

PREMIER MINISTRE
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

**PREPARATION A L'ETAT SOLIDE DE MONONITRURE
D'URANIUM MASSIF A PARTIR DE POUDRES D'URANIUM
ET DE NITRURES SUPERIEURS D'URANIUM**

par

Jacques MOLINARI

Rapport CEA N° 2103

**CENTRE D'ÉTUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY
SERVICE DE DOCUMENTATION
Boîte postale n° 2 - Gif-sur-Yvette (S.-et-O.)**

CEA 2103 - MOLINARI Jacques

PREPARATION A L'ETAT SOLIDE DE MONONITRURE D'URANIUM MASSIF
A PARTIR DE POUDRES D'URANIUM ET DE NITRURES SUPERIEURS
D'URANIUM (1962)

Sommaire. - Après une étude préalable du mécanisme et des conditions optimales de nitruration de l'uranium, on a montré qu'il est possible de préparer par frittage sous charge (250 kg/cm², 1000 °C sous vide) d'un mélange de poudres d'uranium et de nitrures supérieurs d'uranium, un produit qui a été identifié par diffraction de rayons X. On peut ainsi obtenir à volonté, soit le monocarbure UN, soit un cermet U_α-UN dans le cas de compositions sous-stoechiométriques.

Au contraire du monocarbure d'uranium préparé dans des conditions analogues, les produits obtenus ici, soumis à un traitement thermique, n'évoluent pas facilement vers un état d'équilibre physico-chimique caractérisé par l'existence de joints de grains rectilignes. On attribue ce phénomène à l'insolubilité de l'impureté UO₂ dans UN.

La densité, la dureté, la conductibilité thermique de ces produits se révèlent supérieures à celles des nitrures d'uranium ou des cermets U-UN obtenus par les autres méthodes.

CEA 2103 - MOLINARI Jacques

SOLID STATE PROCESSING OF MASSIVE URANIUM MONONITRIDE, USING
URANIUM AND URANIUM HIGHER NITRIDE POWDERS AS STARTING
MATERIALS (1962).

Summary. - The mechanism and the optimum conditions for preparing uranium mononitride have been studied. The results have been used for hot pressing (250 kg/cm², 1000 °C, under vacuum) a mixture of powders of uranium and uranium higher nitrides. The products obtained have been identified by X-ray measurements and may be - at will and depending upon the stoichiometry - either UN, or a cermet α U - UN.

As revealed by the curved shape of grain boundaries, the sinters obtained here do not easily evolve towards physico-chemical equilibrium when submitted to heat treatment. This behaviour is quite different from the one observed with uranium monocarbide prepared by a similar method. This fact may be ascribed to the insolubility in the matrix UN of particles of UO₂ being present as impurities.

The density, hardness and thermal conductivity of these products are higher than those measured on uranium nitride or cermets U-UN obtained by other methods.

THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir le titre de docteur 3ème Cycle

Spécialité : Métallurgie spéciale

par Jacques MOLINARI

Thèse : PREPARATION A L'ETAT SOLIDE DE MONONITRURE
D'URANIUM MASSIF A PARTIR DE POUDRES D'URANIUM
ET DE NITRURES SUPERIEURS D'URANIUM

Soutenue le 16 Décembre 1960 devant la Commission d'Examen

MM. CHAUDRON)	Président
LACOMBE)	Examineurs
RINCK)	

Le présent travail a été accompli dans les Laboratoires du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, grâce à une bourse du Commissariat à l'Energie atomique

INTRODUCTION

Le comportement de l'uranium et des alliages d'uranium utilisés jusqu'ici comme matériaux fissiles en limite la température et la durée d'utilisation.

La production économique d'énergie nucléaire impose l'étude d'autres matériaux susceptibles d'être employés à plus haute température et de supporter sans dommage rédhibitoire un taux de fission plus élevé.

Parmi ces produits figurent l'oxyde d'uranium, déjà largement utilisé, et les carbures d'uranium, dont l'élaboration est maintenant bien au point.

Le mononitruure d'uranium, qui présente des propriétés analogues à celles du monocarbure, paraît également devoir constituer un matériau de choix. Cependant, sa préparation, encore peu étudiée, recourait jusqu'ici à des procédés de frittage à haute température qui, autant pour les difficultés techniques qu'ils présentent que pour le coût élevé de leur mise en oeuvre, rendent particulièrement souhaitables la recherche et la réalisation d'un procédé d'obtention à basse température.

Le succès remporté dans l'élaboration à basse température de carbure d'uranium par frittage sous charge d'un mélange de poudres d'uranium et de graphite [1], nous a conduits à envisager l'extension de ce procédé à la préparation du mononitruure d'uranium.

Nous avons cherché à obtenir le mononitruure par réaction à l'état solide, au cours du frittage, d'un mélange de poudres d'uranium et de nitrures supérieurs. De ce fait, nous avons procédé en distinguant les points suivants :

- préparation et contrôle de divers nitrures supérieurs ;
- essais de frittage ;
- étude des produits obtenus.

Nous avons conservé ce plan dans la présentation de notre travail.

Nous prions Monsieur R. CAILLAT, Chef de Service au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, qui nous a fait l'honneur de nous accepter dans ses laboratoires, de trouver ici l'expression de notre profonde gratitude.

A Monsieur A. ACCARY, qui nous a proposé le sujet de cette étude et n'a cessé de nous guider au cours de sa progression, nous exprimons notre vive reconnaissance pour la direction attentive qu'il a donnée à nos travaux et la part essentielle qu'il y a prise.

Que tous nos camarades, et tout particulièrement Messieurs R. LUCAS, J. MAILLET et J. TROUVE, qui ont contribué à créer dans le laboratoire une atmosphère de collaboration amicale et fructueuse soient remerciés pour l'aide bienveillante qu'ils nous ont apportée.

1. PREPARATION ET CONTROLE DE DIVERS NITRURES SUPERIEURS

Après avoir rappelé succinctement les propriétés et les modes d'obtention des nitrures d'uranium, nous décrivons, dans ce premier chapitre, l'appareil que nous avons réalisé pour observer l'évolution de la nitruration de la poudre obtenue par calciothermie du bioxyde d'uranium.

Nous examinons, ensuite, à travers les résultats obtenus, le mécanisme de nitruration et ses incidences sur la préparation d'un produit destiné aux opérations de frittage.

1.1. RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

1.1.1. Le système uranium-azote.

Le diagramme d'équilibre se partage en trois régions constituées successivement par deux domaines à deux phases, U-UN et UN-U₂N₃, et un domaine de solution solide, U₂N₃-UN₂.

La composition UN₂ ne peut, en fait, être atteinte qu'en dehors des conditions d'équilibre et sous des pressions élevées d'azote [2].

D'autre part, la solution solide UN_x avec $x \gg 1,5$ se décompose à température peu élevée, et le composé défini U₂N₃ est lui aussi instable à partir de 1200 °C [2].

Le mononitride UN est par contre très stable et atteint sans décomposition son point de fusion situé vers 2500 °C [3] [4].

1.1.2. Préparation des nitrures.

La nitruration conduit directement à la solution solide U₂N₃-UN₂.

Par réduction du produit brut de réaction, on peut obtenir le sesquinitride stoechiométrique U₂N₃ [5].

Un chauffage sous vide à une température de l'ordre de 1200 °C en provoque une décomposition plus poussée et donne naissance au mononitride [2].

Le produit ainsi obtenu peut être repris pour donner, par frittage direct à plus de 2000 °C, le mononitride massif [6].

1.2. APPAREIL D'ETUDE

1.2.1. Principe et réalisation de l'appareil.

Nous avons réalisé un appareil simple permettant de mesurer en continu, par variation de pression, la vitesse d'absorption de l'azote par l'uranium. Cet appareil se compose d'une chambre de réaction chauffée au moyen d'un four à résistance. La chambre reste en communication avec un ballon constituant une réserve de gaz, ceci afin d'accroître le volume utile de l'enceinte.

L'évolution de la réaction est mesurée au moyen d'un manomètre différentiel relié à la première enceinte et à une enceinte témoin à pression constante, les deux parties de l'appareil étant mises en communication lors de l'admission d'azote, au début de la réaction (fig. 1.2.1.).

Pour éviter toute pollution par un gaz autre que l'azote, nous avons particulièrement soigné l'étanchéité de l'enceinte et l'avons reliée à un groupe de pompage constitué par une pompe primaire à deux étages et une pompe à diffusion de mercure munie d'un piège à azote liquide, cet ensemble permettant d'évacuer l'appareil sous vide de 10^{-6} mm de Hg avant son remplissage à l'aide d'azote purifié.

Le manomètre différentiel est garni de phtalate de butyle, liquide choisi pour sa faible densité (1,046), et sa très basse tension de vapeur (inférieure à 10^{-6} mm de mercure) [7].

Le four à résistance permet d'atteindre et de maintenir la température à 1200 °C à 10 ° près.

Pour que les lectures du manomètre ne soient pas entachées d'erreur, il est nécessaire que la température du gaz, en chaque point de l'appareil, reste constante au cours de la mesure. Il faut donc éviter que la chaleur rayonnée par le four ne perturbe l'équilibre thermique et ne crée des fluctuations de température dans l'appareillage. Aussi un système

d'écrans sépare le four du reste de la verrerie et l'ensemble de l'appareil est disposé dans une sorbonne l'abritant des courants de convection. Enfin, nous avons réduit le volume chauffé en disposant à la sortie du tube laboratoire un cylindre massif de silice qui constitue, par ailleurs, un excellent écran thermique.

1.2.2. Purification de l'azote.

La purification de l'azote commercial s'effectue selon le processus suivant :

le gaz traverse successivement :

- une colonne de perchlorate de magnésium ;
- un four à Cu_2O chauffé à $800\text{ }^\circ\text{C}$
- trois colonnes contenant respectivement : chaux sodée, perchlorate de magnésium, anhydride phosphorique.

A l'extrémité du circuit, et pour parachever la purification, nous avons disposé un four à nitrure d'uranium, chauffé à $800\text{ }^\circ\text{C}$, dont l'efficacité a été soulignée par A.S. NEWTON [8]. Il garantit une purification complète, même en cas d'importante fluctuation de débit (fig. 1.2.2.).

1.2.3. Technique expérimentale.

Dans une première série d'expériences, nous nous sommes proposés d'étalonner l'appareil, c'est-à-dire connaître, pour chaque température de traitement, le volume utile de l'enceinte, de manière à pouvoir déduire, à partir des mesures de variation de pression, le volume de gaz consommé.

Nous avons procédé de la façon suivante :

- l'azote préalablement purifié, est introduit rapidement sous une pression initiale p dans l'enceinte laboratoire portée d'abord à la

température choisie pour la nitruration. L'enceinte est alors isolée et l'absorption se lit de façon continue sur le manomètre. Après un traitement à température constante, la lecture du manomètre différentiel nous donne le moyen de connaître la nouvelle pression p' .

La pesée de l'échantillon après nitruration donne, par différence avec le poids initial, la quantité d'azote fixée.

Cette méthode permet de connaître le volume utile de l'enceinte et, par conséquent, de faire correspondre à chaque lecture manométrique la quantité de gaz absorbée et d'interpréter ainsi la courbe de nitruration (voir fig. 1.4.3.1. et 1.4.4.). En effet, en appelant n le nombre de moles d'azote présentes dans l'appareil avant l'expérience, et n' le nombre de moles restant à la fin de l'expérience, nous avons la relation

$$\frac{p'}{p} = \frac{n'}{n}$$

D'autre part, si nous appelons m l'accroissement de poids de l'échantillon de poudre, nous pouvons écrire :

$$m = (n' - n) 28$$

en exprimant m en grammes et n et n' en moles, dans les conditions normales de température et de pression.

En fait, le caractère exothermique de la réaction perturbe, en début de nitruration, le régime d'équilibre thermique et compromet la précision de la mesure. Pour cette raison, nous avons préféré déterminer chaque fois, par gain de poids, la composition des nitrures obtenus, l'étalonnage de l'appareil étant effectué, à chaque température de traitement, en reproduisant dans des conditions opératoires identiques, deux nitrurations de durée différente.

Cependant, pour suivre en continu la cinétique d'absorption de l'azote par l'uranium, la variation de pression était la seule mesure dont nous disposions. Nous l'avons utilisée en opérant selon une technique légèrement différente se prêtant mieux à l'étude cinétique.

Dans cette seconde technique, l'azote est introduit rapidement dans l'enceinte laboratoire portée préalablement à la température choisie pour la nitruration. L'enceinte est alors isolée et l'absorption se lit de façon continue sur le manomètre ; la courbe de nitruration est aisément tracée (voir fig. 1.4.3.1. et 1.4.4.).

1.3. CARACTERISTIQUES DE LA POUDRE D'URANIUM

1.3.1. Mode d'obtention de la poudre.

La poudre d'uranium est préparée industriellement par calciothermie du bioxyde UO_2 [1].

Elle se présente sous la forme de particules sphériques de diamètre inférieur à une cinquantaine de microns.

1.3.2. Pureté de la poudre.

L'analyse spectrographique de la poudre a révélé les impuretés suivantes exprimées dans le tableau ci-dessous en p.p.m. (10^{-6}).

B	: très faibles traces	Mn	: 10 à 20
Cr	: 10 à 20	Ni	: 10 à 20
Cu	: 10 à 20	Si	: 100 à 200
Fe	: 40 à 60	Al	: 50

D'autre part, en admettant que tous les gaz extraits de la poudre par fusion sous vide y existent à l'état combiné, on peut exprimer les résultats des analyses de gaz sous la forme suivante :

UN	:	< 0,5 pour cent
UO ₂	:	0,5 à 1,5 pour cent
UH ₃	:	1 à 6 pour cent

Les variations de teneur en UH₃, malgré leur importance, affectent peu la composition du produit, puisque ce composé est dissocié et l'hydrogène éliminé avant nitruration (voir 1.4.1.).

1.3.3. Granulométrie.

Les mesures de granulométrie ont été effectuées au moyen d'un appareil élutriateur centrifugateur BAHCO qui sépare, sous l'action de la force centrifuge, la poudre brute en plusieurs fractions. Ce classement s'opère par éliminations successives de billes de diamètre croissant.

Chaque fraction contient alors des particules de diamètre compris entre deux valeurs limites. Pour le vérifier, chaque fraction a fait l'objet d'une étude micrographique. Des mesures granulométriques directes ont été réalisées à partir de micrographies de poudre obtenues sous divers grossissements (x 250, x 500, x 1000) (fig. 1.3.3.1. et 1.3.3.2.).

Quelques résultats ont été représentés graphiquement sur la figure 1.3.3.3.

Les histogrammes établis témoignent du bon fonctionnement de l'appareil ; toutefois, son pouvoir discriminatoire, proportionnel à l'inverse de la racine carrée de la densité du produit, est faible, aussi les fractions sont elles peu différenciées, bien que chaque répartition statistique soit remarquablement groupée : les limites dimensionnelles des quartiles inférieurs et supérieurs diffèrent, en effet, de la médiane d'un demi-micron au plus.

La figure 1.3.3.4. représente la granulométrie complète du lot de poudre utilisé dans la première partie de notre étude. Ce résultat nous a permis de constater d'importantes variations de granulométrie d'une fabrication à l'autre ; elles apparaissent dans le tableau suivant :

Ø micron	<1	1 à 2	2 à 3	3 à 4	4 à 5,5	5,5 à 7	7 à 9	9 à 11,5	>11,5
Fabrication n° 1	1,3	6,8	6,8	10,1	14,6	20,1	9,4	4,6	26,3
Fabrication n° 2	1,7	1,5	2,2	2,0	3,6	9,2	7,3	4,3	68,2

La première ligne du tableau est relative au lot de poudre utilisé pour les études de cinétique, la deuxième ligne à un autre lot. Ces résultats sont exprimés en pourcentage pondéral.

1.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX

1.4.1. Domaine d'étude.

Après un premier groupe d'expériences effectuées à basse température, entre 300 et 400 °C, nous avons nitruré deux autres séries d'échantillons, l'une à 800-850 °C, l'autre à 600-650 °C, correspondant, l'une à une nitruration en phase γ , l'autre en haut de la phase α de l'uranium.

Dans chaque cas, l'échantillon constitué par 1 à 2 g de poudre contenus dans une nacelle de silice ou d'alumine, a été soigneusement dégazé à 250-350 °C, température de décomposition de l'hydruure contenu dans l'uranium. Il était ensuite porté sous vide, à la température choisie

pour la nitruration. La pression d'azote était légèrement inférieure à la pression atmosphérique - 650 mm de mercure - dans la quasi-totalité des cas.

1.4.2. Nitruration aux températures inférieures à 400 °C.

Aux températures inférieures à 400 °C, des durées de traitement variables n'ont fait apparaître que des gains de poids faibles correspondant à un rapport atomique N/U inférieur à 1. Ces échantillons incomplètement nitrurés se sont révélés pyrophoriques.

Un examen de diagramme DEBYE SCHERRER donne l'état de nitruration ; ainsi, un diagramme de poudre d'uranium traitée 21 heures à 350 °C met en évidence la présence d'uranium, de mononitruure et de sesquinitruure.

L'existence de ces trois phases est corroborée par l'examen micrographique.

Pour cet examen, le produit est préalablement enrobé à froid dans l'araldite. On obtient assez aisément, par polissage à l'aide de poudre de diamant, des surfaces convenant à l'observation micrographique. On vérifie alors que la nitruration est incomplète ; le coeur des billes d'uranium est cerné d'une mince couche continue au-delà de laquelle se détachent les masses fragmentées du produit de la réaction (fig. 1.4.2.). La fissuration de la zone périphérique déjà décrite par Y. ADDA [9] s'accompagne quelquefois d'une desquamation locale.

La corrélation entre cet aspect micrographique et les résultats de l'examen radiocristallographique conduit à penser que la couche intermédiaire signalée plus haut et la couche corticale sont constituées de nitrures différents, le premier étant vraisemblablement le mononitruure déjà identifié par MALLET et GERDS [10], et le second, du sesquinitruure.

1.4.3. Nitruration à 800-850 °C.

A température plus élevée, au contraire; la réaction est rapide. Au bout de deux heures, on ne décèle plus d'absorption d'azote. La réaction peut être considérée comme achevée (fig. 1.4.3.1.).

Les résultats obtenus sont les suivants (durée de traitement : deux heures) :

	800 °	850 °
N/U atomique	1,613 1,616 1,618 1,622	1,580

Les diagrammes de poudre enregistrés au diffractomètre présentent exclusivement les réflexions du sesquinitrure (fig. 1.4.3.2.).

La structure de ce nitrure est cubique centrée ; le réseau est du type fluorine avec distorsion, les lacunes en azote étant réparties régulièrement.

L'augmentation de la teneur en azote diminue la distorsion et se traduit par une disparition progressive des raies de faible intensité dans la structure U_2N_3 et le passage à la structure cubique faces centrées du dinitrure [11].

Les variations de paramètre décelées sur les diagrammes de rayons X confirment les mesures pondérales en vérifiant la loi de VEGARD appliquée entre les bornes $UN_{1,5}$ avec $a_0 = 10,678 \pm 0,005$ et $UN_{1,75}$ avec $a_0 = 10,580 \pm 0,005$ Å [11].

L'observation micrographique permet, d'autre part, de s'assurer de l'achèvement de la transformation. La majorité des billes présente une fissuration qui se manifeste avec d'autant plus d'ampleur que le diamètre des billes est grand. Certaines, même, paraissent s'être désagrégées au cours de la réaction. Dans tous les cas, le produit de la réaction est homogène.

1.4.4. Nitruration à 600-650 °C.

Cette série d'expériences donne des résultats assez proches des résultats précédents ; toutefois, d'un essai à l'autre, la dispersion des valeurs est plus importante.

N/U atomique	600 à 650 °		Durée du traitement : 4 heures
	1,634		
	1,659		
	1,627		
	1,661		
	1,643		

Les courbes de cinétique, elles aussi, révèlent des écarts notables (fig. 1.4.4.). L'absorption d'azote est moins rapide et il est nécessaire de poursuivre le traitement pendant quatre heures pour voir pratiquement cesser l'absorption.

Aux rayons X, une légère diminution du paramètre confirme l'enrichissement en azote du produit. Les réflexions du sesquinitrure apparaissent seules sur le diagramme. Cette technique ne permet pas de déceler les autres phases à l'état de traces comme c'est le cas ici : en effet, nous avons observé au microscope la présence de billes de gros diamètre, 40 à 50 μ incomplètement transformées.

1.5. CONCLUSIONS

1.5.1. Evolution de la cinétique de nitruration.

Nous avons cherché à analyser les courbes de cinétique pour savoir si elles s'accordaient avec les théories d'interaction gaz-solide communément admises.

Nos courbes sont dans tous les cas régulières et présentent dans chaque série d'expériences des allures analogues. Elles peuvent être mises sous la forme :

$$y = y_0 + At^m$$

La valeur des constantes y_0 , A et m est établie graphiquement par la méthode de LUDWICK-RUNNING, ou par la méthode de la dérivée (fig. 1.5.1.) (voir annexe).

Les résultats de ces analyses concordent : les courbes sont d'abord linéaires puis présentent, en fin de tracé, des portions d'allure hyperbolique à asymptote horizontale, c'est-à-dire de la forme :

$$y = y_0 - \frac{A}{t}$$

En aucun cas, on n'obtient d'évolution proportionnelle à la racine carrée du temps, évolution qui serait caractéristique d'un phénomène de diffusion dans la masse du produit.

1.5.2. Mécanisme de la nitruration.

L'étude micrographique et l'allure linéaire des courbes de nitruration, en début de réaction, nous conduisent à penser que la nitruration se produit soit, selon ADDA [9], par pénétration de l'azote à travers les fissures du nitrure formé, soit, selon GERDS [10], par diffusion à travers une couche continue d'épaisseur constante de mononitrure.

Dans cette dernière interprétation, c'est la formation du nitrure supérieur à partir du mononitrure qui provoque la fissuration et la desquamation de la couche réagie, pendant que le mononitrure, décelé aux rayons X, progresse dans l'uranium métallique vers le centre de la particule, comme le montre la micrographie 1.4.2.

1.5.3. Conclusions pratiques.

Cette étude a montré la possibilité de préparer un nitrure supérieur de composition connue, voisine de U_2N_3 , se présentant sous la forme de particules pseudo-sphériques partiellement déchiquetées.

Il paraît nécessaire, pour éviter tout risque d'oxydation ou d'inflammation à l'air, d'obtenir une nitruration complète de la poudre d'uranium.

Un traitement à température élevée est d'autant plus préférable qu'il donne naissance à un nitrure de composition plus proche de U_2N_3 , donc plus stable.

Cette stabilité est souhaitable au cours du premier stade du processus de frittage. En effet, A. ACCARY analyse, dans une récente publication [13], le mécanisme de frittage du monocarbure d'uranium, en distinguant la densification d'une matrice d'uranium métallique de la diffusion qui donne naissance à la nouvelle phase mais s'effectue ultérieurement à température supérieure.

C'est la densification se produisant au-dessous de $700\text{ }^\circ\text{C}$ qui confère au mélange réactionnel sa cohésion.

Pour ces raisons, nous choisirons, pour un produit destiné au frittage, une température de nitruration au moins égale à $800\text{ }^\circ\text{C}$, et nous prolongerons le traitement de façon à nous assurer de l'achèvement de la réaction.

2. FRITTAGE

Nous décrivons, dans ce second chapitre, l'appareillage utilisé pour le frittage et les conditions opératoires adoptées pour nos essais.

2.1. PREPARATION DU MELANGE REACTIONNEL

2.1.1. Nitruration de lots importants de poudre d'uranium.

Un appareillage différent de notre appareil d'étude a été réalisé (fig. 2.1.1.). Il permet de traiter à chaque opération une centaine de grammes de poudre.

Le caractère extrêmement exothermique de la réaction et l'importance de la surface spécifique de la poudre ont provoqué, lors de nitrurations effectuées directement à 850 °C, le frittage naturel de la poudre d'uranium soumise au traitement. Ce violent effet thermique se produisant lors de l'introduction de l'azote, portait probablement la poudre à une température proche de son point de fusion.

Afin d'éviter de tels incidents, et compte tenu de la difficulté de réaliser un contrôle serré de la température au début de la réaction, nous avons, par la suite, introduit l'azote dans l'enceinte au cours de la montée en température, à partir de 500 °C, avant d'effectuer le traitement à 850 °C pendant 15 heures.

2.1.2. Mélange des poudres.

Le mélange intime des poudres d'uranium et de nitrure d'uranium est réalisé dans un mélangeur cubique (fig. 2.1.2.) contenant une dizaine de billes de verre. Le séjour dans le mélangeur n'a jamais été inférieur à une quinzaine d'heures.

2.3. RESULTATS OBTENUS

Les conditions opératoires précisées ci-dessus nous ont permis d'obtenir des pastilles de mononitruure d'uranium ou de cermets uranium-mononitruure d'uranium. Ces pastilles présentent une surface extérieure régulière et une bonne tenue mécanique. Nous en avons étudié plus en détail les propriétés. Cette étude fait l'objet du chapitre suivant.

3. ETUDE DES PRODUITS OBTENUS

Après avoir réalisé avec succès des essais de frittage conduisant à des cermets U-UN, nous avons préparé, par le même procédé, plusieurs pastilles de mononitruure stoechiométrique.

Sur chacun de ces échantillons nous avons successivement mesuré :

- La perte de poids au frittage qui précise le comportement de l'azote au cours de la réaction entre le nitrure supérieur et l'uranium.

- La densité apparente qui nous permet d'apprécier la porosité du produit.

- La dureté qui, après établissement de ce que nous avons appelé "carte de dureté" contrôle l'homogénéité de l'échantillon.

Nous avons examiné ensuite ceux-ci au microscope optique ou électronique et déterminé leur structure aux rayons X.

Certains échantillons ont été soumis à divers traitements thermiques et nous avons étudié les modifications d'ordre morphologique et cristallographique consécutives à ces traitements.

Enfin, nous donnons une valeur de la conductibilité thermique du mononitruure stoechiométrique.

3.1. EXAMEN DES ECHANTILLONS FRITTES

3.1.1. Perte de poids

Après nettoyage de sa surface, l'échantillon est pesé. La différence relevée entre le poids initial du mélange et le poids de la pastille frittée atteint au plus dix pour cent du poids d'azote contenu initialement dans le mélange.

Il semble d'ailleurs, qu'il faille devoir attribuer cette perte de poids à des arrachements de matière se produisant lors de l'extraction de la pastille après frittage plutôt qu'à un dégagement d'azote. En effet, l'appareillage que nous avons utilisé n'aurait pas permis de maintenir le vide élevé que nous obtenions pendant toute la durée des opérations de frittage si un dégagement gazeux les avait accompagnées.

3.1.2. Densité apparente

Elle est obtenue, en première approximation, par la mensuration de l'échantillon et, avec plus de précision, par pycnométrie.

Les densités des produits obtenus sont élevées : deux cermets et deux nitrures stoechiométriques ont atteint ou dépassé 95 pour cent de la densité théorique (tableau 3.1).

3.1.3 Dureté

La dureté est mesurée avec une machine "Rockwell" utilisant un pénétrateur diamant sous une charge de 15 kg. Les indications obtenues sont converties en unités VICKERS.

On procède sur chaque échantillon à des essais systématiques en effectuant les mesures sur chaque base le long de deux diamètres perpendiculaires et des quatre génératrices ainsi définies. L'ensemble des relevés constitue ce que nous avons appelé la "carte de dureté de l'échantillon".

Pour chaque échantillon, nous avons établi l'histogramme des valeurs ainsi obtenues (figure 3.1.3).

La dispersion modérée des mesures confirme la bonne qualité du frittage. On constate sur le diagramme que la dureté du nitrure stoechiométrique est comprise entre 500 et 600 unités VICKERS. Elle est inférieure à celle du monocarbure d'uranium (600 à 700 unités VICKERS).

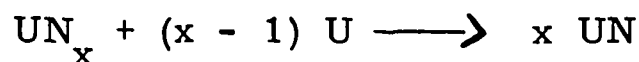
3.1.4. Rayons X

L'échantillon préalablement dressé et poli est placé dans un large faisceau de rayons x.

A l'exception de deux échantillons dont la teneur en azote était supérieure à celle d'un produit stoechiométrique (fig. 3.1.4.5. et 3.1.4.6), les raies d' U_2N_3 ont complètement disparu après frittage. Dans un diagramme relatif à un mélange dont le rapport atomique N/U est égal à l'unité, seules figurent les réflexions dues au mononitrure (fig. 3.1.4.3 et 3.1.4.4).

Dans le cas d'un cermet, les réflexions d'uranium α s'y ajoutent (fig. 3.1.4.1 et 3.1.4.2).

On peut en conclure que, dans nos conditions opératoires, la réaction :



est complète.

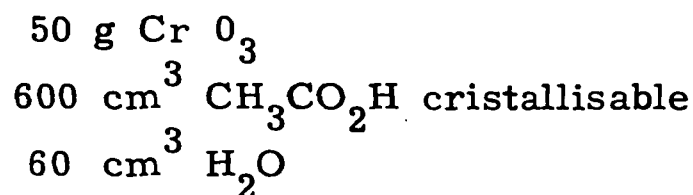
Quelques échantillons renferment de faibles quantités d' UO_2 dont les réflexions apparaissent sur les diagrammes correspondants (fig. 3.1.4.1 à 3.1.4.6).

3.1.5 Métallographie

Les surfaces à examiner sont polies mécaniquement à l'aide de papiers abrasifs de finesse croissante.

Cette préparation s'achève par un polissage sous alcool au feutre garni de poudre de diamant d'un diamètre de 1 à 5 microns.

Le polissage mécanique est suivi d'une attaque électrolytique dans un bain acétochromique de composition suivante :



On procède d'abord à un polissage électrolytique d'une dizaine de secondes sous 25 V et ensuite à une attaque cathodique de trente secondes sous 5 V.

L'uranium métallique reste inaltéré, tandis que se révèle la texture du mononitride par coloration de ses grains (micrographies 3.1.5.1, 3.1.5.2, 3.2.2., 3.2.3).

Aspect d'un cermet contenant 60 pour cent de UN

Comme le montre la micrographie 3.1.5.1, la répartition des phases est grossière, les plages d'uranium, en blanc sur le cliché, ou de mononitride dont la coloration varie du jaune au vert, épousent le contour des billes d'uranium ou de nitride supérieur qui leur ont donné naissance.

Tandis que les grains d'uranium se sont étendus par recristallisation sur plusieurs plages, les billes de nitrure sont constituées de grains fins ; seuls quelques grains de dimensions moins modestes se sont développés, soit dans la matrice d'uranium, soit au coeur des billes de nitrure.

Aspect d'un mononitrure stoechiométrique

La structure d'un mononitrure stoechiométrique est extrêmement désordonnée et les dimensions des grains sont très variables (micrographie 3.1.5.2). La cristallisation est quelquefois très fine et, dans certaines plages, il est nécessaire de recourir à la microscopie électronique pour la discerner (micrographie 3.1.5.3).

Dans leur quasi totalité, les limites de grains sont curvilignes, ce qui est caractéristique de joints n'ayant pas encore atteint leur équilibre.

On retrouve ici, comme dans le cas des cermets, la même double hétérogénéité de taille des grains : à l'échelle macroscopique d'abord, consécutive à la distribution des billes mères, au niveau de la bille génératrice ensuite, selon la localisation des germes cristallins.

En effet, ceux-ci se développent aisément à la lisière des billes d'uranium qui, au moment du frittage, se trouvent portées à une température proche de leur point de fusion. Dans cette zone, la diffusion est plus intense et la progression de la réaction plus rapide.

Au contraire, au sein d'une bille de nitrure supérieur, on peut supposer que l'intensité de cette diffusion s'atténue avec l'importance de la pénétration. Les réarrangements cristallins s'opèrent d'autant plus lentement qu'ils se situent dans un matériau peu plastique qui se trouve être, par ailleurs, le siège d'importantes contraintes mécaniques.

3.2. TRAITEMENTS THERMIQUES

3.2.1 - Conditions opératoires

Sur ces produits, manifestement hors d'équilibre physico-chimique, nous avons effectué des traitements thermiques afin d'étudier leur évolution.

Ces traitements ont été effectués sous vide dynamique. Pour les traitements à 1100 °C, nous avons utilisé l'appareil mentionné en 2.1.1 (fig. 2.1.1) sous une pression de $5 \cdot 10^{-6}$ mm de Hg.

Les pesées avant et après chauffage font apparaître une perte de poids ne dépassant pas 0,5 pour cent de la quantité d'azote contenue dans l'échantillon.

3.2.2 - Cermet U-UN

Des traitements à 1100 °C d'une durée de 8 h et 16 h n'ont apporté que des modifications structurales insignifiantes ; celles-ci se manifestent tout au plus par de faibles recristallisations localisées au coeur des billes de mononitruure ou à la périphérie des billes d'uranium.

Il faut prolonger le traitement thermique 250 h pour provoquer une recristallisation générale du mononitruure et modifier complètement l'aspect micrographique du cermet.

L'hétérogénéité à l'échelle des billes mères a totalement disparu et le produit a pris l'aspect d'une dispersion régulière de grains de mononitruure dans une matrice d'uranium (micrographie 3.2.2). De ce point de vue, les micrographies des cermets U-UN après traitement thermique prolongé et des cermets U-UC également soumis à un traitement thermique ont le même aspect.

Si, comme les grains de monocarbure dans un cermet U-UC, les grains de mononitride ont ici des limites rectilignes et des contours polygonaux caractéristiques d'une phase à cristallisation cubique, ils présentent, par contre, des variations de coloration importantes du coeur à la périphérie qui dénotent une hétérogénéité structurale confirmée aux rayons X par un élargissement des raies de UN (figures 3.1.4.1 et 3.1.4.2).

Ces grains renferment, d'autre part, d'assez nombreuses inclusions de dimensions très variables. Les plus petites d'entre elles correspondent probablement au bioxyde d'uranium UO_2 décelé en faibles quantités par les rayons X (figures 3.1.4.1 et 3.1.4.2).

Les figures de grande dimension apparaissant dans certains grains présentent souvent un contour homothétique des joints du grain qui les entoure. Elles pourraient avoir pour origine l'hétérogénéité de composition déjà mentionnée.

3.2.3. Mononitride stoechiométrique

Un traitement de 70 h à 1100 °C provoque un grossissement de grains très important (micrographie 3.2.3) sans présenter la même régularité d'évolution que pour un cermet : certains grains atteignent des dimensions de quelques dixièmes de millimètres, c'est-à-dire débordent largement le domaine de plusieurs billes initiales, tandis que la majorité des autres grains ne dépasse pas une taille moyenne de quelques microns.

Les phénomènes d'hétérogénéité structurale à l'échelle du cristal se traduisant par l'élargissement des raies de UN sur un diagramme de rayons X (fig. 3.1.4.4) et d'hétérogénéité de taille de grain par absorption de grains étrangers (fig. 3.2.3), déjà remarqués à propos des cermets, se manifestent ici avec encore plus d'ampleur.

On ne rencontre pas de phénomène de ce genre dans les monocarbures traités de manière analogue.

3.2.4. Conclusions

La présence d'une matrice métallique favorise l'évolution structurale au cours de traitements thermiques. Ainsi, on a aisément atteint, sur un cermet, un état proche de l'équilibre physico-chimique, alors que de toute évidence, sur un produit stoechiométrique, l'évolution n'est pas aussi prononcée.

L'élargissement des raies du mononitruure soumis à un traitement thermique dénote une variation appréciable du paramètre de cette phase. Cette variation pourrait vraisemblablement être due au passage en solution de carbone ou d'oxygène dans le mononitruure.

Enfin, la subsistance d'inclusions dans le mononitruure, vraisemblablement l' UO_2 révélé aux rayons X, établit une sérieuse présomption sur l'existence du monoxyde UO.

En effet, le monocarbure d'uranium préparé par frittage dans les mêmes conditions que le mononitruure ne révèle pas la présence de bioxyde d'uranium. Celui-ci est vraisemblablement réduit en monoxyde par le carbure pour entrer en solution avec UC.

Cette réduction ne pouvant être que très partielle dans nos conditions opératoires (elle serait due aux traces de carbone introduites par la matrice en graphite); la présence de la phase insoluble UO_2 apporte une gêne notable à l'évolution cristalline ; certains grains n'évoluent pratiquement pas alors que d'autres atteignent des dimensions exceptionnelles. C'est la présence de la phase UO_2 qui conserverait au mononitruure, malgré un traitement thermique prolongé, une structure confuse et désordonnée.

3.3. CONDUCTIBILITE THERMIQUE DU MONONITRURE STOECHIOMETRIQUE

La conductibilité thermique a été mesurée sur une éprouvette de 6 mm de diamètre et de 45 mm de longueur prélevée par carottage dans un échantillon de 20 mm de diamètre. La densité de cet échantillon est de l'ordre de 90 pour cent de la densité théorique, mais l'examen micrographique a permis de contrôler la finesse et la répartition régulière des porosités, ce qui assure la validité de la mesure.

Celle-ci a été effectuée entre 50 et 150 °C. Les valeurs obtenues comprises entre 0,04 et 0,045 unités CGS s'alignent sur une droite que nous avons représentée sur le diagramme (3.3). Les valeurs correspondantes pour l'uranium faiblement et fortement allié de molybdène y figurent à titre de comparaison.

CONCLUSIONS

En conclusion générale :

- Notre étude de la nitruration de la poudre obtenue par calciothermie du bioxyde d'uranium a conduit à des résultats en accord avec les observations de ADDA, GERDS et MALLET, selon lesquelles l'attaque se produit à travers une couche d'épaisseur constante de mononitruure, cette couche se fissurant ensuite au moment de la formation du nitruure supérieur.
- Nous avons ensuite montré la possibilité de préparer, à basse température, le mononitruure d'uranium par réaction à l'état solide d'un mélange de poudre de nitruures supérieurs d'uranium et de poudre d'uranium métallique.
- L'étude micrographique des produits obtenus conduit à penser que nos conditions opératoires ne nous permettent pas d'atteindre l'équilibre physico-chimique complet.
- L'étude de l'évolution sous traitements thermiques des produits bruts de préparation nous a permis de mettre en évidence leur comportement très différent de celui du monocarbure d'uranium, composé cependant très voisin.

On peut interpréter ce résultat comme un argument en faveur de l'existence du monoxyde UO en solution dans le monocarbure.

- La conductibilité thermique du mononitruure d'uranium classe ce produit entre le monocarbure et le bioxyde d'uranium, sa conductibilité thermique étant inférieure à celle du monocarbure mais supérieure à celle du bioxyde d'uranium.

ANNEXE

Transformation de LUDWICK-RUNNING

Dans l'expression $y = y_0 + At^m$, les différences successives Δ des valeurs y correspondant à des valeurs de la variable t prises selon une raison géométrique de raison 2 vérifient la relation :

$$\log \Delta = \log A (2^m - 1) + m \log t$$

linéaire entre $\log \Delta$ et $\log t$.

La valeur de la constante m est donnée par le coefficient angulaire de la droite représentative.

Méthode de la dérivée.

La différentiation de l'expression $y = y_0 + A t^m$ conduit à la relation :

$$\log \frac{dy}{dt} = \log Am + (m - 1) \log t$$

elle aussi linéaire entre $\log \frac{dy}{dt}$ et $\log t$, la valeur de la constante m est donnée cette fois par le coefficient angulaire de la droite représentative, augmenté d'une unité.

Manuscrit reçu le 6 décembre 1961.

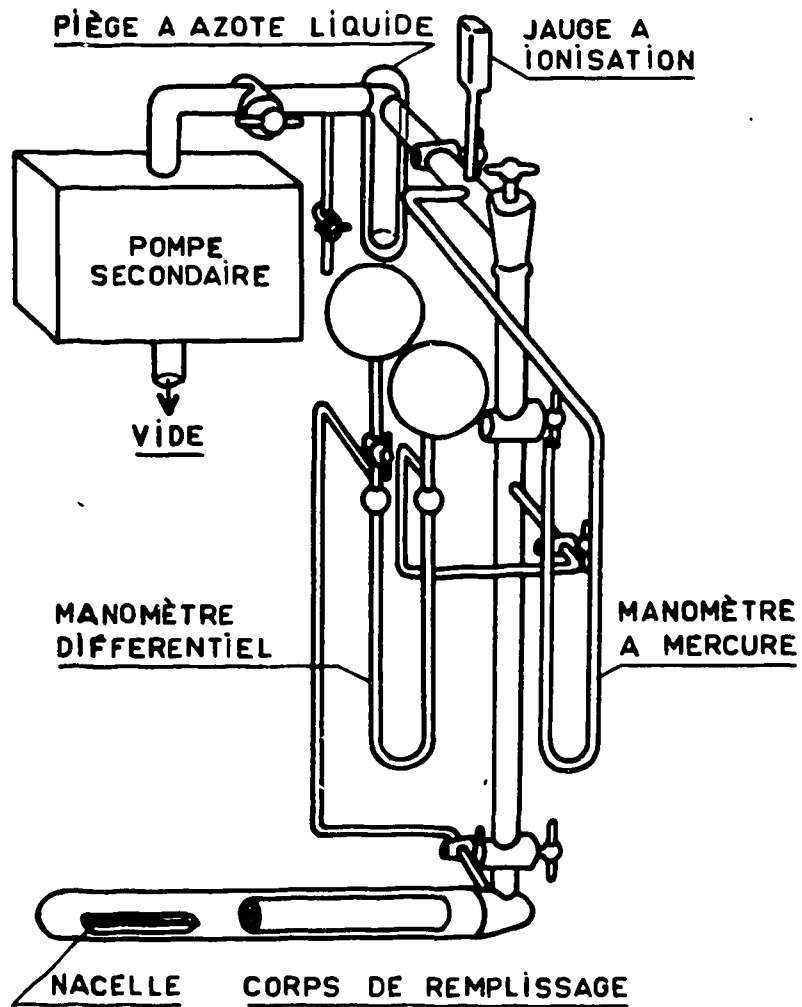
BIBLIOGRAPHIE

- [1] DUBUISSON J. , HOUYVET A. , LE BOULBIN E. , LUCAS R. ,
MORANVILLE C.
Préparation par frittage sous charge de cermets U-UC et de
monocarbures stoechiométriques (Conf. de Genève)
(A/CONF. 15/P/1162 FRANCE)
- [2] KATZ - RABINOWITCH
National Nuclear Energy , series VIII, 5, 232 , 1951
- [3] SNYDER J. , DUCKWORTH W.H.
B. M. I. , 1124 , 8 , 56
- [4] NEWKIRK H.W. , BATES J. L.
HW 59.468 , 3.59
- [5] RUNDLE R. E. , BAENZIGER N. C. , NEWTON A. S. , DAANE A. H. ,
BUTLER T. A. , JOHNS I. B. , TUCKER W. , FIGARD P.
Chemistry of uranium T. I. D. 5290 , Book 1
(KATZ-RABINOWITCH)^o 1958
- [6] CHIOTTI P.
Journal of Amer. Ceram. Soc. , 1952 , 35 , 5 , 123-130
- [7] Handbook of Ph. and Ch.
- [8] NEWTON A. S.
US. Patent 2.487.360 - 11.49
- [9] ADDA Y.
Thèse 1952 (Faculté des Sciences de Paris)
- [10] MALLET M. W. , GERDS A. F.
J. Electr. Chem. Soc. , 1955 , 102 , 6 , 292-296
- [11] RUNDLE R. E. , BAENSIGER N. C. , WILSON H. S. ,
Mc DONALD R. A.
J. Amer. Chem. Soc. , 1948 , 70 , 99-105
- [12] ACCARY A.
International Powder Metallurgy Conference. New-York, 6.60
MOLINARI J.
Etude bibliographique des nitrures d'uranium
C. E. A. - C. E. N. S. - Département de Métallurgie

TABLE DES MATIERES

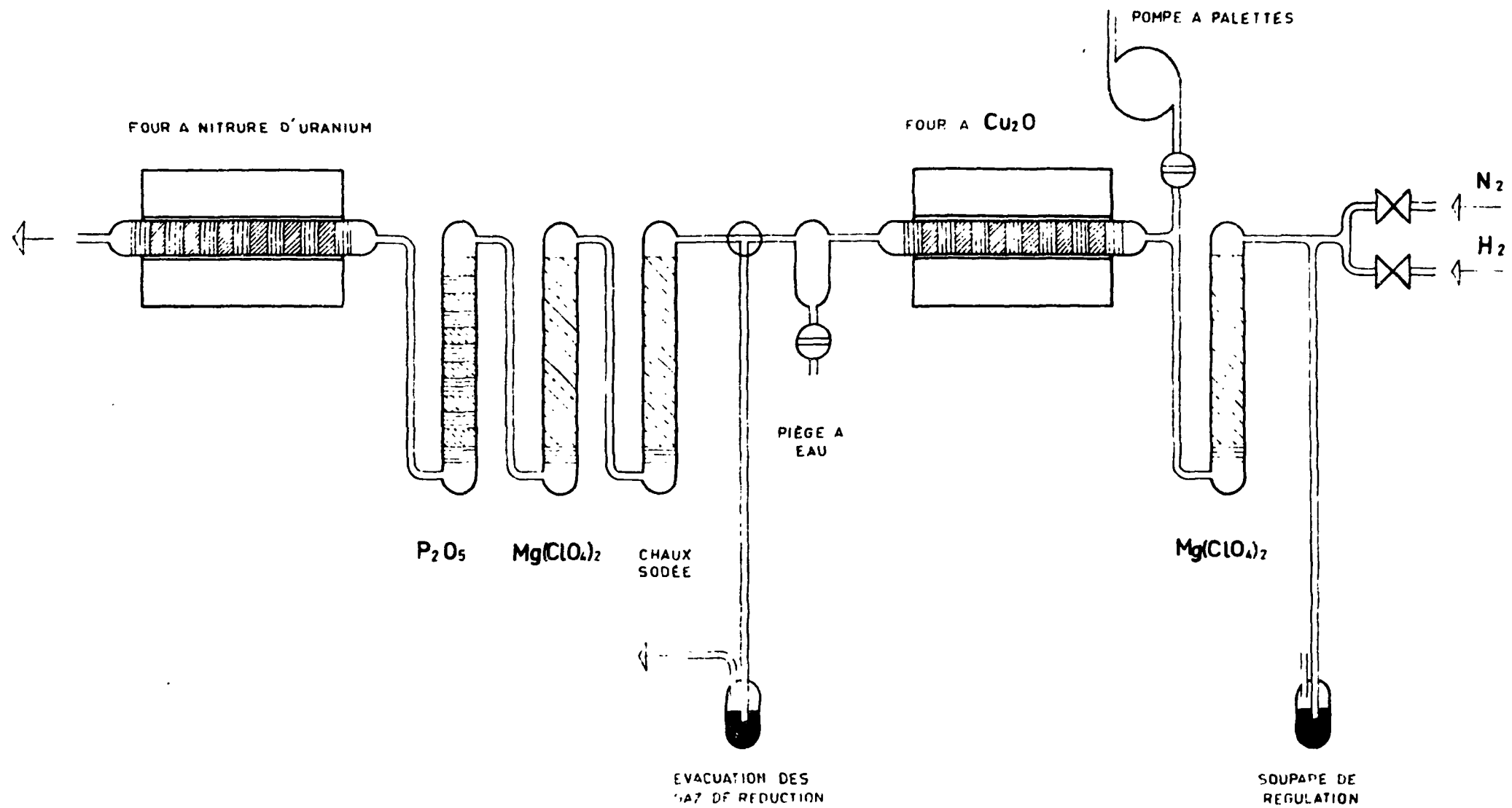
INTRODUCTION	1
1. PREPARATION et CONTROLE DE DIVERS NITRURES SUPERIEURS	3
1.1. Rappel bibliographique	5
1.1.1. Le système uranium-azote	
1.1.2. Préparation des nitrures	
1.2. Appareil d'étude	6
1.2.1. Principe et réalisation de l'appareil	
1.2.2. Purification de l'azote	
1.2.3. Technique expérimentale	
1.3. Caractéristiques de la poudre d'uranium	9
1.3.1. Mode d'obtention de la poudre	
1.3.2. Pureté de la poudre	
1.3.3. Granulométrie	
1.4. Résultats expérimentaux	11
1.4.1. Domaine d'étude	
1.4.2. Nitruration aux températures inférieures à 400 °C	
1.4.3. Nitruration à 800-850 °C	
1.4.4. Nitruration à 600-650 °C	
1.5. Conclusion	14
1.5.1. Evolution de la cinétique de nitruration	
1.5.2. Mécanisme de la nitruration	
1.5.3. Conclusions pratiques	
2. FRITTAGE	17
2.1. Préparation du mélange réactionnel	18
2.1.1. Nitruration de lots importants de poudre d'uranium	
2.1.2. Mélange des poudres	
2.2. Technique du frittage	19
2.2.1. Chargement	
2.2.2. Conditions de frittage	
2.3. Résultats obtenus	20

3. ETUDE DES PRODUITS OBTENUS	21
3.1. Examen des échantillons frittés	22
3.1.1. Perte de poids	
3.1.2. Densité apparente	
3.1.3. Dureté	
3.1.4. Rayons X	
3.1.5. Métallographie	
3.2. Traitements thermiques	26
3.2.1. Conditions opératoires	
3.2.2. Cermet U-UN	
3.2.3. Mononitruure stoechiométrique	
3.2.4. Conclusions	
3.3. Conductibilité thermique du mononitruure stoechiométrique	29
CONCLUSIONS	31



APPAREIL D'ÉTUDE
MONTAGE DU MANOMÈTRE DIFFERENTIEL

FIG. 1.2.1



PURIFICATION DE L'AZOTE FIG. 1.2.2

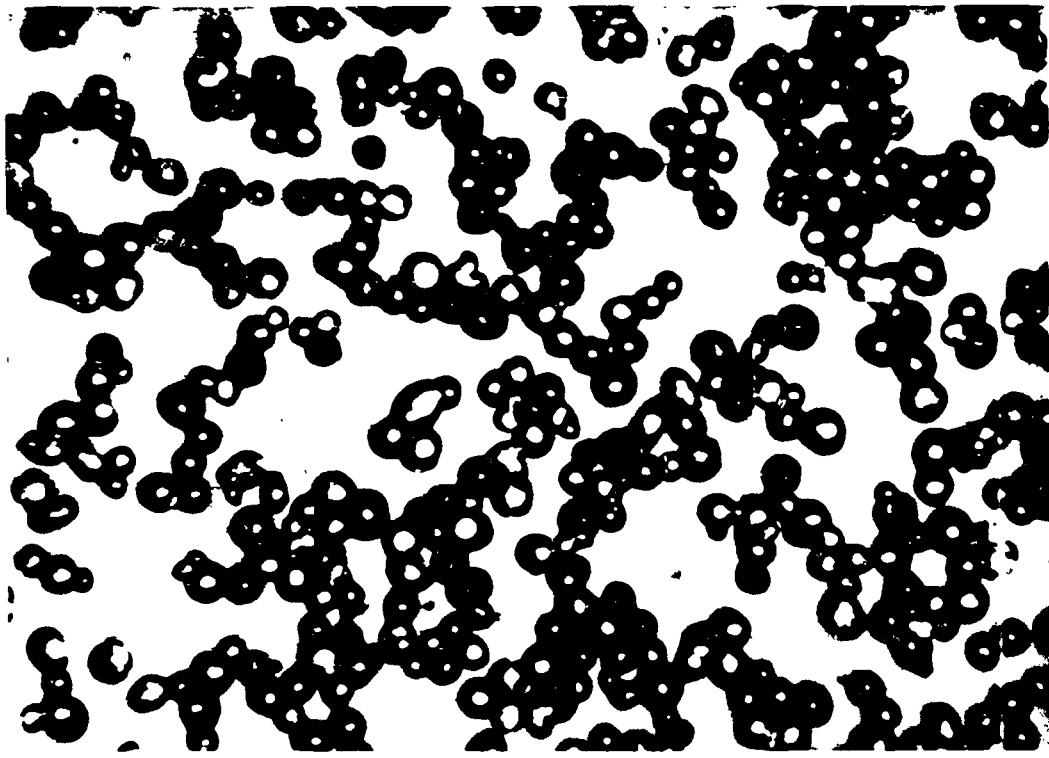


Fig. 1.3.3.1. - Fraction d'élutriation n° 6

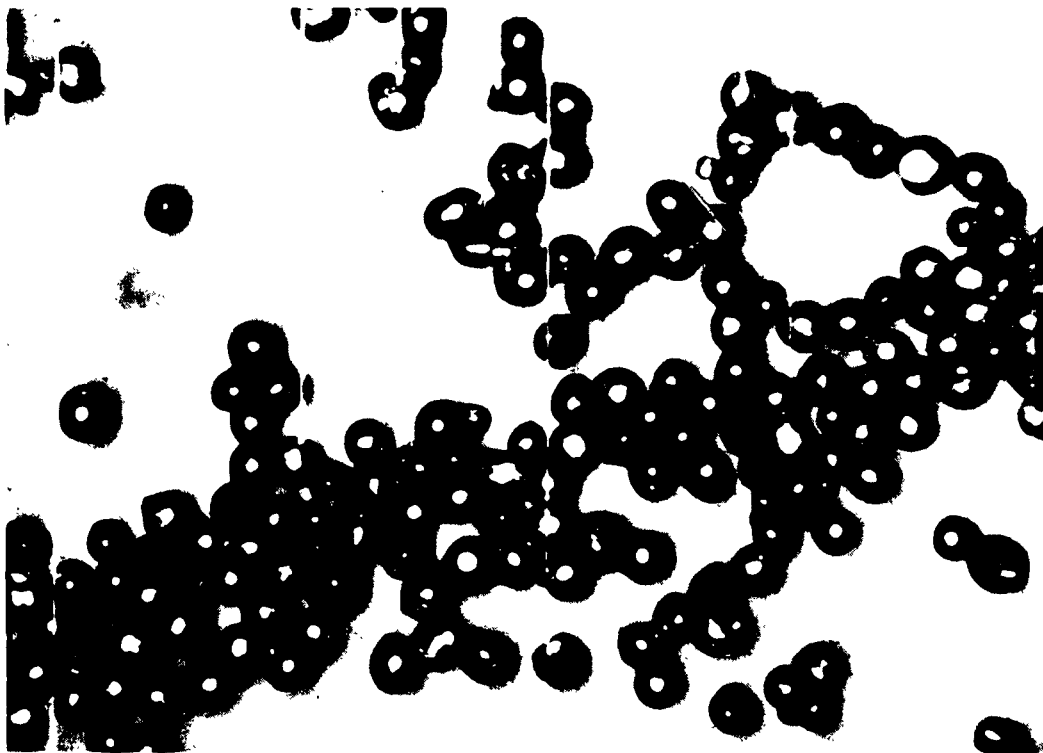


Fig. 1.3.3.2. - Fraction d'élutriation n° 8

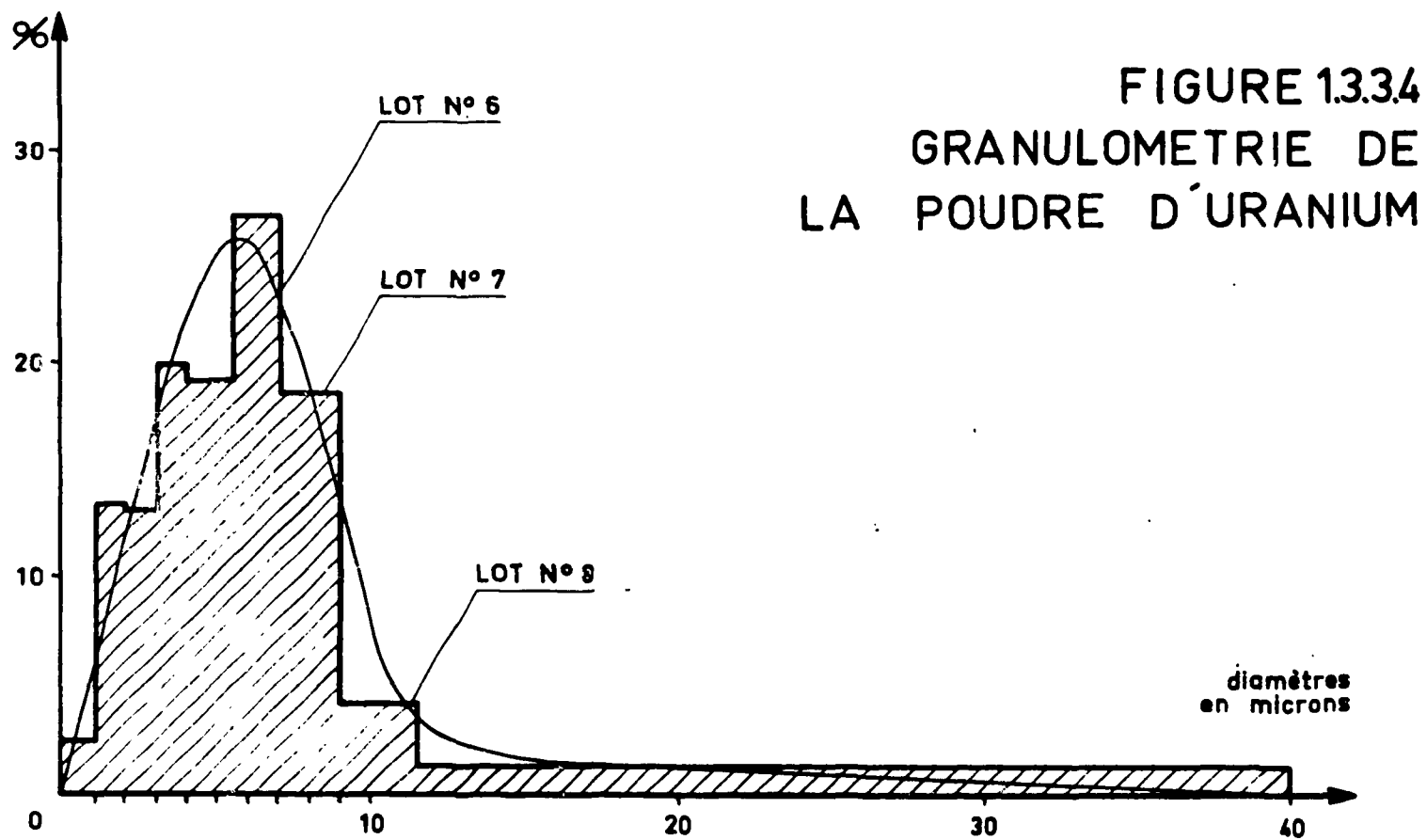
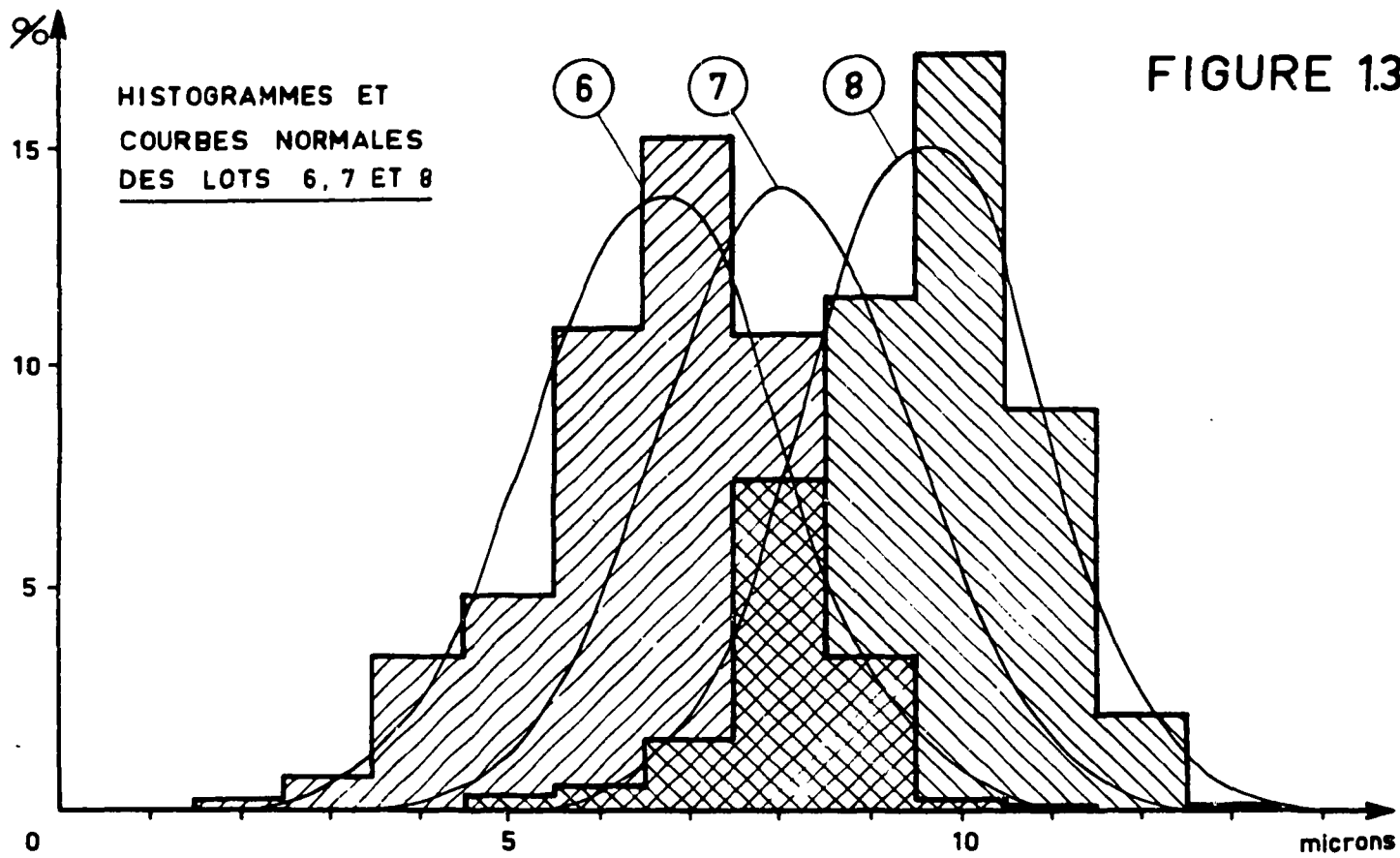




Fig. 1.4.2. - Micrographie d'une bille d'uranium
incomplètement nitrurée

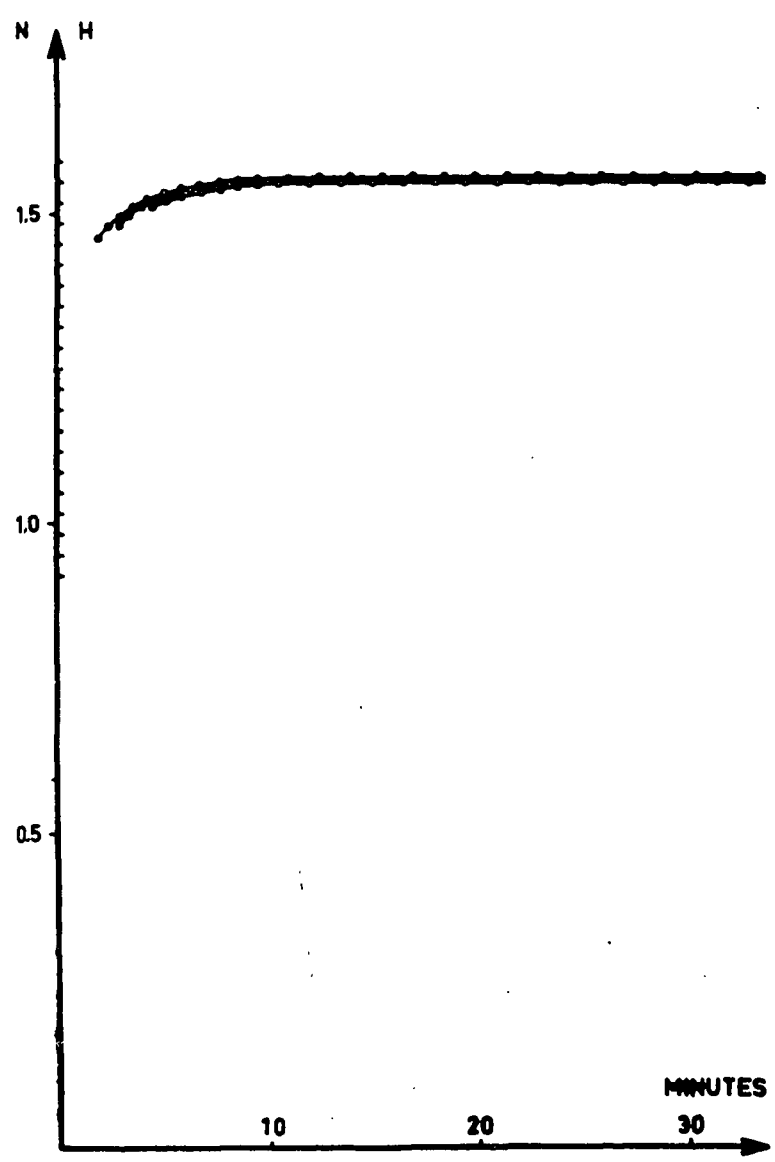
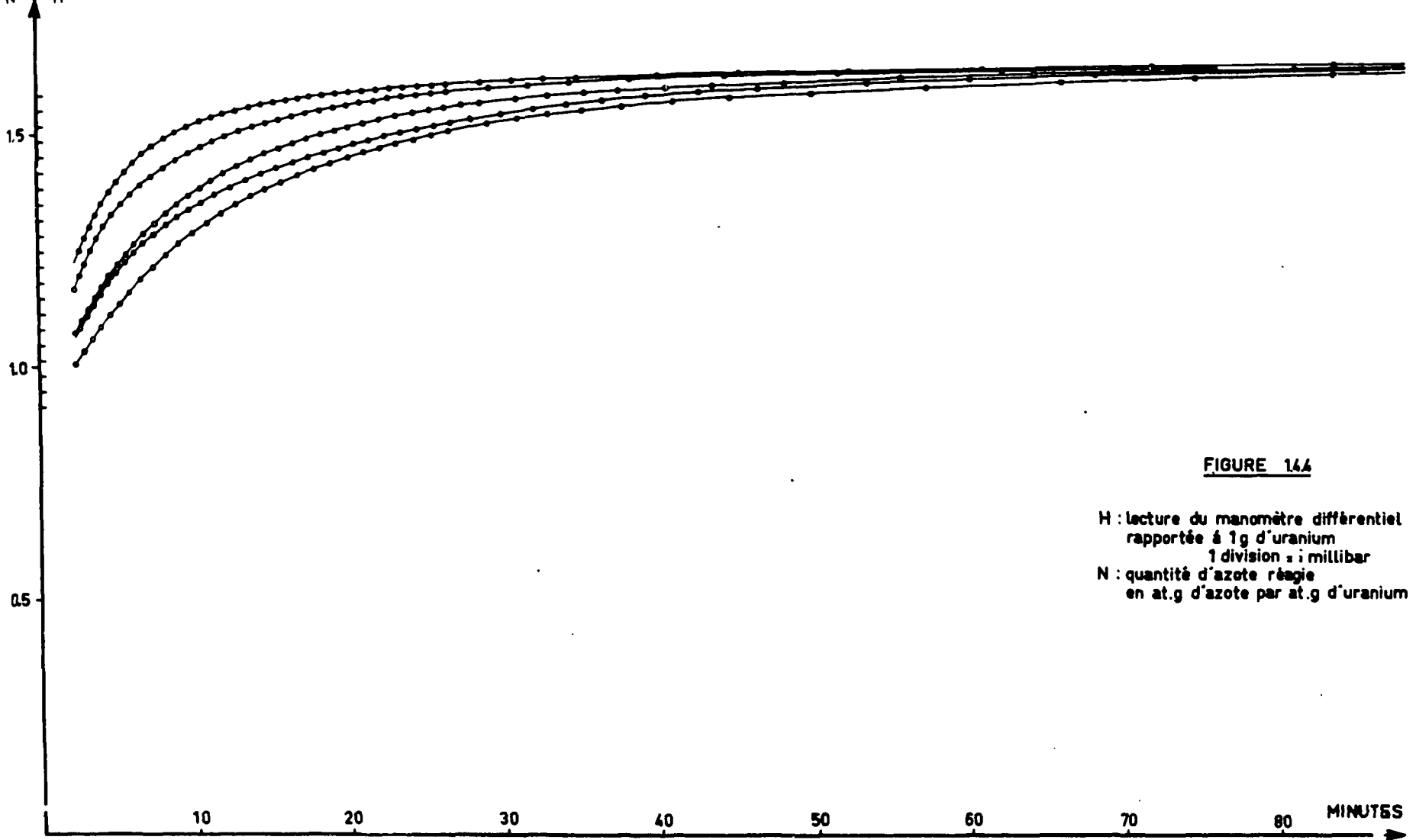


Fig. 1.4.4. Cinétique de nitration à 600-650°C

Fig. 1.4.3.1. Cinétique de nitration à 800-850°C

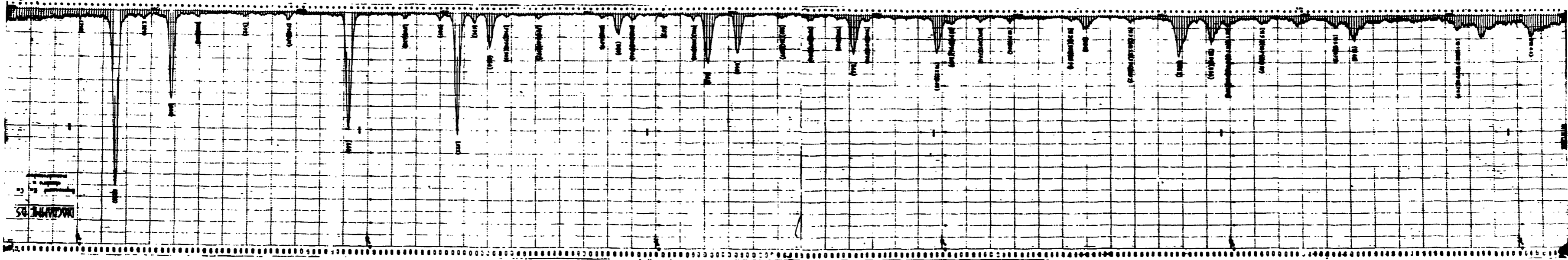


Fig. 1.4.3.2. - Diagramme de poudre nitrée
à 800°C - Rayonnement K α
du cuivre

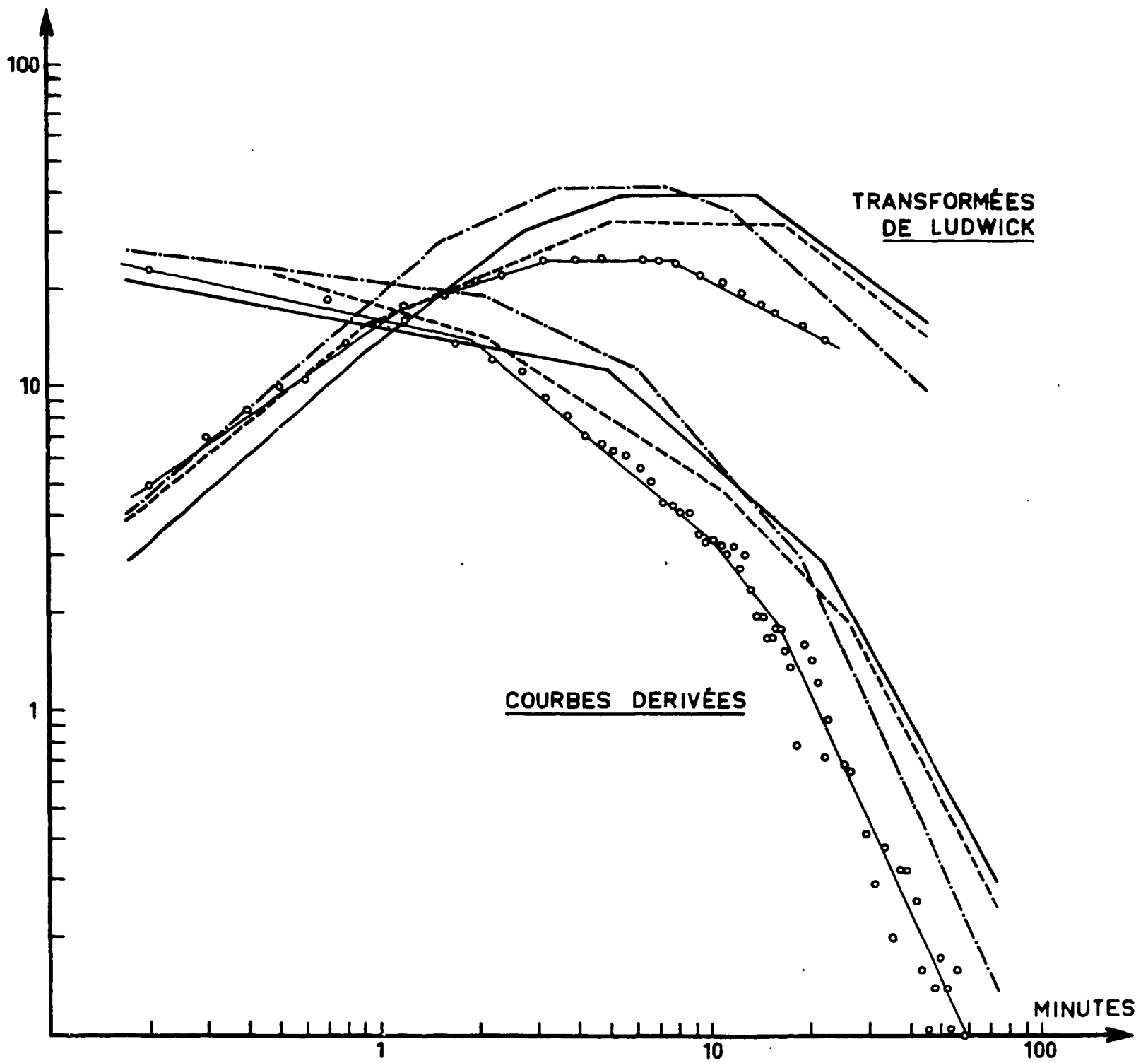


Fig. 1.5.1. - Courbes dérivées et transformées de LUDWICK-RUNNING tracées à partir des courbes de la figure 1.4.4.

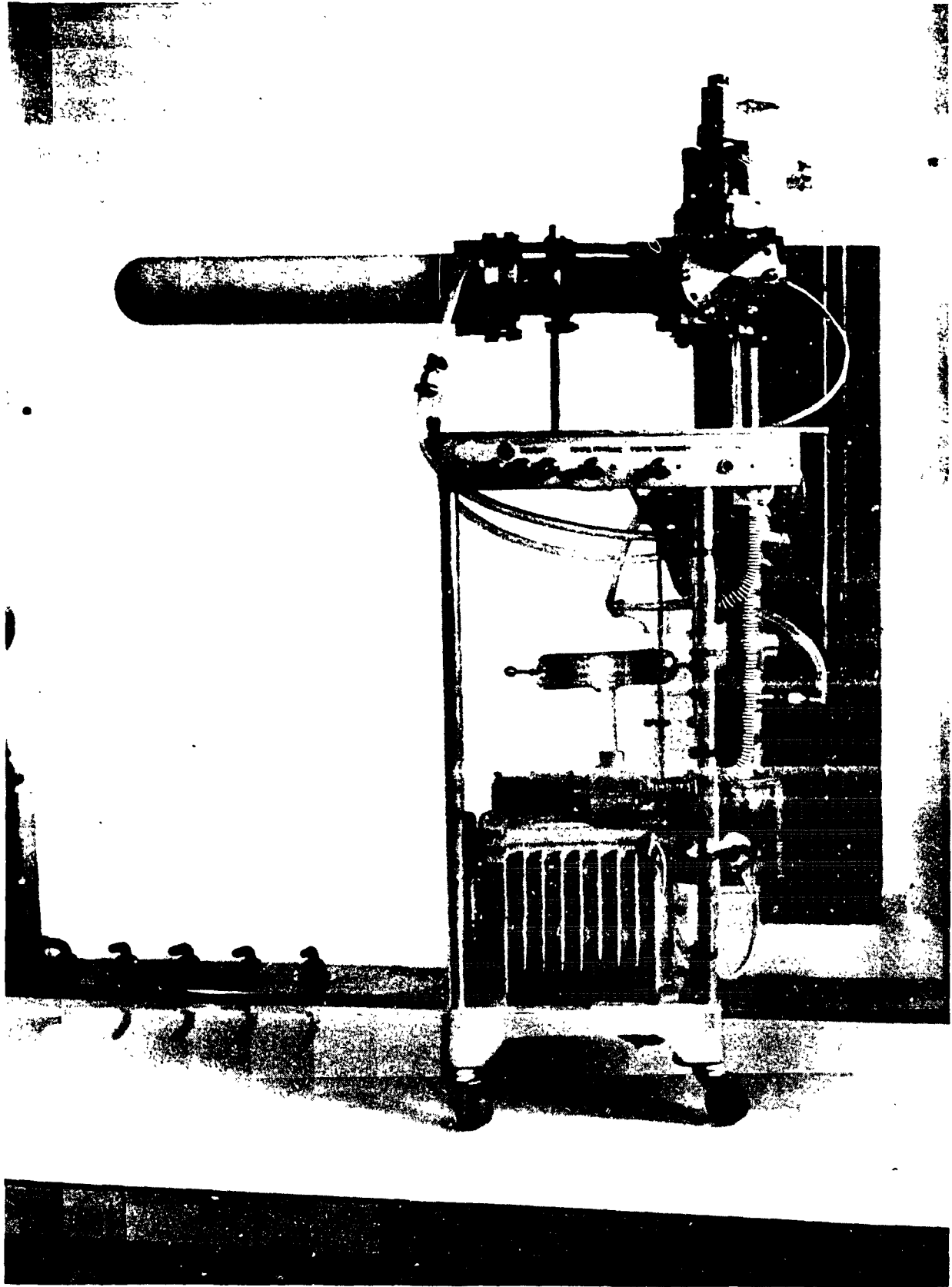


Fig. 2.1.1. - Appareil de nitruration. Cornue d'élaboration et circuit de vide

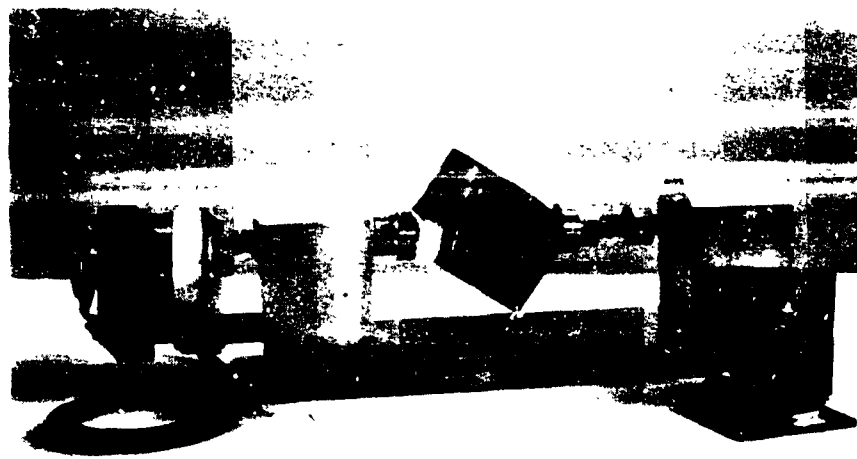


Fig. 2.1.2. - Mélangeur cubique



Fig. 2.2.1.2. - Pistons et chemise de frittage

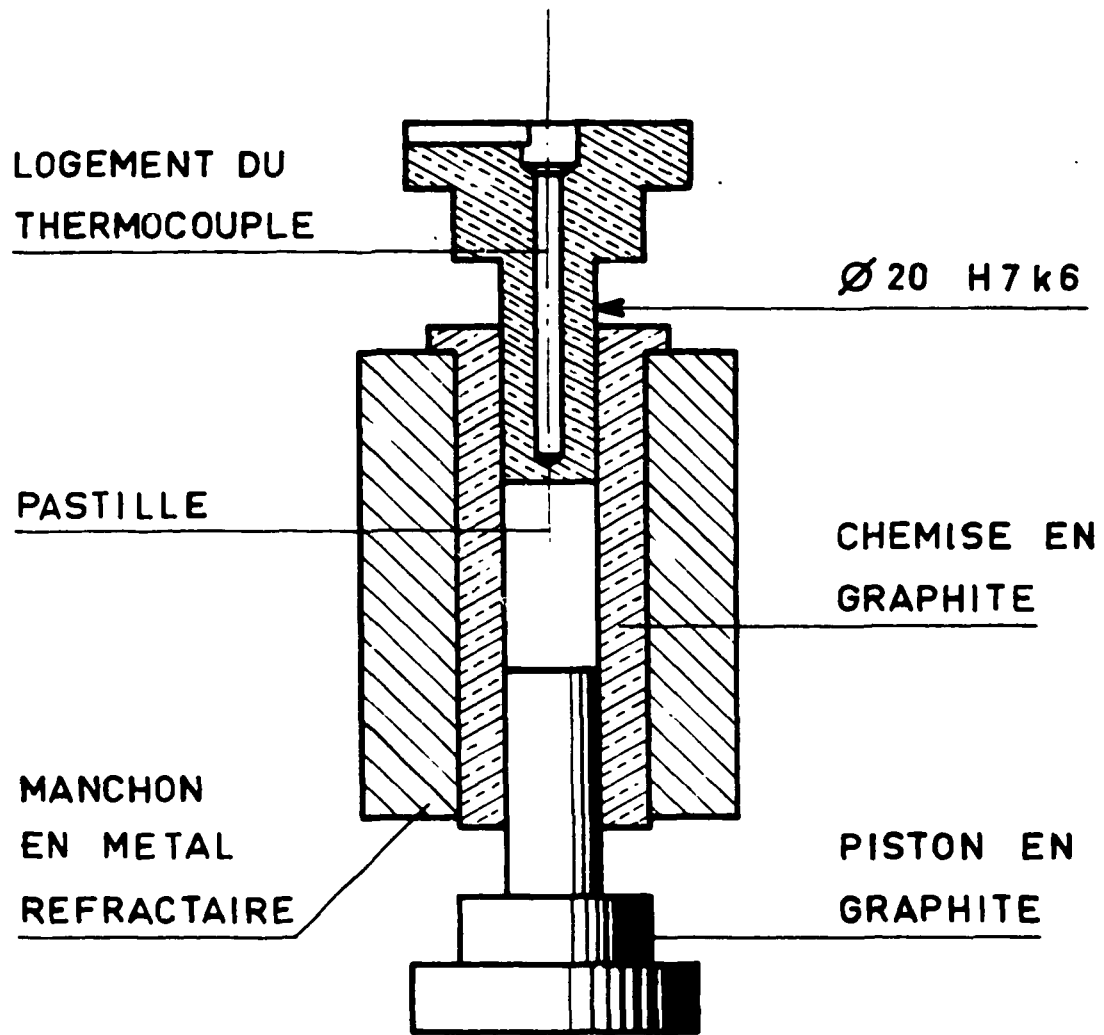


FIG 2.2.1.1 MATRICE DE FRITTAGE

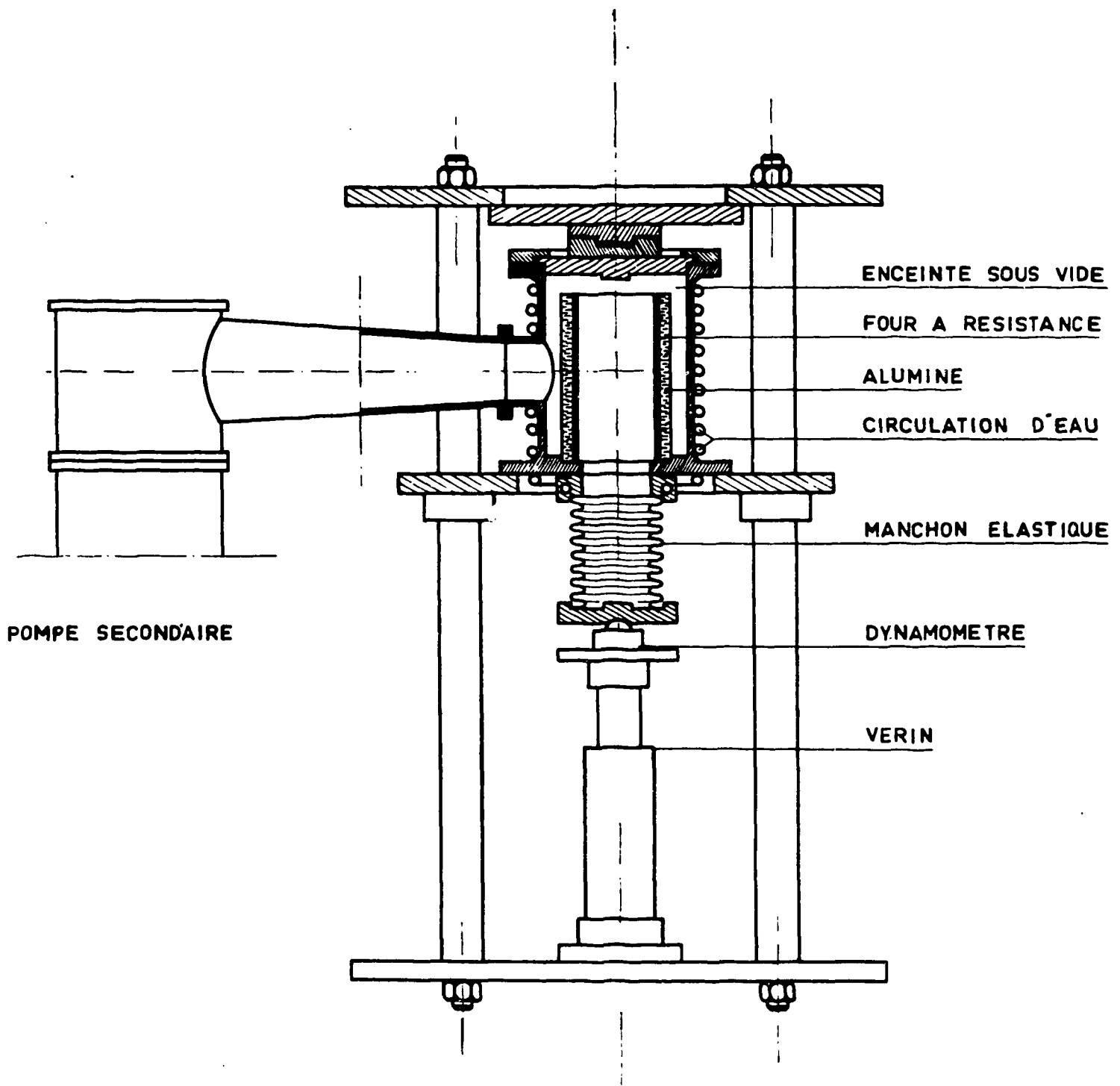
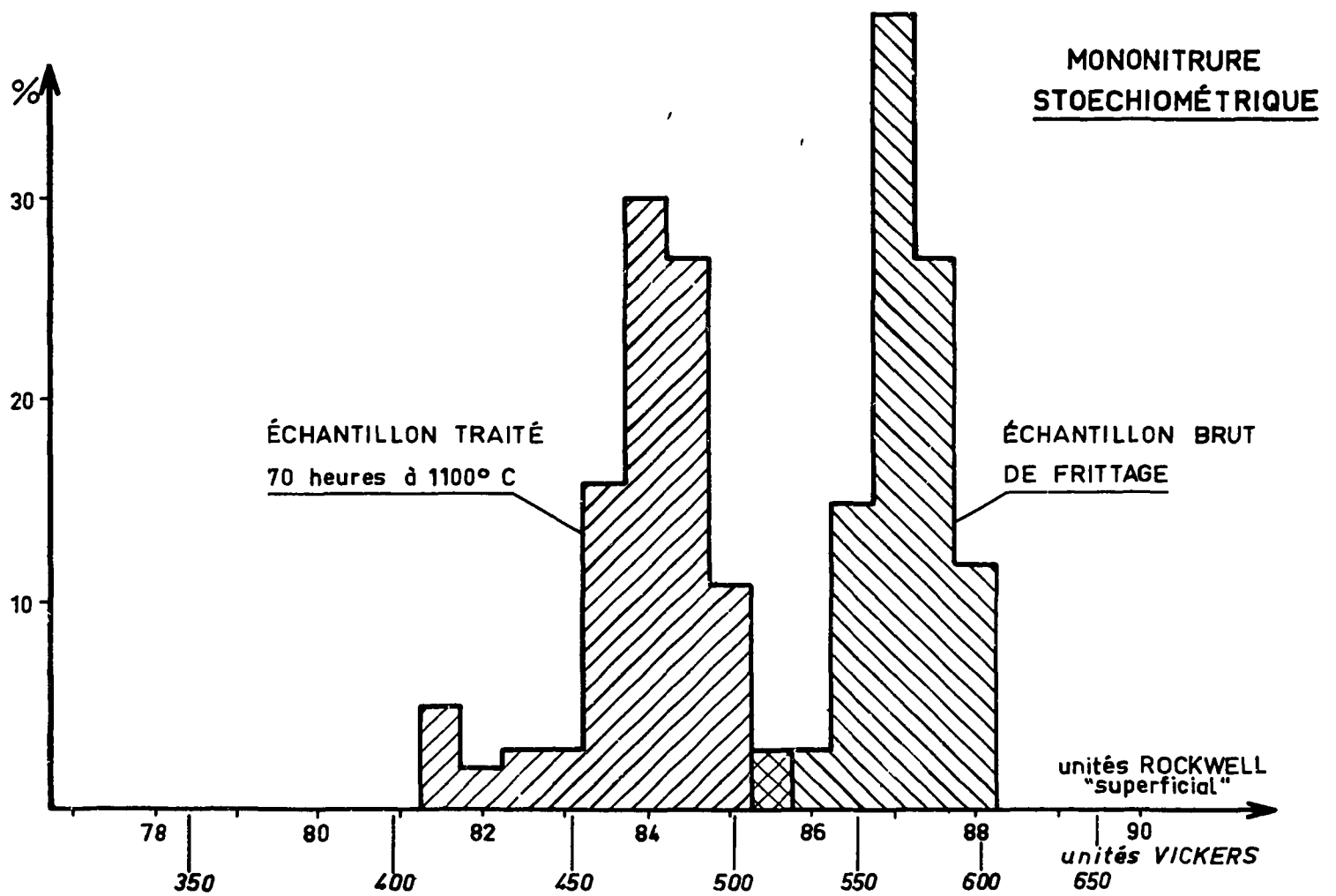
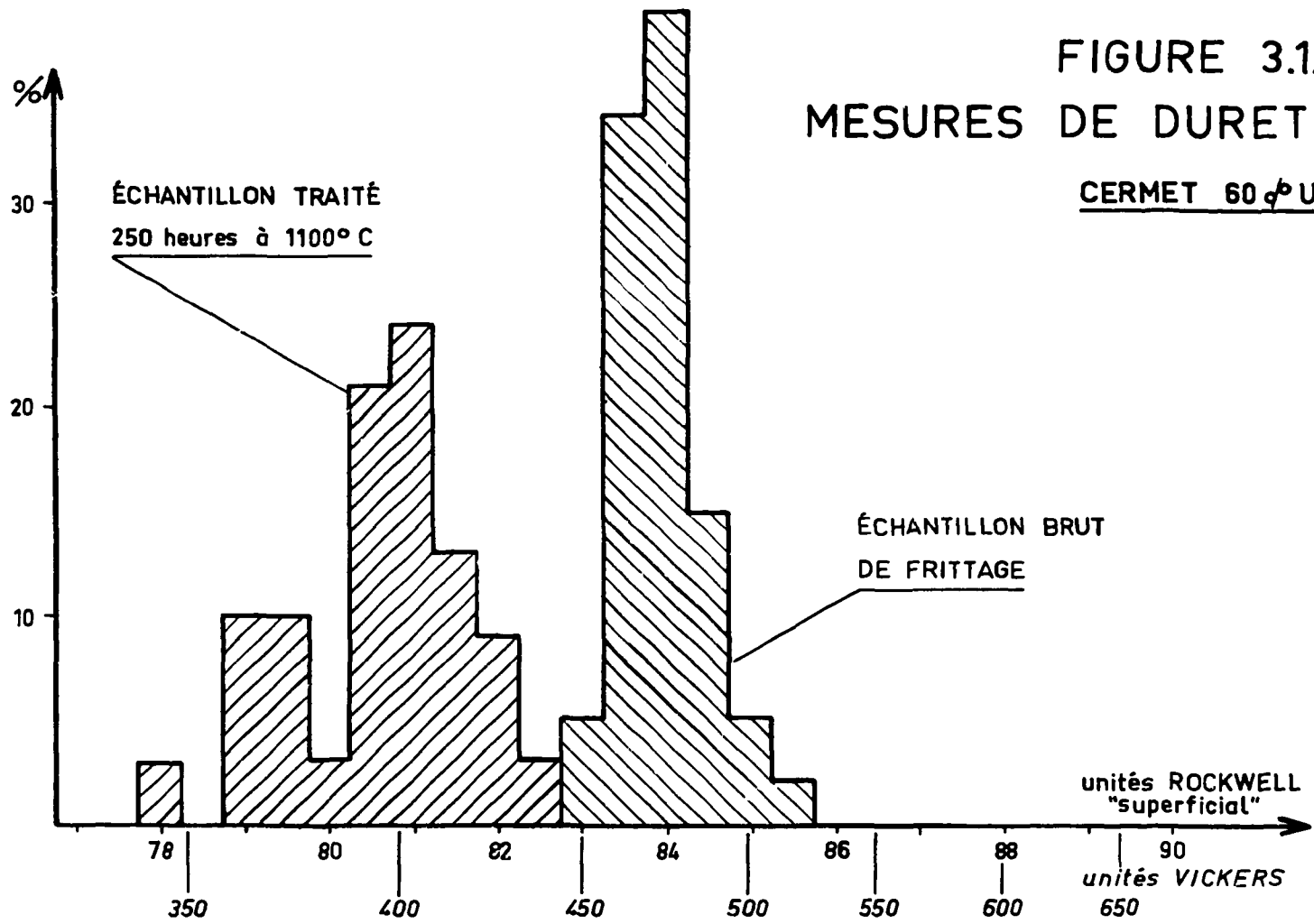


FIG. 2.2.2 BÂTI DE FRITTAGE

TABLEAU 3.1. - Caractéristiques de divers échantillons frittés

Echantillons	F 2	F 3	F 4	F 8
% mononitruure UN	60	60	100	100
Perte de poids au frittage exprimée en % azote initial	4,5	6,5	9,8	2,7
% densité théorique	95	97	98,5	99
Dureté vickers	420 - 500	445 - 525	510 - 610	540 - 625

FIGURE 3.13
 MESURES DE DURETÉ
CERMET 60 ϕ UN



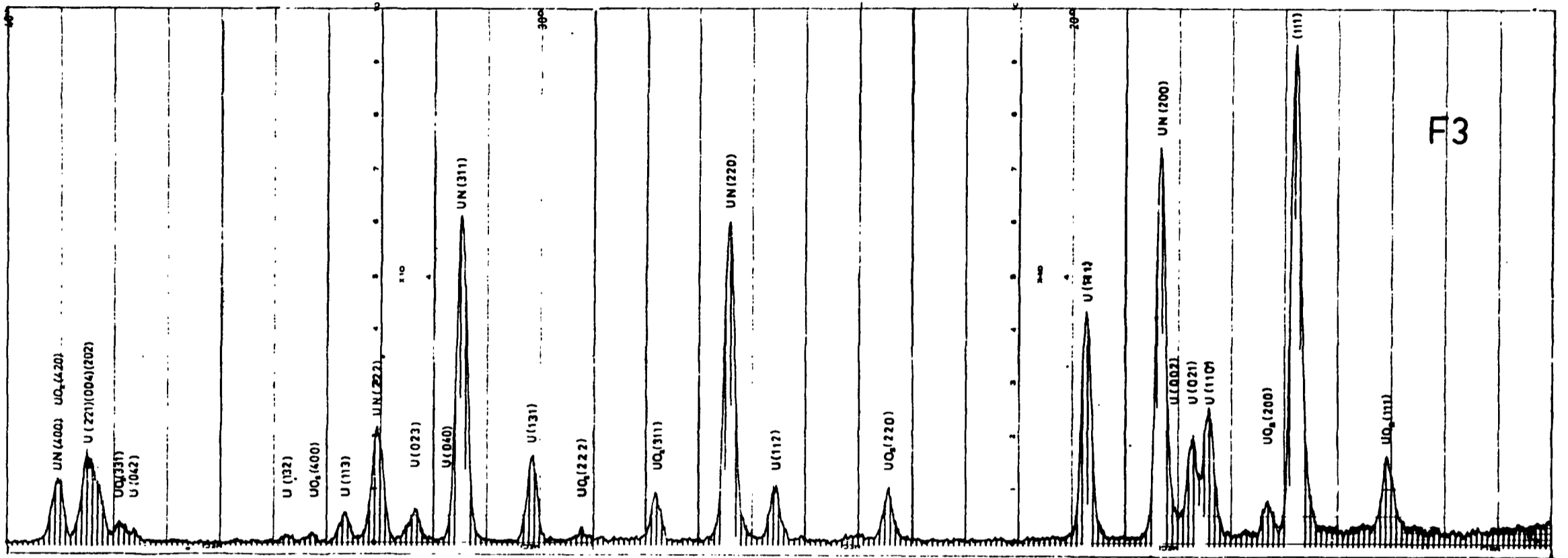


Figure 3.1.4.1. - Diagramme Rayons X d'un cermet 60% UN

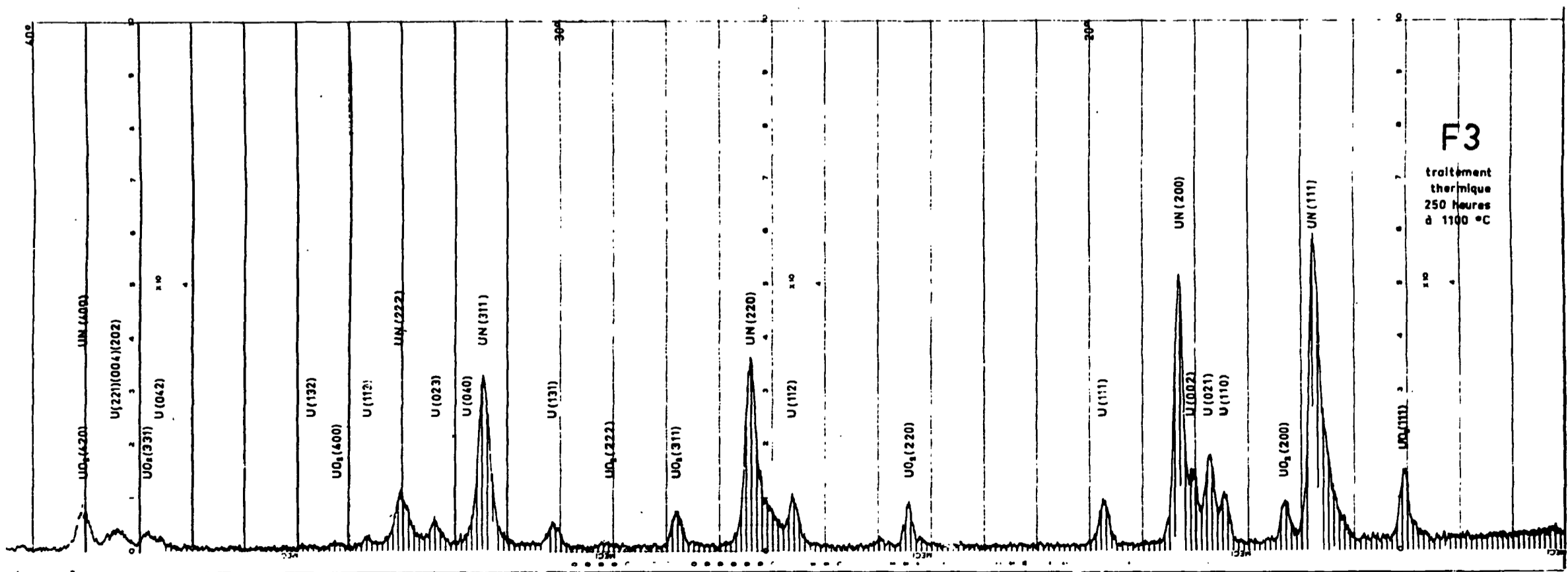


Figure 3.1.4.2. - Diagramme Rayons X d'un cermet 60% UN traité 250 heures à 1.100°C

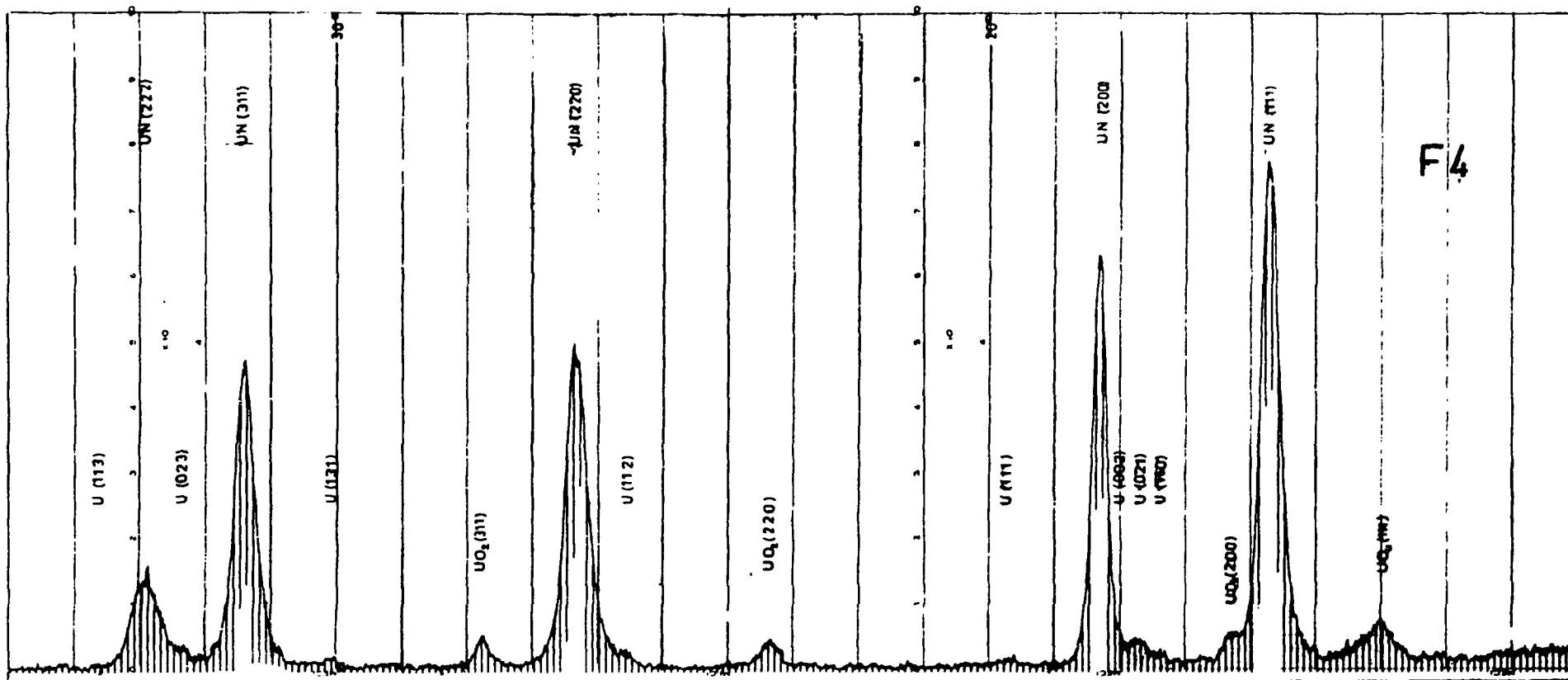


Figure 3.1.4.3. - Diagramme Rayons X d'un mononitride stoechiométrique

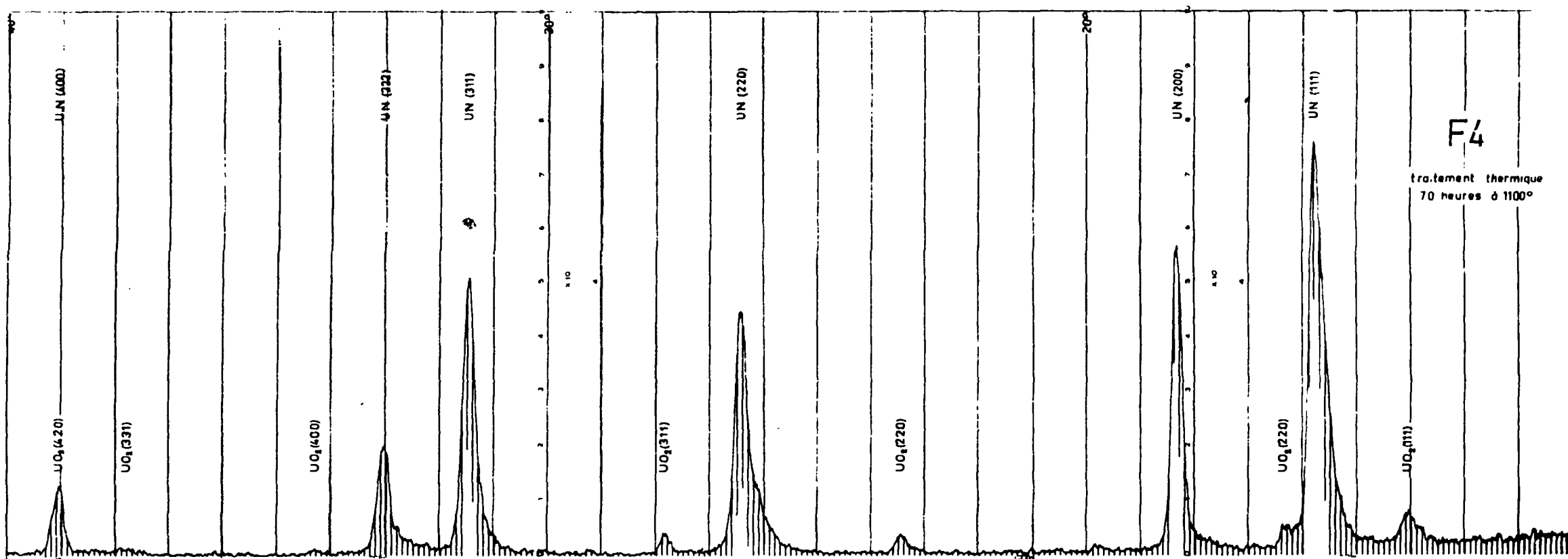


Figure 3.1.4.4. - Diagramme Rayons X d'un mononitride stoechiométrique traité 70 heures à 1.100°C

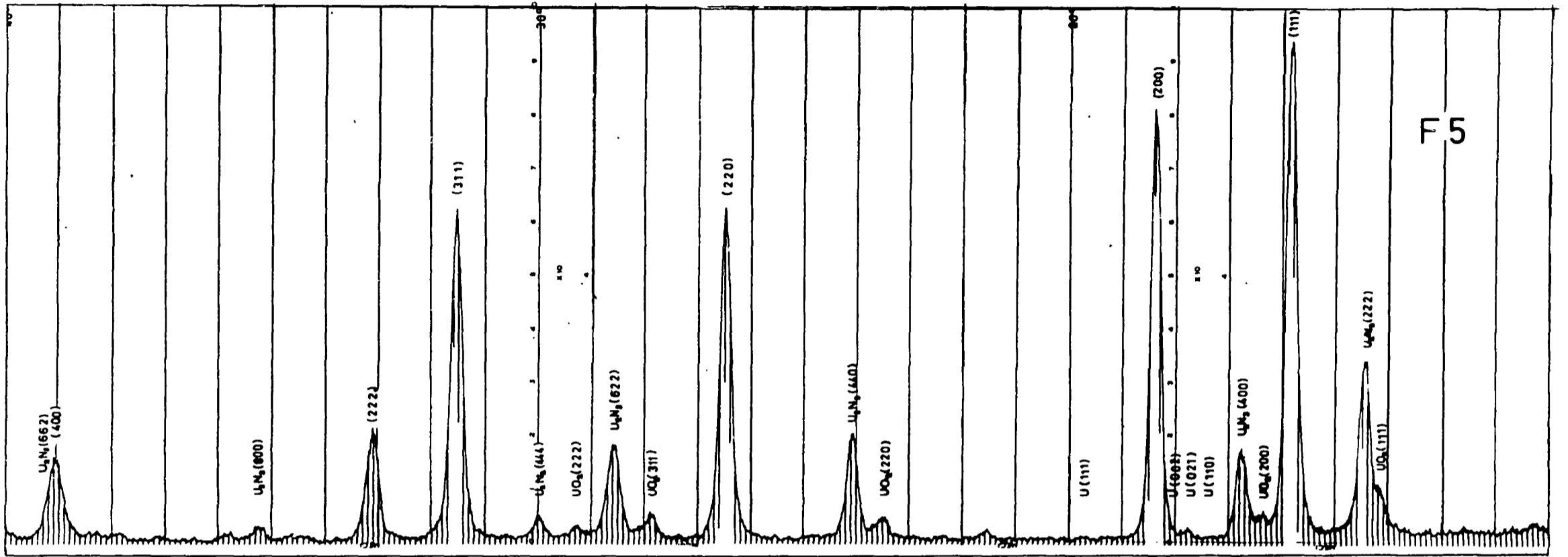


Figure 3.1.4.5. - Diagramme Rayons X d'un mélange hyperstoechiométrique

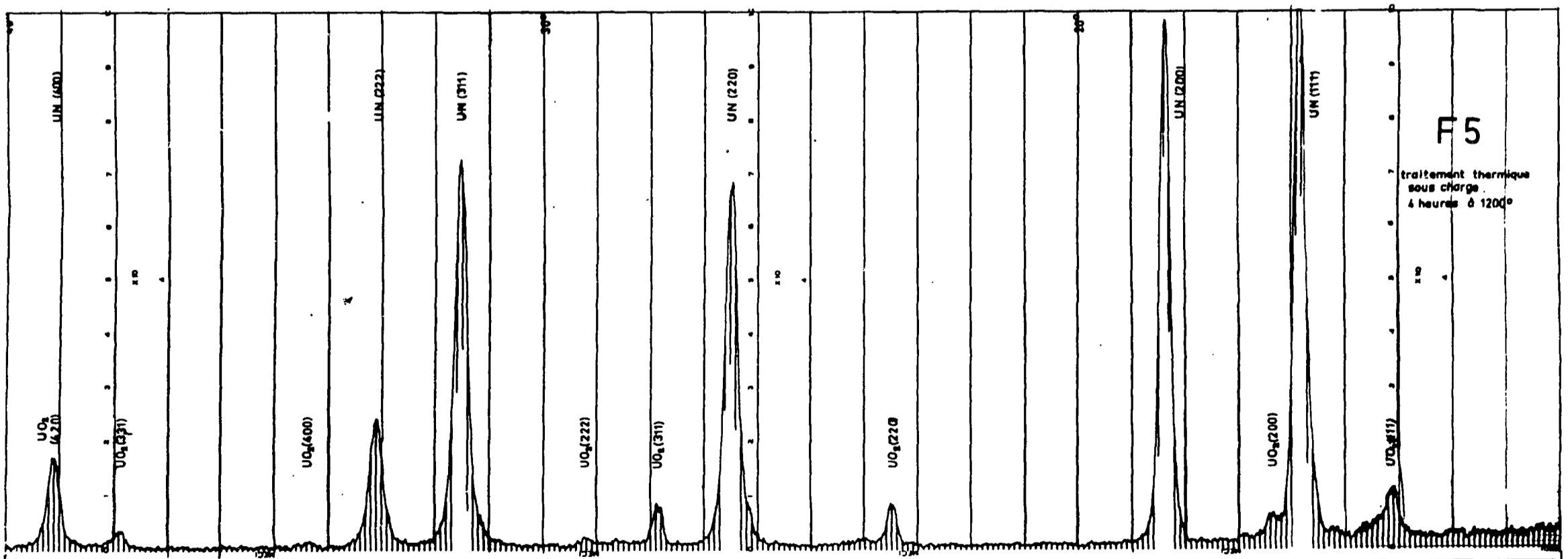


Figure 3.1.4.6. - Diagramme Rayons X d'un mélange hyperstoechiométrique traité 4 heures à 1.200°C

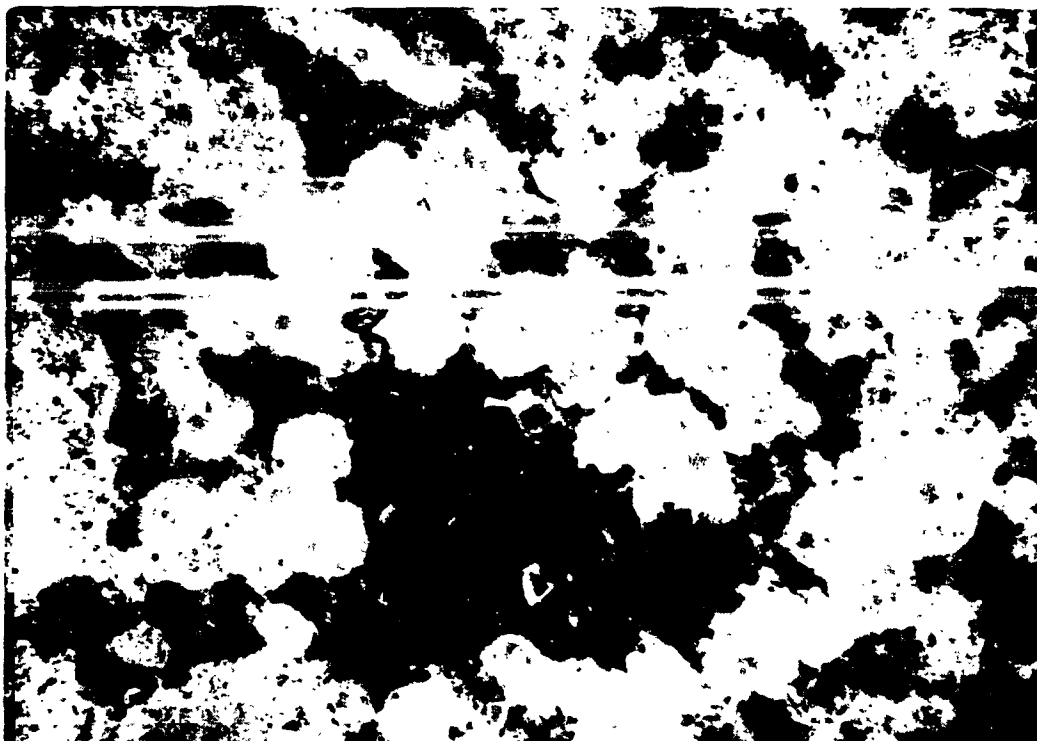


Fig. 3.1.5.1. - Micrographie d'un cermet 60 pour cent UN

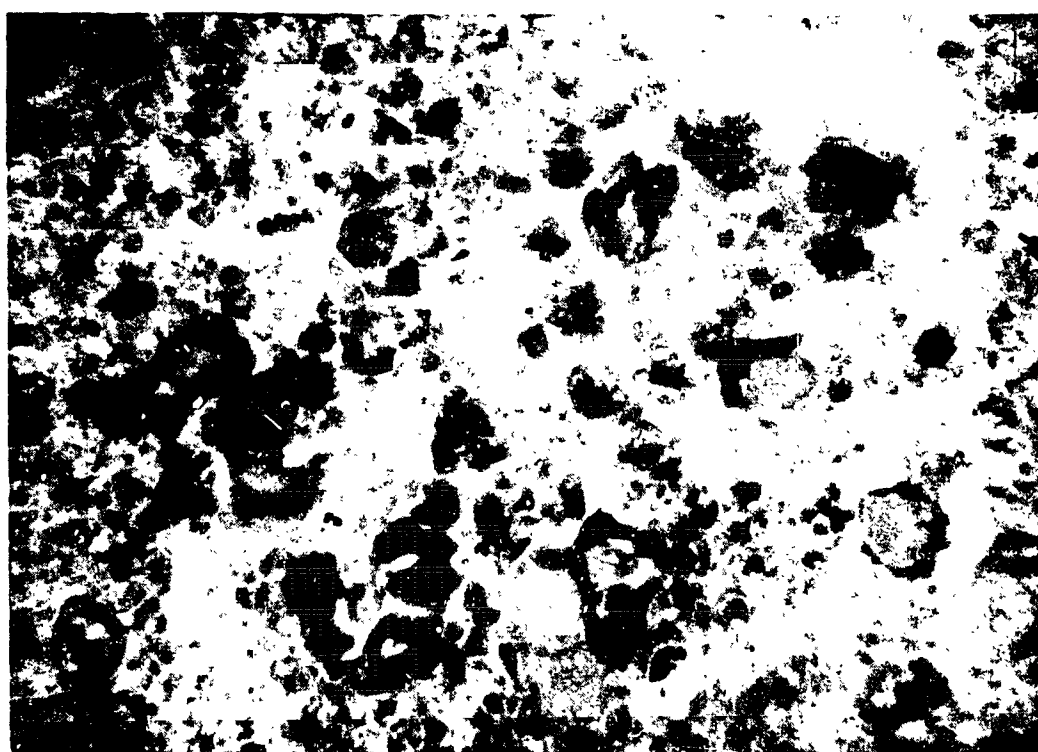


Fig. 3.1.5.2. - Micrographie d'un mononitride stoechiométrique

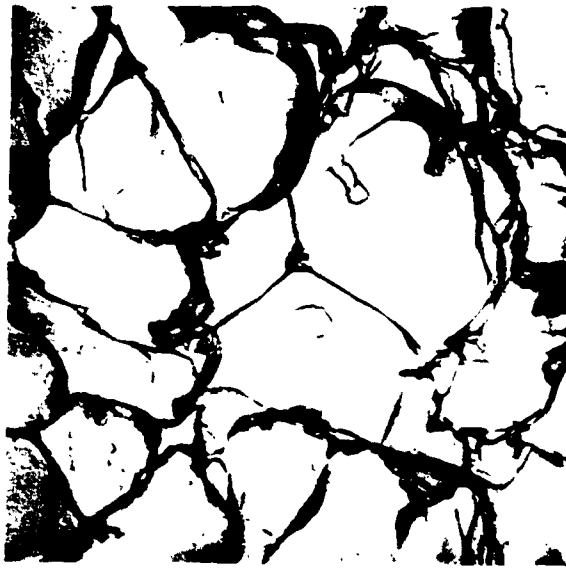


Fig. 3.1.5.3. - Microscopie électronique - mononitrure stoechiométrique

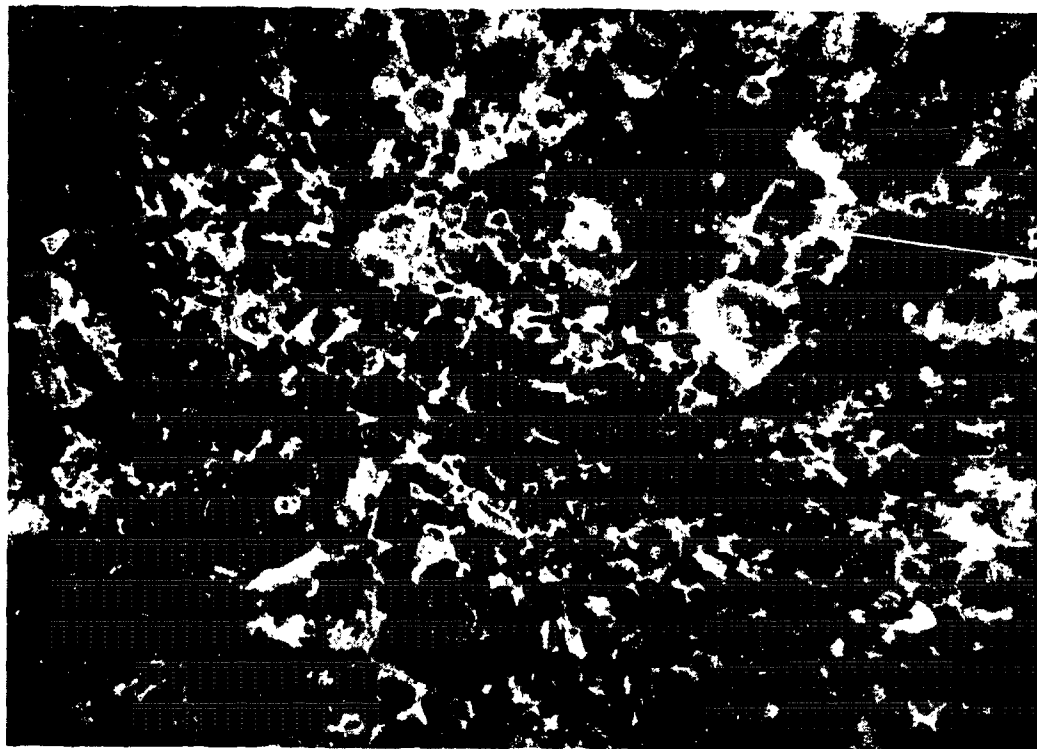


Fig. 3.2.2. - Micrographie d'un cermet 60 pour cent UN traité 250 h à 1100 °C

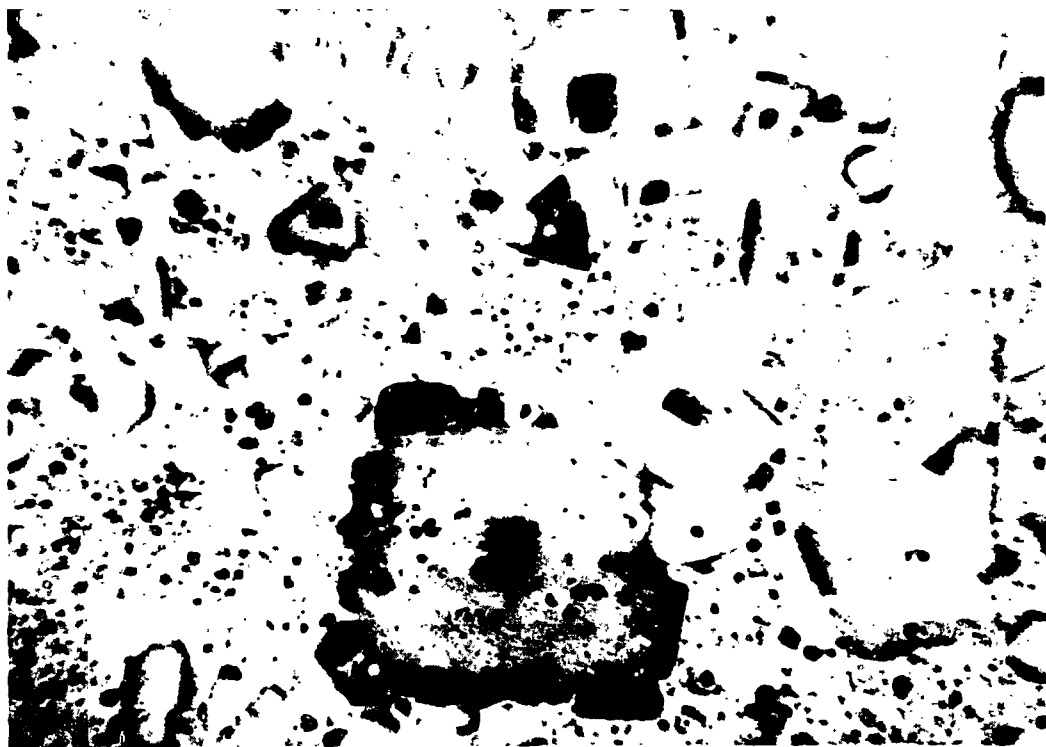
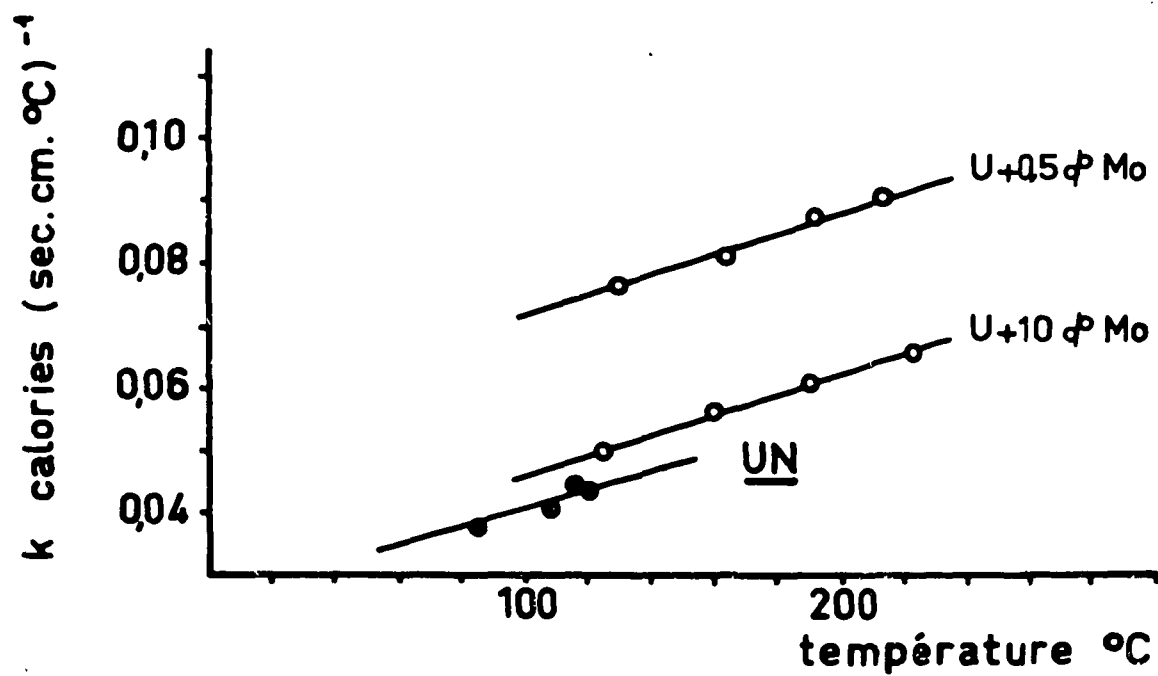


Fig. 3.2.3. - Micrographie d'un mononitride stoechiométrique traité 70 heures à 1100 °C

FIG. 3.3

CONDUCTIBILITÉ THERMIQUE DU
MONONITRURE D'URANIUM



FIN