

PRÉSIDENCE DU CONSEIL
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

Contribution à l'étude du frittage de l'oxyde d'uranium

par

A. BEL et Y. CARTERET

Rapport CEA n° **994**

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

BEL A., CARTERET Y.

Rapport CEA n° 994

Contribution à l'étude du frittage de l'oxyde d'uranium.

Summary. — On examine l'influence de différents facteurs sur le frittage de l'oxyde d'uranium. Sont particulièrement prises en considération :

- la taille et la forme des grains de la poudre initiale,
- la surface spécifique de la poudre initiale,
- la composition chimique de l'oxyde,
- ainsi que la nature de l'atmosphère durant le frittage.

D'autre part, une technique de frittage de l'oxyde d'uranium à l'échelle semi-industrielle est présentée.

1958

23 pages

BEL A., CARTERET Y.

Report CEA n° 994

Contribution to the study of the sintering of uranium oxide.

Summary. — The sintering of uranium oxide has been considered and the following factors have been particularly taken in consideration :

- the particle size and the particles in shape of the initial powder,
- the specific area of the initial powder,
- the chemical composition of the oxide,
- and the medium in which the sintering was carried out.

A method of sintering uranium oxide on semi-industrial scale is presented.

1958

23 pages

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU FRITTAGE DE L'OXYDE D'URANIUM

par

A. BEL - Y. CARTERET

Commissariat à l'Energie Atomique

- Introduction -

- 1.- Les premières préparations d'oxyde d'uranium fritté faites en France ont utilisé comme matière première l'oxyde d'uranium fabriqué par l'Usine du Bouchet en vue de sa fluoration. Sa surface spécifique est de 1 à 2 m²/g et sa composition chimique moyenne est UO_{2,05}. Cette matière première est disponible en grandes quantités dans le cycle normal des fabrications ; elle est malheureusement peu apte au frittage.
- 2.- Les conditions de sa mise en oeuvre sont les suivantes : broyage humide à boulets jusqu'à une granulométrie voisine de 1 μ ; mise en forme à la presse verticale après incorporation de 0,25 % d'acide stéarique et 1,75 % de camphre ; évaporation des liants organiques sous vide à 150°C ; frittage à 1650°C en atmosphère d'ammoniac craqué dans des fours à résistances de molybdène ; rectification des surfaces cylindriques et planes.
- 3.- Les densités obtenues, légèrement variables avec la dimension des pièces, ne dépassent guère 10,0. A titre d'exemple, les densités d'un lot de 1300 kg de pastilles cylindriques de diamètre 16 mm et de hauteur 19 mm oscillent entre 9,8 et 10,1.
- 4.- Ces caractéristiques permettent une étude neutronique de réseau ou la construction d'une pile telle que Zoé, mais sont insuffisantes pour un combustible d'une pile de puissance.

- 5.- Ce travail comporte d'une part l'étude de la préparation d'oxyde d'uranium en poudre à partir de peroxyde hydraté, d'autre part l'examen du comportement de ces poudres lors de leur frittage en atmosphère d'hydrogène.
- 6.- Le peroxyde d'uranium a été choisi comme point de départ de préférence aux uranates d'ammonium, à cause de la relative simplicité de son évolution chimique vers les oxydes inférieurs. Le choix de l'hydrogène comme atmosphère de frittage se justifie par le souci d'obtenir un produit fini de composition stoechiométrique. D'ailleurs, quelques résultats comparatifs sont indiqués concernant des frittages en atmosphère neutre.
- 7.- Les interprétations du mécanisme du frittage de l'oxyde d'uranium qui ont été proposées ont fait intervenir l'écart à la stoechiométrie, la nature de l'atmosphère de frittage ou la granulométrie des poudres de départ (1) (2).
- 8.- Il est bien connu que l'oxyde UO_2 fraîchement réduit n'est pas stable à l'air et que sa réoxydation ménagée conduit à un oxyde dont la maille cristalline est d'autant plus surchargée en oxygène que sa surface spécifique est plus grande.
- 9.- L'écart à la stoechiométrie étant généralement concomittant avec une grande surface spécifique, il était indiqué de tenter d'isoler les influences respectives de ces deux facteurs sur le processus de frittage.

I - Préparation de l'oxyde d'uranium en poudre -

- 10.- UO_2 peut être préparé par réduction d' UO_3 ou d' U_3O_8 par l'hydrogène. UO_3 et U_3O_8 sont obtenus par calcination d' UO_4 respectivement à $350^\circ C$ et à $750^\circ C$. Or, UO_3 réduit à $650^\circ C$ permet l'obtention d' UO_2 à grande surface alors que U_3O_8 réduit dans les mêmes conditions fournit un UO_2 de faible surface. On est donc amené à penser que la calcination d' UO_4 à des températures intermédiaires peut permettre d'obtenir des produits de surface spécifique intermédiaire.
- 11.- On s'est attaché à préciser les phénomènes physico-chimiques qui interviennent lors de :
- l'évolution d' UO_4 en fonction de la température de calcination à l'air
 - la réduction des divers produits obtenus par calcination d' UO_4
 - l'évolution d' UO_2 dans différentes atmosphères en fonction de la température.

1/ Techniques expérimentales

A - Préparation d' UO_2

- 12.- UO_3 , U_3O_8 et les oxydes de compositions intermédiaires ont été préparés par chauffage dans un courant d'air, soit sec, soit humide (la tension de vapeur d'eau étant maintenue constante à la valeur $p = 38$ mm), à partir d' UO_4 hydraté de fabrication industrielle (Usine du Bouchet) préalablement séché à l'étuve et homogénéisé par broyage et tamisage.
- 13.- La réduction de ces oxydes en UO_2 est assurée par action de l'hydrogène purifié par passage à $200^\circ C$ sur du cuivre déposé sur kieselguhr. La montée en température et le refroidissement ont lieu dans l'atmosphère d'hydrogène. L'appareil est ensuite balayé par un faible courant d'azote chargé de 2 % d'oxygène environ. UO_2 ainsi traité se réoxyde lentement à l'air sans élévation notable de la température : il n'est plus pyrophorique.

B - Etude des poudres

a/ Dosage de l'oxygène

- 14.- L'oxyde chauffé dans un courant d'oxygène sec à $750^\circ C$ est transformé en U_3O_8 ; la teneur en uranium est déduite par pesée. A la sortie du tube de réaction, l'oxygène est desséché par du perchlorate de magnésium, ce qui permet de déterminer la quantité d'eau contenue dans les oxydes. Cette teneur en eau n'est généralement pas négligeable, en particulier dans le cas de poudres de grandes surfaces spécifiques. La teneur en oxygène de l'oxyde est obtenue par différence.

b/ Mesure de la surface des poudres

- 15.- La surface des poudres a été mesurée par application de la méthode d'adsorption de gaz à basse température, de Brunauer, Emmett et Teller (3) en utilisant, soit l'azote pour les grandes surfaces, soit le krypton pour les petites surfaces. Il est possible de mesurer ainsi avec une précision de 5 % des surfaces supérieures à $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 16.- On a établi que la réoxydation de poudres de surfaces 10, 15, $25 \text{ m}^2/\text{g}$, si elle est faite sans élévation de température, n'entraîne pas de diminution de la surface spécifique. Les mesures de surface d' UO_2 ont donc été effectuées sur les produits réoxydés.

- 17.- L'examen des poudres au microscope électronique montre que la forme des particules ne se rapproche qu'exceptionnellement d'une forme sphérique. Il ne paraît donc pas utile de chercher à évaluer, à partir de la surface spécifique, la taille des particules supposées sphériques. On constate qu'il n'y a pas de différence notable d'aspect, entre la particule d' UO_3 et celle d' UO_2 qui en dérive d'une part (Figure 1 a₁, a₂, a₃), entre la particule d' U_3O_8 et celle d' UO_2 qui en dérive d'autre part (Figure 1 b₁, b₂).

c/ Rayons X

- 18.- Ils permettent l'identification des phases en présence :
 U_3O_8 - UO_2 .
- 19.- UO_3 obtenu par calcination du peroxyde est amorphe et ne peut être décelé aux rayons X.
- 20.- Ainsi, les poudres peuvent être caractérisées :
- par leur formule chimique brute
- par leur surface spécifique exprimée en m^2/g
- par l'identification des phases en présence.
- 21.- Or, en ce qui concerne UO_2 , il est possible de mettre en évidence une relation entre la formule chimique et la surface spécifique.
- 22.- Il est en effet bien connu que UO_2 fraîchement réduit n'est pas stable en présence d'oxygène et s'oxyde dès la température ambiante.
- 23.- Si cette oxydation a lieu dans des conditions telles que la température ne s'élève pas notablement, il n'y a pas de changement de système cristallographique (4) (5) (6) (7) (8).
- 24.- Deux phénomènes ont pu être mis en évidence :
- une oxydation superficielle, très exothermique, dépendant essentiellement de la grandeur de la surface.
- Une pénétration de l'oxygène à l'intérieur du réseau, entraînant d'ailleurs une légère contraction de la maille, phénomène assez lent et dont la vitesse dépend de la température, de l'étendue de la surface et de la pression d'oxygène.
- 25.- On peut donc prévoir qu'à température ambiante et en présence de l'air atmosphérique, un oxyde d'uranium de surface donnée évoluera vers un UO_2 non stoechiométrique de teneur en oxygène déterminée. L'expérience confirme cette hypothèse et il est possible de tracer la courbe de variation de l'écart à la stoechiométrie en fonction de la surface de la poudre (Figure 2 - Tableau I).

- Tableau I -

Surface en m ² /g	: 1,2	: 3	: 7	: 10,5	: 11,5	: 12,5	: 17	: 19
Formule UO _x	: 2,00	: 2,06	: 2,13	: 2,21	: 2,22	: 2,21	: 2,25	: 2,29

2/ Résultats expérimentaux et discussion

a/ Etude de la décomposition d'UO₄ hydraté dans l'air sec ou humide en fonction de la température pour une durée de calcination isotherme constante de 2 heures

- 26.- Les résultats sont consignés dans le tableau II.
- 27.- 1°/ Les rayons X montrent dès 410°C l'apparition de la phase U₃O₈ d'ailleurs mal cristallisée. La cristallisation se poursuit lorsque la température de décomposition s'élève. A 750°C, on a U₃O₈ bien cristallisé.
- 28.- Il semble donc que l'évolution du produit vers U₃O₈ encore mal organisé s'accompagne d'une augmentation considérable de la surface de la poudre ; on assiste ensuite à une recristallisation de U₃O₈ et, simultanément, à une diminution de la surface de la poudre. U₃O₈ bien cristallisé ne présente plus qu'une surface de l'ordre de 1 m²/g.
- 29.- 2°/ La surface finalement obtenue lors du traitement thermique du produit est le résultat de la compétition de deux phénomènes :
décomposition en U₃O₈ qui tend à augmenter la surface et recristallisation de cet U₃O₈ qui tend à la diminuer.
- 30.- Cette recristallisation semble accélérée par la présence de vapeur d'eau : alors qu'à 500°C en air sec, la surface de la poudre est de 15 m²/g, elle n'est plus que de 10 m²/g en air humide.
- 31.- Ainsi, l'évolution vers U₃O₈, lente à 400°C, devient rapide à 450°C. La vitesse de cristallisation d'U₃O₈ est rapide dès 500°C. Elle est encore augmentée par la présence de vapeur d'eau.

- Tableau II -

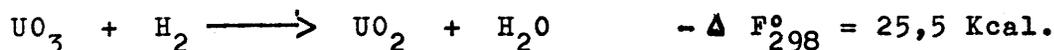
Température de calcination en °C	Air sec			Air humide		
	Surface de la poudre	Dosage		Surface de la poudre	Dosage	
	en m ² /g de poudre	en m ² /g de poudre	% U : Formule brute	en m ² /g de poudre	en m ² /g de poudre	% U : Formule brute
100	7	10,5	: 68,45 :	:	:	:
310	6	7,5	: 80,28:UO ₃ ,50 0,10 H ₂ O :	6,5	8,5	: 77,25:UO ₃ ,35 0,85 H ₂ O
360	7	9	: 81,17:UO ₃ ,35 0,07 H ₂ O :	7,5	9	: 80,4 :UO ₃ ,45 0,15 H ₂ O
410	15	18,5	: 82,56:UO ₃ ,05 0,08 H ₂ O :	18,5	22	: 81,33:UO ₃ ,15 0,04 H ₂ O
470	17	20	: 82,35:UO ₃ ,10 0,06 H ₂ O :	10	13	: 83,22:UO ₂ ,95 0,03 H ₂ O
500	13	15,5	: 83,16:UO ₂ ,90 0,10 H ₂ O :	9	10,5	: 83,02:UO ₂ ,85 0,20 H ₂ O
560	10	11,5	: 83,49:UO ₂ ,85 0,10 H ₂ O :	6	7	: 84,4 :UO ₂ ,70 0,04 H ₂ O
600	5	5,5	: 84,10:UO ₂ ,75 0,07 H ₂ O :	4,5	5	: 84,64:U ₃ O ₈ 0,03 H ₂ O
640	2	2	: 84,78:U ₃ O ₈ 0,02 H ₂ O :	3,5	4	: 84,73:U ₃ O ₈ 0,01 H ₂ O
670	1,5	2	: 84,8 :U ₃ O ₈ :	2	2,5	: 84,8 :U ₃ O ₈ :
750	1	1,2	: 84,8 :U ₃ O ₈ :	:	:	:

b/ Relation entre la surface du produit initial et la surface de l'UO₂ obtenu

32.- UO₃ et U₃O₈ sont réductibles en UO₂ par l'hydrogène à 400°C avec une vitesse appréciable. Cette vitesse croît rapidement lorsque la température s'élève.

33.- D'après les résultats qui viennent d'être exposés, on peut s'attendre, lors de cette opération de réduction en UO₂, à plusieurs réactions concomitantes :

a) la réduction d'UO₃ par l'hydrogène, exothermique, avec formation de vapeur d'eau



b) l'évolution d'UO₃ en U₃O₈ sensible au-delà de 400°C

c) la recristallisation d'U₃O₈ avec diminution de surface spécifique, favorisée au-dessus de 400°C par la présence de la vapeur d'eau formée.

d) enfin, l'évolution possible dans l'hydrogène humide de la surface de poudre d'UO₂ formé :

l'expérience a montré que, jusqu'à 550°C, la surface d'un UO₂ de 25 m²/g n'évolue pas dans une atmosphère d'hydrogène contenant de la vapeur d'eau à une pression de 20 mm.

34.- Le phénomène de cristallisation d'U₃O₈ contribue à abaisser la surface spécifique et doit donc être contrôlé.

35.- Il a paru plus simple, pour se rendre maître de l'évolution de la granulométrie au cours de la réaction de réduction, d'éviter toute transformation secondaire, donc de rester en deçà de leur seuil d'apparition.

36.- Les précautions prises sont donc les suivantes :

- la réduction est conduite à 400°C
- on doit éviter d'opérer sur des poudres en couche épaisse, car la chaleur dégagée par la réduction pourrait, étant donné la faible conductibilité thermique de la masse, provoquer localement des élévations importantes de température
- le débit d'hydrogène doit être suffisant pour permettre l'évacuation de la vapeur d'eau au fur et à mesure de sa formation

37.- Pratiquement, on a observé une excellente reproductibilité des surfaces spécifiques obtenues en opérant dans les conditions suivantes :

- chauffage à 400°C sous hydrogène
- palier de 2 h. à 400°C
- palier de 2 h. à 650°C.

- 38.- On obtient alors des oxydes UO_2 dont la surface spécifique est du même ordre de grandeur que celle de l'oxyde supérieur dont ils sont issus.
- 39.- Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III illustré par la Figure 3.

- Tableau III -

Surface du produit initial en m^2/g	Surface d' UO_2 en m^2/g
1	1
6	5
11	8
11	9,5
13	11
15	17
20	19

- 40.- Ces résultats sont valables pour des oxydes de départ dont la surface spécifique est stable à une température de calcination au moins égale ou supérieure à la température de réduction (400°C).
- 41.- Remarque : Dans la pratique, la surface spécifique du produit initial peut être ajustée par les conditions techniques de l'opération : régime de température, disposition du produit en poudre, vitesse de passage des gaz.
- 42.- Ces résultats montrent qu'à partir d' UO_4 , il est possible de préparer des UO_2 de surfaces différentes et donc de formules différentes en agissant sur la température de calcination d' UO_4 , le produit obtenu étant ensuite réduit à basse température.

3/ Evolution des surfaces spécifiques des poudres d'UO₂ dans différentes atmosphères

43.- Deux cas doivent être envisagés : celui d'UO₂ stoechiométrique et celui d'UO₂ non stoechiométrique.

A - Evolution dans l'hydrogène sec

44.- Le cas d'UO₂ non stoechiométrique se confond alors avec celui d'UO₂ stoechiométrique. En effet, la réduction a lieu dès 400°C, sans diminution de surface.

45 - Le tableau IV rassemble les résultats obtenus sur deux produits A et B, de surfaces spécifiques initiales différentes, maintenus pendant deux heures dans l'hydrogène sec.

- Tableau IV -

Température de chauffage	Surface en m ² /g	
	A	B
600	10,5	18
780	10	18
1000	6,5	12
1400	< 1	< 1

46.- Jusqu'à 780°C, la surface se maintient donc constant, et ne commence à diminuer qu'à une température comprise entre 780 et 1000°C. Plus précisément, d'autres expériences, dont les résultats complets seront exposés ultérieurement, indiquent que cette température est située entre 800 et 850°C. Les valeurs des surfaces obtenues sont les mêmes pour des durées de chauffage de deux, quatre ou six heures.

B - Evolution dans le vide ou l'argon

a/ UO₂ stoechiométrique

47 - Le chauffage dans les mêmes conditions d'une poudre d'UO₂ de 10 m²/g dans l'hydrogène, le vide ou l'argon à 1000°C, a conduit aux résultats rassemblés dans le tableau V.

- Tableau V -

Atmosphère	Surface en m ² /g
Hydrogène	7
Vide	0,5
Argon	0,3

48.- L'évolution dans le vide d'une poudre d'UO₂ de 25 m²/g montre que la surface reste stable jusqu'à 600°C. Elle commence à diminuer à cette température ; c'est entre 700 et 800°C que l'évolution est la plus rapide (Figure 4).

b/ UO₂ non stoechiométrique

49.- Le chauffage sous vide pendant deux heures d'une poudre de formule UO_{2,30} de surface 19 m²/g a donné les résultats réunis dans le Tableau VI.

- Tableau VI - (Figure 5)

Température	Surface en m ² /g
120	19
300	18,5
400	18
500	16
600	11
700	7,5
750	6,1

50.- Les clichés de Debye montrent l'apparition de la phase orthorhombique dès 600°C.

Discussion des résultats

- 51 - La réduction de la surface de la poudre d' UO_2 stoechiométrique s'amorce plus tôt dans le vide ou l'argon que dans l'hydrogène. Ces résultats tendent à confirmer ceux obtenus par Anderson (9) qui a mis en évidence une adsorption d'hydrogène à la surface d' UO_2 . L'hydrogène adsorbé s'opposerait au frittage et ce n'est que lors de sa désorption que la surface de l'oxyde deviendrait réactive.
- 52.- Dans l'hydrogène, la surface d' UO_2 ne commence à évoluer qu'à une température supérieure à $800^\circ C$. C'est donc à cette température que l'hydrogène commencerait à se désorber à la pression atmosphérique. Par contre, si la pression de l'hydrogène diminue (vide ou remplacement de l'hydrogène par de l'argon), la désorption de l'hydrogène adsorbé au cours de la réduction a lieu à plus basse température. C'est ainsi qu'une poudre d' UO_2 stoechiométrique, de surface $18 \text{ m}^2/\text{g}$, chauffée dans l'argon à $850^\circ C$ pendant quatre heures, voit sa surface diminuer jusqu'à $1 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 53.- L'évolution dans le vide de la surface d' UO_2 non stoechiométrique montre que la variation de surface n'est pas très différente de celle d' UO_2 stoechiométrique. Toutefois, tandis que dans ce dernier cas il s'agit d'un phénomène superficiel, il est possible qu'intervienne en outre un phénomène de cristallisation dans le cas d' UO_2 de composition très éloignée de la stoechiométrie ($UO_{2,3}$). Dans ce cas, l'apparition de la phase U_3O_8 accompagne en effet la diminution de surface et l'on sait qu' U_3O_8 cristallisé, qu'il provienne de la combustion d' UO_2 ou de la décomposition d' UO_3 , a toujours une faible surface ($1 \text{ m}^2/\text{g}$).
- 54.- Il est légitime de considérer les variations de surface spécifique dans différentes atmosphères comme autant d'indications sur le comportement de comprimés d' UO_2 , traités dans des conditions analogues, au cours d'une opération de frittage réel.
- 55.- Cette interprétation se trouve illustrée par la Figure 6 qui montre l'aspect au microscope électronique d'une poudre d' UO_2 , traitée par l'hydrogène à $850^\circ C$, de surface $18 \text{ m}^2/\text{g}$ (Figure 6 a), et de la même poudre d' UO_2 traitée d'abord par l'hydrogène puis par l'argon à $850^\circ C$ et de surface $1 \text{ m}^2/\text{g}$ (Figure 6 b).

II - Etude du frittage

56 - Des frittages d'oxydes de surfaces spécifiques et de rapports O/U variables ont été menés, sous hydrogène à 1.200, 1.400, 1.500 et 1.600°C.

57.- Toutes les manipulations de poudres (réduction, incorporation de liants organiques, pressage, frittage) ont été réalisées en boîtes à gants, de manière à permettre également le traitement de produits sensiblement stoechiométriques.

1/ - Préparation des poudres.

58.- Les poudres d'oxyde sont préparées suivant les techniques décrites plus haut :

a/ calcination d'UO₄ hydraté :

effectuée à une température variable suivant la surface désirée de l'oxyde intermédiaire.

b/ réduction de l'oxyde intermédiaire :

montée en température à 400° à la vitesse de 300°/heure
palier de 2 heures à 400°C

nouvelle montée de température à raison de 300°/heure jusqu'à la température fixée

palier de 2 heures à cette température

Pendant toute l'opération, on maintient un débit d'hydrogène de 10 Litres/heure pour 60 grammes d'oxyde.

c/ réoxydation ménagée d'UO₂ :

pour la préparation des poudres non stoechiométriques.

2/ - Préparation des comprimés.

59.- Le liant de pressage (0,25 % de stéarine et 2,75 % de camphre par rapport au poids d'oxyde) était introduit sous forme de solution dans l'éther.

60.- Après malaxage et évaporation sous vide du solvant, la mise en forme était effectuée sous une presse de 50 Tonnes. L'outillage était du type à double effet, à matrice flottante de diamètre 10 mm.

61.- Les hauteurs de chambre étaient telles que les comprimés crus avaient une hauteur de 6 à 8 mm ; la pression de mise en forme était

de 2,5 à 5 T/cm².

3/ - Frittage.

62.- Le four utilisé, placé dans une boîte à gants, était un four à résistance apparente de molybdène. Les températures étaient mesurées avec un couple platine rhodié - platine, placé dans une gaine d'alumine frittée, reposant sur la sole à proximité immédiate des échantillons, dans la zone de température homogène.

63.- L'hydrogène était purifié par passage sur des copeaux d'alliage titane-zirconium à 800°; avant son introduction dans le four.

64 - Le programme de température était le suivant :

- montée en 1 heure à 300°C.
- palier de 2 heures à cette température pour favoriser l'élimination des liants.
- montée de 300°/heure jusqu'à la température de frittage.
- palier de 3 heures.
- refroidissement à la même vitesse.

4/ - Contrôle.

65 - La densité apparente a été mesurée par pesée hydrostatique ; la porosité ouverte par remplissage des pores sous vide par de l'eau distillée.

66.- La densité théorique de l'oxyde a été prise égale à 10,97.

67.- Les examens optiques ont été faits sur des surfaces polies à la poudre de diamant et attaquées par des vapeurs nitreuses sèches.

68.- Les micrographies électroniques ont été faites sur des répliques rhodoïd-carbone de fractures des pièces frittées.

5/ - Résultats expérimentaux et discussion.

69.- Dans le tableau VII sont réunis les résultats relatifs aux frittages en atmosphère d'hydrogène.

- Tableau VII -

N°	Matière première	Température de réduction	Surface spécifique	O/U	Température de frittage.	Densité apparente	Porosité ouverte
1	UO ₃	1450	1 m ² /g	2,0	1.400	7,7	29 %
2	15 m ² /g	"	"	"	1.600	8,6	20 %
3	UO ₃	1200	3 m ² /g	2,02	1.500	10,2	0
4	15 m ² /g	"	"	"	1.600	10,3	0
5	UO ₃	1000	4 m ² /g	2,05	1.400	10,2	0
6	15 m ² /g	"	"	"	1.600	10,4	0
7	UO ₃	1000	5 m ² /g	2,05	1.500	10,35	0
8	15 m ² /g	"	"	"	1.600	10,4	0
9	UO ₃ -U ₃ O ₈	850	8 à 9 m ² /g	2,09	1.400	10,5	0
10	13 m ² /g	"	"	2,15	1.400	10,7	0
11	UO ₃ -U ₃ O ₈	650	11 m ² /g	2,06	1.400	10,5	0
12	"	"	"	2,10	1.400	10,5	0
13	13 m ² /g	"	"	2,17	1.400	10,55	0
14	UO ₃ U ₃ O ₈ 13 m ² /g	650	13 m ² /g	2,06	1.200	10,6	0
15	UO ₃	650	15 m ² /g	2,10	1.400	10,55	0
16	15 m ² /g	"	"	2,10	1.600	10,0	3 %
17	UO ₃	650	17,5 m ² /g	2,20	1.500	10,05	1 %
18	15 m ² /g	"	"	"	1.600	10,0	1 %

- 70.- De premières conclusions peuvent être tirées de ces essais :
- 71.- 1°) Pour une température de frittage donnée, la densité obtenue croît avec la surface spécifique de l'oxyde en poudre jusqu'à une limite voisine de la densité théorique. A 1.400°C, par exemple, une densité de 10,5 est obtenue à partir de poudres d' UO_2 de 7 m²/g et au-delà.
- 72 - 2°) Les essais 16, 17 et 18 accusent une densité apparente anormalement faible. Cela s'explique par la formation de fines craquelures sur les pièces frittées, vraisemblablement dues à un choc thermique.
- 73.- Le gradient de densité dans les pièces crues se révèle après frittage par un retrait plus important dans la section droite médiane des cylindres. Ce phénomène est d'autant plus accusé que la surface des poudres est plus importante. D'autre part, l'éjection des comprimés obtenus à partir des poudres à grande surface, provoque un écaillage de la face plane libre au dégageant.
- 74.- Il est vraisemblable qu'une mise en forme par filage sous vide puisse éviter l'un et l'autre inconvénient.
- 75.- 3°) Les différences de densité obtenues à partir de poudres d' UO_2 présentant des écarts à la stoechiométrie différents ne paraissent pas significatives.
- 76.- 4°) Les examens de micrographie optique mettent en évidence des dimensions de grains variables : ainsi à 1.400° l'essai n° 10 (figure 7) correspond à des grains de quelques microns, alors que le fritté n° 15 (figure 8) a des grains de 10 à 20 μ environ.
- 77.- 5°) La localisation des porosités est montrée par les micrographies optiques et électroniques : on constate que les pores sont en majorité disposés aux croisements des joints de grains (figure 8) Les figures 9 et 10 représentent les photographies de fractures des frittés n° 10 et 11 examinées au microscope électronique.
- 78.- 6°) La force de pressage ne paraît pas, au moins dans les limites étudiées (2,5 à 5 T/cm²) avoir d'influence sur le frittage.
- 79.- 7°) Quelques essais de frittage ont été conduits en atmosphère d'argon, à titre de comparaison.
- 80.- Le phénomène majeur observé a été le suivant :
- Pour des surfaces de poudre supérieures à 5 m²/g on assiste à un boursofflement de la partie supérieure de la pastille qui peut aller jusqu'à l'éclatement. La section droite d'une pièce révèle alors un couronne extérieure parfaitement frittée et une zone centrale très poreuse (figure 11). Cet accident est d'autant plus accusé que la surface de la poudre d'origine est plus grande, et, à surface égale, que l'écart à la stoechiométrie est plus grand.

- 81.- Il est probable que le processus de frittage débute très tôt sur les parties périphériques, le coeur des pièces restant relativement beaucoup plus froid. Lorsque la température continue à croître, le produit suroxygéné n'étant plus stable, on assisterait à une libération d'oxygène dans une pastille superficiellement frittée, ce qui provoquerait son éclatement.
- 82 - En effet, il a été possible de fritter convenablement des produits sensiblement stoechiométriques ; on n'observe alors aucune différence avec le comportement des comprimés correspondants dans l'hydrogène. Il semble qu'à 1.200°C, on obtienne un frittage aussi bon dans l'hydrogène que dans l'argon. La comparaison de ce résultat avec ceux précédemment exposés pour l'évolution de la surface des poudres nécessite de nouveaux essais actuellement en cours.

- CONCLUSIONS -

- 83.- Les modifications de structure et de granulométrie qui accompagnent la préparation d'oxyde d'uranium en poudre à partir de peroxyde ont été étudiées et une méthode de préparation d'oxyde d'uranium en poudre apte au frittage est proposée.
- 84 - La fabrication de cylindres d' UO_2 stoechiométrique de densité supérieure à 95 % de la densité théorique² peut être effectuée dans l'hydrogène, à des températures de l'ordre de 1200 à 1400°C. Le facteur déterminant, pour assurer le succès de ce frittage, est le choix de la matière première, dont la surface spécifique ne doit pas être inférieure à 8 à 10 m²/gramme.

- BIBLIOGRAPHIE -

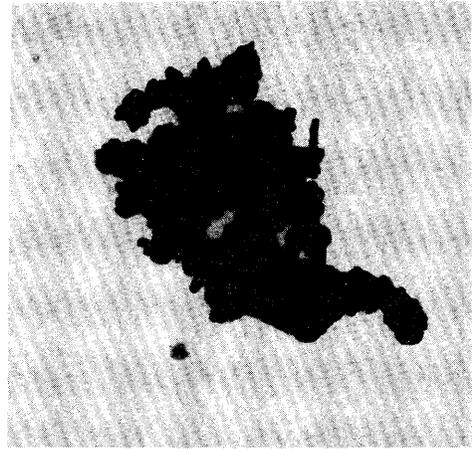
- (1) J. BELLE et B. LUSTMAN - W.A.P.D. 184 - Conférence des Eléments, Combustibles - Paris novembre (1957).
- (2) P. MURRAY et D.T. LIVEY - Progress in Nuclear Energy - vol. V 448 (1956)
- (3) S. BRUNAUER, P.H. EMMETT et E. TELLER - J.A.C.S. 60 309 (1938)
- (4) R.E. RUNDLE, N.C. BAENZIGER, A.S. WILSON et R.A. Mc DONALD - J.A.C.S. 70 49-105 (1948).
- (5) K.B. ALBERMAN et J.S. ANDERSON - J. Chem. Soc S 303 (1949)
- (6) L.E.J. ROBERTS - J. Chem. Soc 10 3.332 (1954)
- (7) P. PERIO - Thèse (1955)
Rapport C.E.A. n° 363.
- (8) S. ARONSON, R.B. ROOF, J. BELLE - J. Chem. Phys. U.S.A. 87 137-144 (1957).
- (9) J.S. ANDERSON, E.A. HARPER, S. MOORBATH, L.E.J. ROBERTS - AERE C/R 886
L.E.J. ROBERTS - AERE C/R 887.

Figure 1



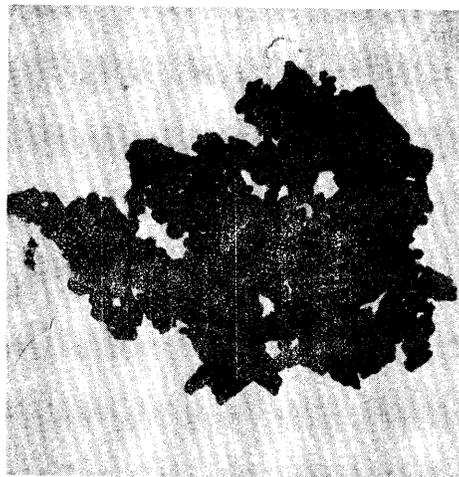
a₁

UO₄ hydraté calciné à 350°C
G = 19200



a₂

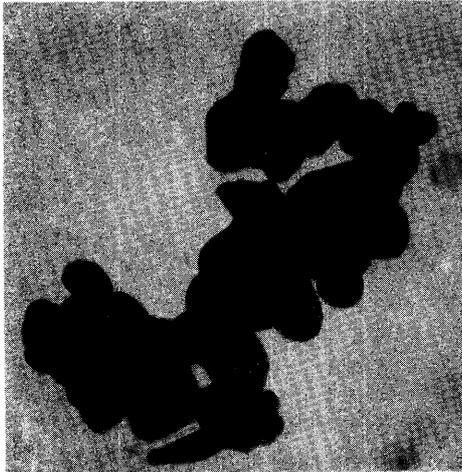
UO₃ réduit à 800°C
G = 19200



a₃

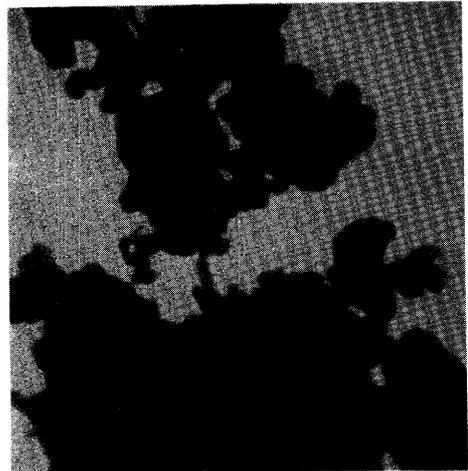
UO₃ réduit à 1000°C
G = 19200

Figure 1



b₁

UO₄ calciné à 750°C
G = 19200



b₂

U₃O₈ réduit à 650°C
G = 13000

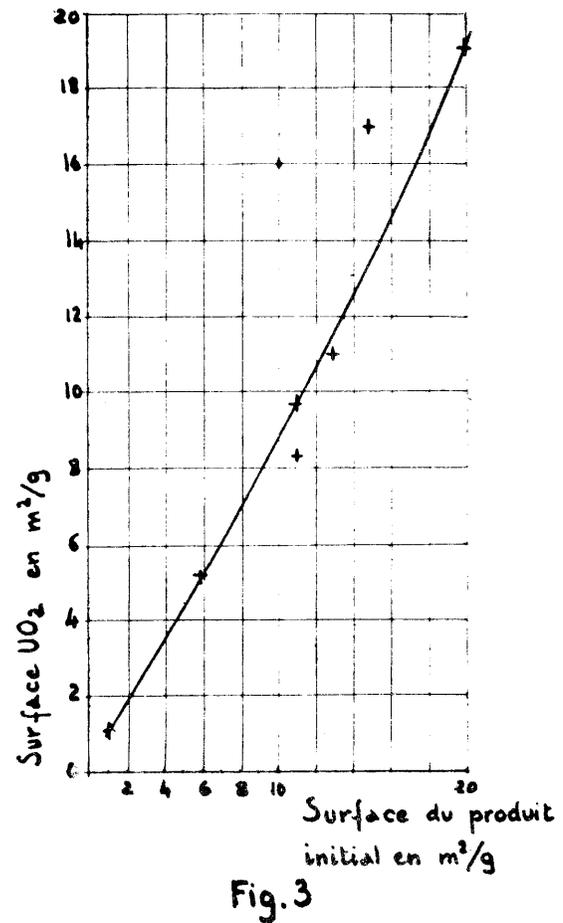
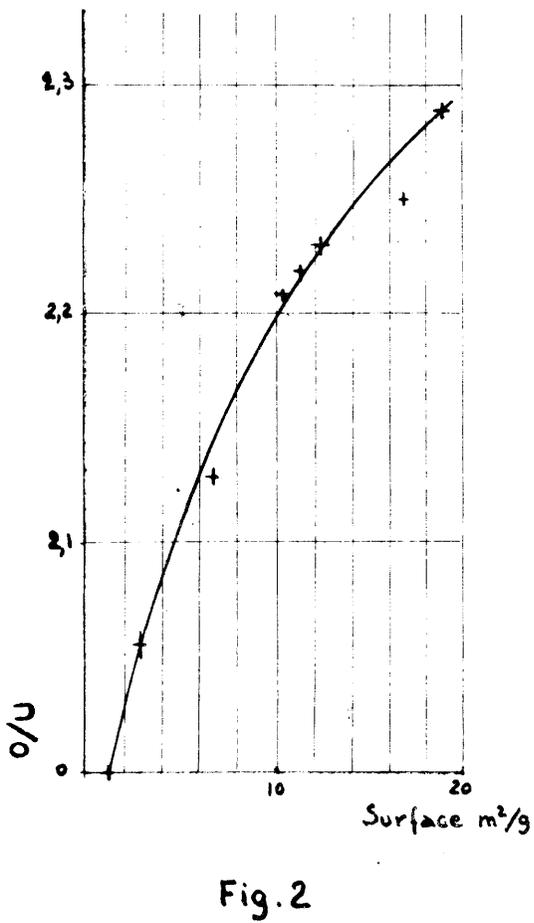
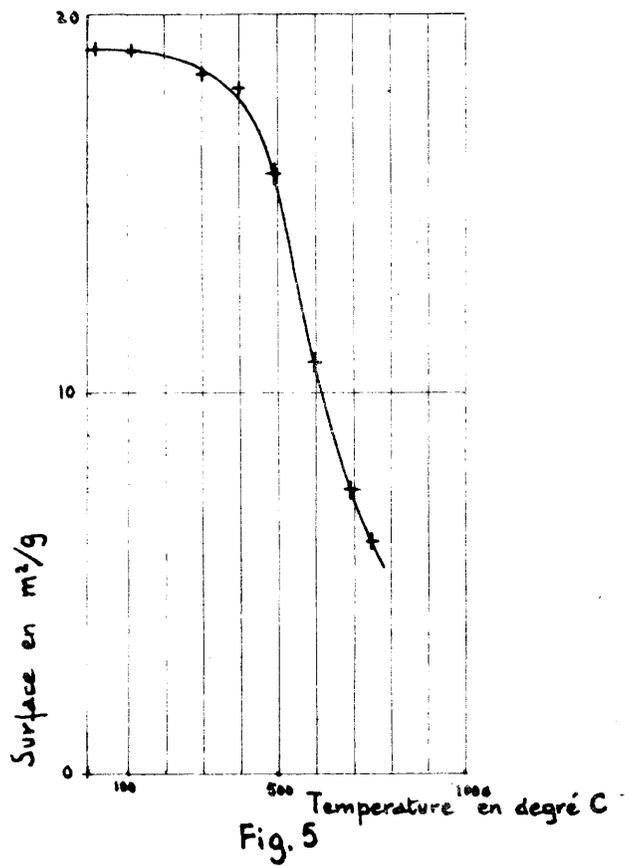
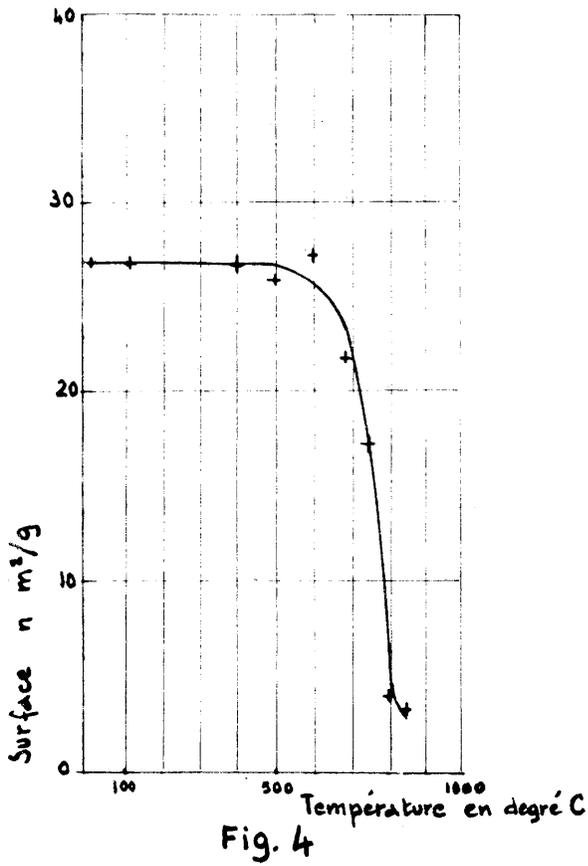


Figure 6

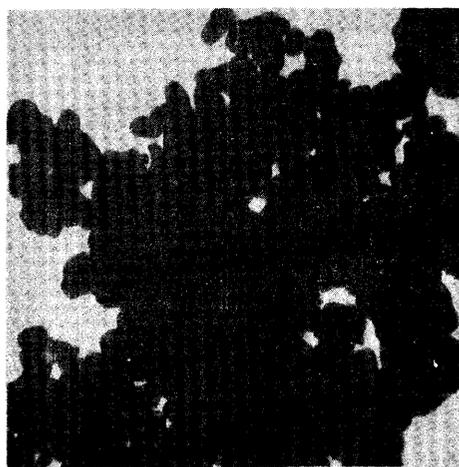


a

UO₂ traité par l'hydrogène à 850°C

S = 18 m²/g

G = 19200



b

UO₂ stoechiométrique
traité par l'argon à 850°C

S = 1 m²/g

G = 14800

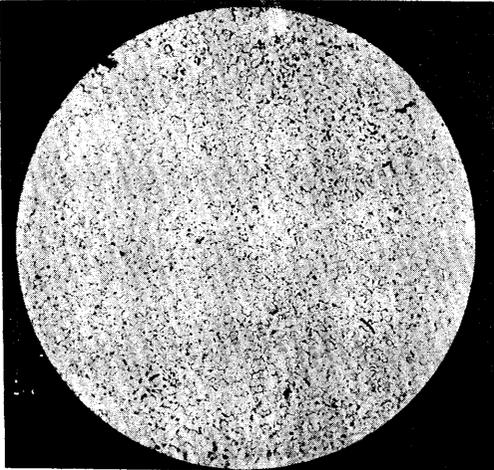


Figure 7
G = 300

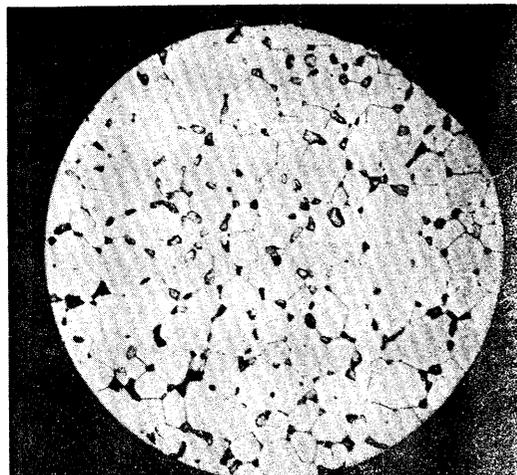


Figure 8
G = 300

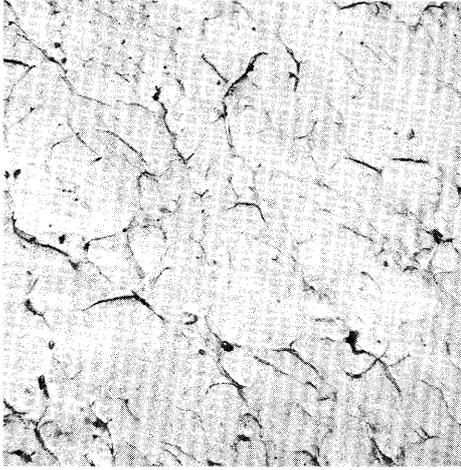


Figure 9
G = 4000

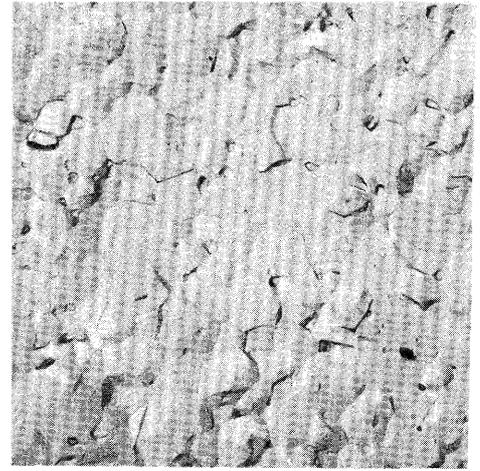


Figure 10
G = 4000

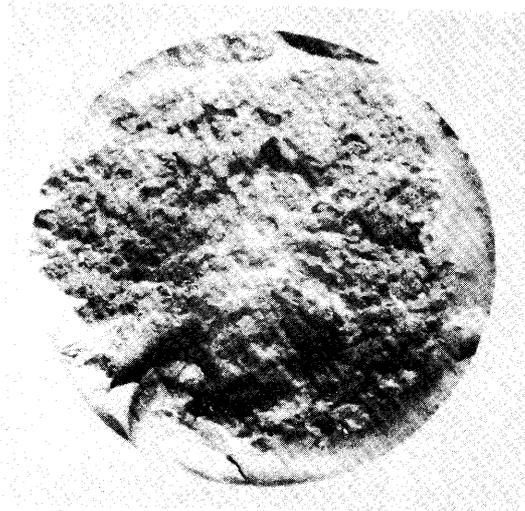


Figure 11
G = 8
