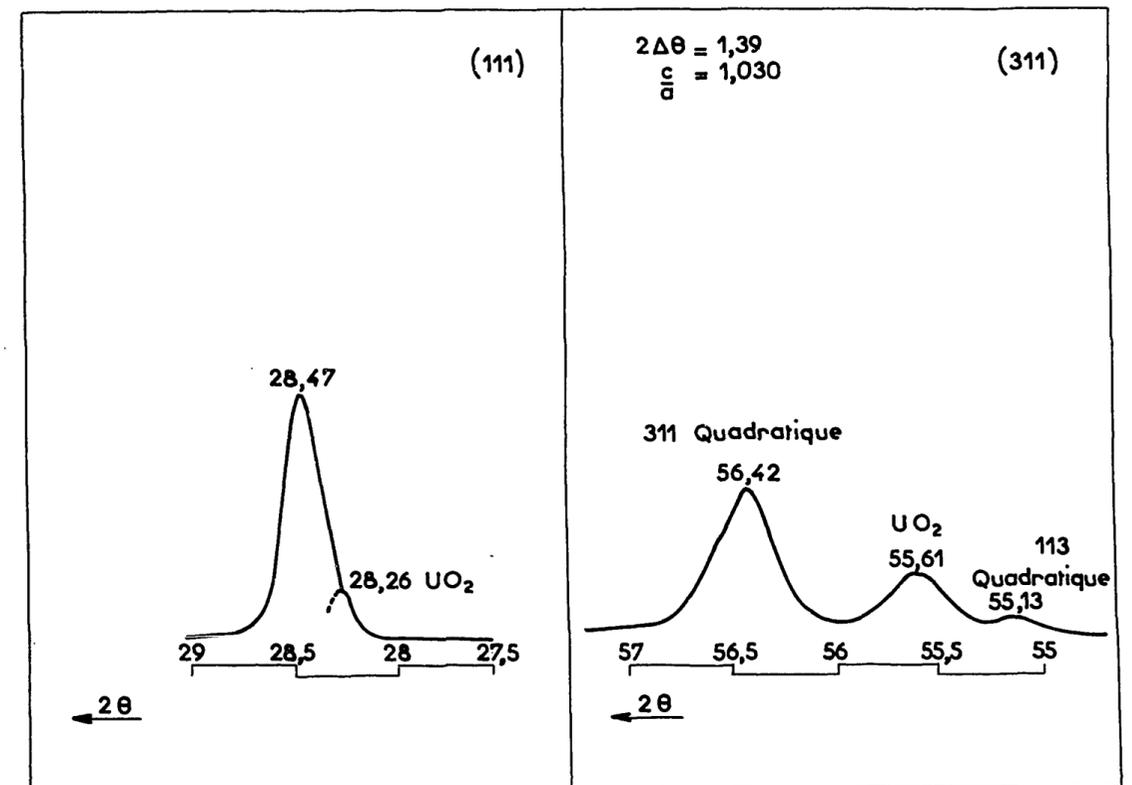
SPECTRE RAYONS X GAZ $H_2 + 0,01\% O_2$
vitesse 1,6 cm/s
refroidissement 6 heures

FIG. 15



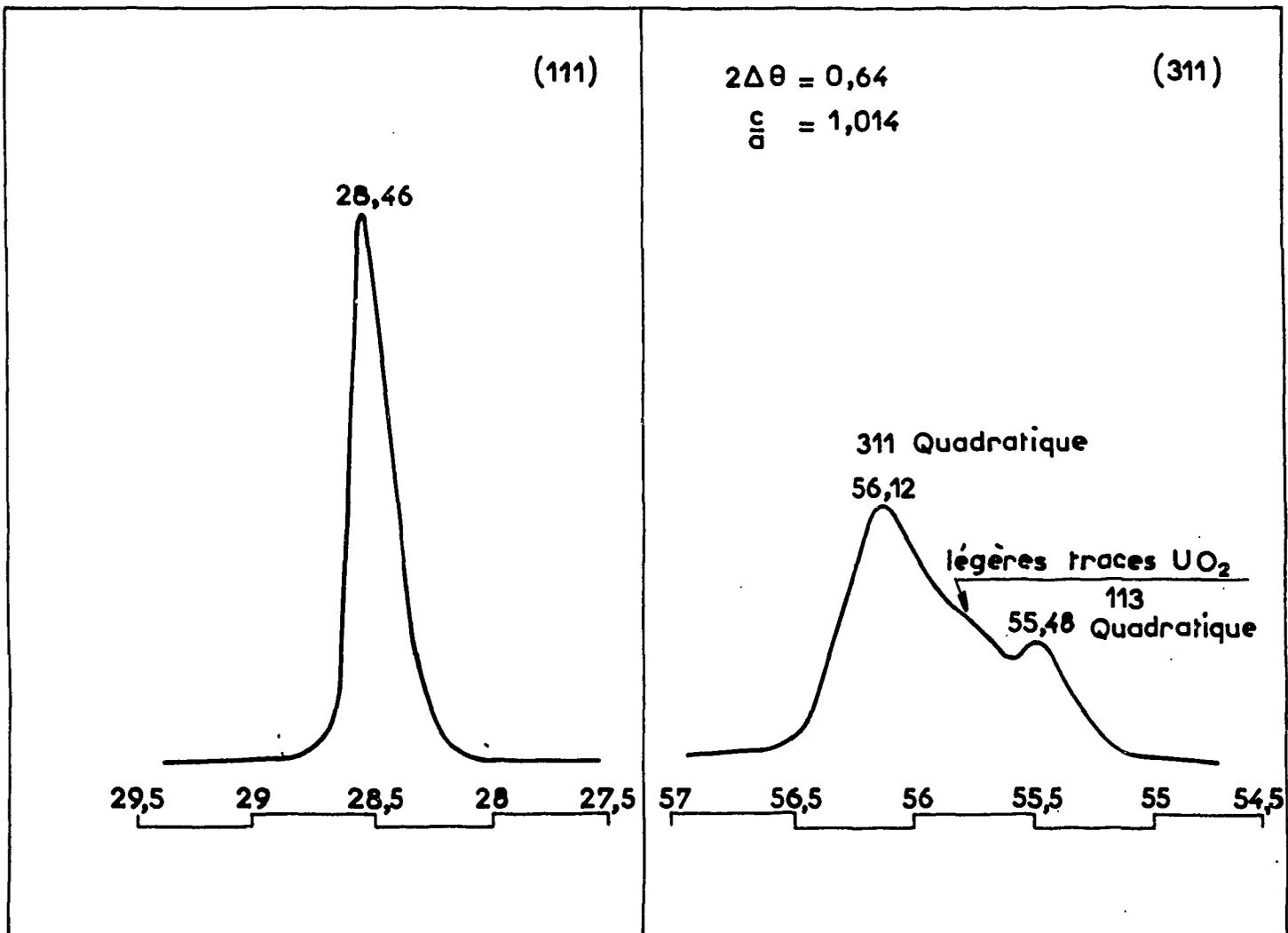
SPECTRE RAYONS X GAZ $H_2 + 0,001\% O_2$
vitesse 5 cm/s
refroidissement 6 heures

FIG. 14



SPECTRE RAYONS X GAZ $H_2 + 0,1\% O_2$
vitesse 5 cm/s
refroidissement 24 heures

FIG. 16



SPECTRE RAYONS X GAZ $H_2 + 0,01\% O_2$
 vitesse 5 cm/s
 refroidissement 24 heures

FIG. 17