

Transformation de mélanges de poudres de trioxyde d'uranium et de carbone

Florence Poncet, Françoise Valdivieso, Michèle Pijolat

► **To cite this version:**

Florence Poncet, Françoise Valdivieso, Michèle Pijolat. Transformation de mélanges de poudres de trioxyde d'uranium et de carbone. 2ème Colloque Sciences et Technologies des Poudres, Mar 1998, Lyon, France. <emse-00787335>

HAL Id: emse-00787335

<https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/emse-00787335>

Submitted on 12 Feb 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Transformation de mélanges de poudres de trioxyde d'uranium et de carbone

F. PONCET, F. VALDIVIESO and M. PIJOLAT
*Centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne,
158 cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne, Cedex 2
FRANCE.*

Introduction

Le dioxyde d'uranium UO_2 , intermédiaire de base dans la fabrication du combustible nucléaire, est généralement obtenu par réduction du trioxyde d'uranium UO_3 . D'après Tomlinson¹, la réduction s'effectue en deux étapes successives : (1) la transformation du trioxyde d'uranium UO_3 en oxyde U_3O_8 vers 600-700 °C et (2) la réduction de l'oxyde U_3O_8 en dioxyde d'uranium par l'hydrogène vers 520°C.

Il est également possible de réduire le trioxyde d'uranium en dioxyde d'uranium par le carbone²⁻³, mais dans ce cas la réaction se produit grâce à la mise en contact des grains des deux phases. Le déroulement de la réaction doit alors dépendre fortement de la qualité du mélange. Afin de mieux comprendre et contrôler les phénomènes mis en jeu au cours de la carboréduction, nous avons étudié par thermogravimétrie l'effet d'un broyage manuel du mélange de deux poudres. Une partie de ce travail a été consacrée à la caractérisation des mélanges d'un point de vue morphologique, avant et après broyage. La seconde partie consiste en l'étude de leur réactivité sous atmosphère d'hélium par thermogravimétrie.

1 - Caractérisation des poudres

Surface spécifique et porosité

Les surfaces spécifiques ont été mesurées par la méthode B.E.T sur un appareil Micromeritics ASAP 2000 par adsorption d'azote après désorption des échantillons à 100°C sous vide pendant deux heures. Les surfaces spécifiques sont de 98,5 m².g⁻¹ pour le carbone, 24,6 m².g⁻¹ pour le trioxyde d'uranium et de 32 ± 2 m².g⁻¹ pour les deux mélanges (UO₃+3C) non broyé et broyé. A partir de la surface spécifique, il est possible de déterminer un ordre de grandeur de la taille des grains élémentaires, en supposant les grains sphériques, homogènes et non poreux. Les valeurs trouvées sont de 270 Å pour le carbone et 310 Å pour le trioxyde d'uranium.

La porosité des différents échantillons a été mesurée à partir des isothermes de désorption par la méthode BJH. Les courbes de répartition du volume poreux en fonction du diamètre des pores sont données sur la figure 1.

L'ensemble des résultats des mesures de surface spécifique et de porosité est résumé dans le tableau 1.

	S _{B.E.T} (m ² /g)	Diamètre des grains élémentaires (Å) ^{cal}	Volume poreux (cm ³ /g)	Répartition des pores diamètre en (Å)
C	98,5	270	0,36	100 à 1000
UO ₃	24,6	310	0,045	38 - 60
(UO ₃ +3C)	32,2		0,1	38 - 60 - 350
(UO ₃ +3C)*	31,8		0,18	35 - 60 - 600

* mélange broyé

La courbe correspondante de distribution du volume poreux en fonction du diamètre des pores pour le carbone (figure 1) présente un large pic d'intensité allant jusqu'à 0,5 cm³.g⁻¹ et s'étalant de 100 à 1000 Å avec un maximum vers 400 Å, ce qui correspond à une importante et large population de mésopores. Pour le trioxyde d'uranium seul, l'allure de la courbe de répartition du volume poreux en fonction du diamètre des pores avec ses deux maxima vers 38 et 60 Å de diamètre (figure 1) montre que l'on a deux familles de mésopores.

Pour les deux mélanges (UO₃+3C) broyé et non broyé on mesure une même surface spécifique de 32 ± 2 m².g⁻¹, ce qui correspond à la valeur calculée à partir de la surface spécifique de chaque constituant du mélange, soit 32,6 m².g⁻¹.

La comparaison des courbes de répartition des volumes poreux rapportés à la même échelle pour le trioxyde d'uranium, les mélanges broyé et non broyé ainsi que le carbone ramené à la proportion dans le mélange montre nettement (figure 2) que la porosité du mélange (UO₃+ 3C) non broyé est constituée essentiellement de la porosité de l'UO₃ (avec ses deux types de mésopores de 38 et 60 Å de diamètre) et de la porosité du carbone avec des pores de 350 Å de diamètre (intensité quasi équivalente entre le carbone seul 0,05 cm³.g⁻¹ et le carbone dans le mélange 0,04 cm³.g⁻¹).

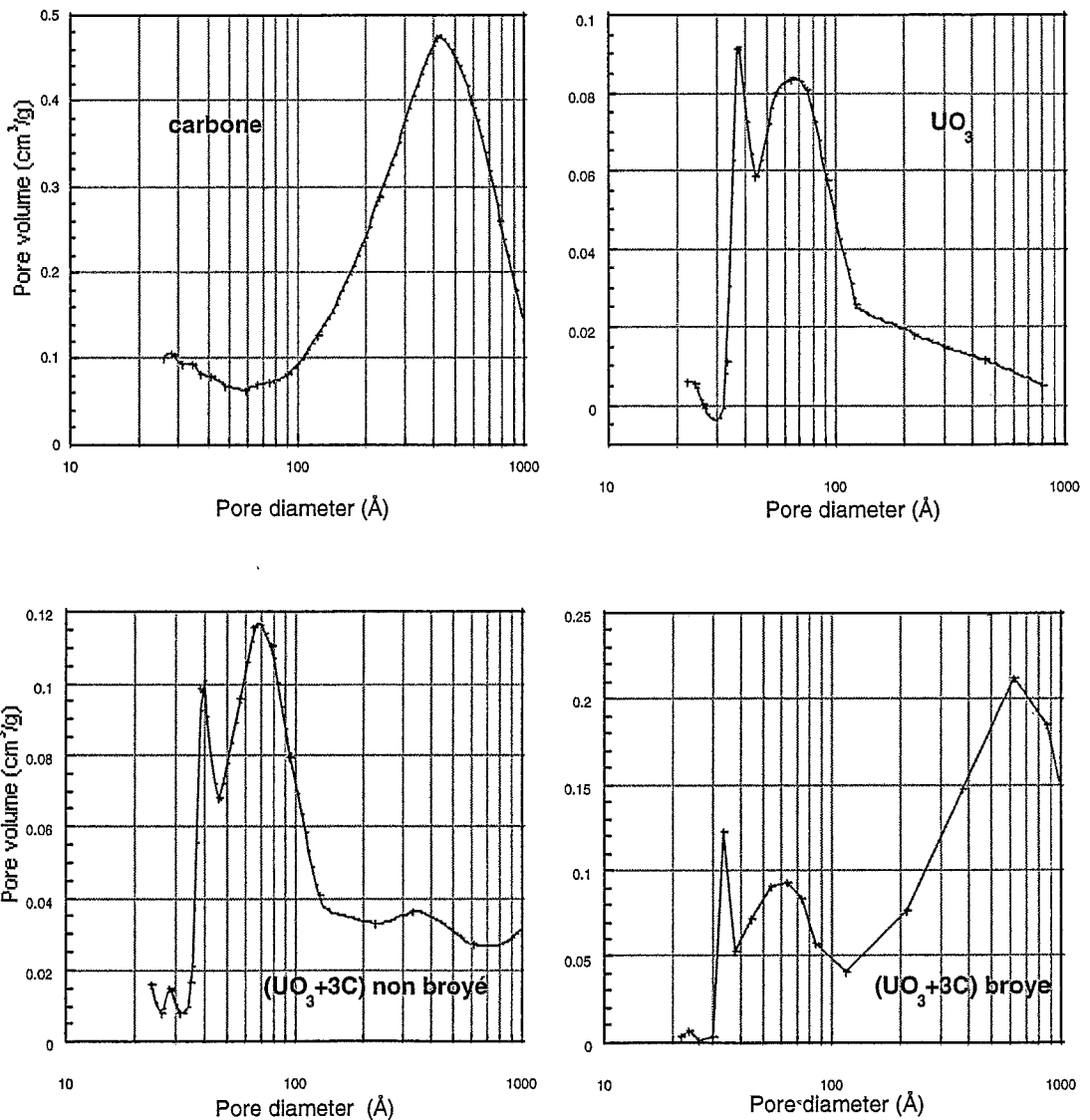


Figure 1 : Courbes de répartition du volume poreux en fonction du diamètre des pores du carbone, trioxyde d'uranium, (UO₃+3C) et (UO₃+3C) broyé

Si on calcule le volume poreux à partir des volumes poreux des deux constituants du mélange, on obtient une valeur de $0,09 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, ce qui est en très bon accord avec la valeur mesurée ($0,01 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Ceci montre que le simple mélangeage des deux poudres ne crée pas de nouvelle porosité au sein du mélange.

La répartition du volume poreux du mélange (UO₃+ 3C) broyé présente un pic large centré à 600 Å, d'intensité maximale $0,22 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ en plus des deux pics à 35 et 60 Å caractéristiques des mésopores de l'oxyde UO₃. Il ne peut pas s'agir de la porosité du carbone comme précédemment dans le mélange non broyé, compte tenu du diamètre des pores (600 au lieu de 350 Å) et surtout de la forte intensité (environ 5 fois plus grande).

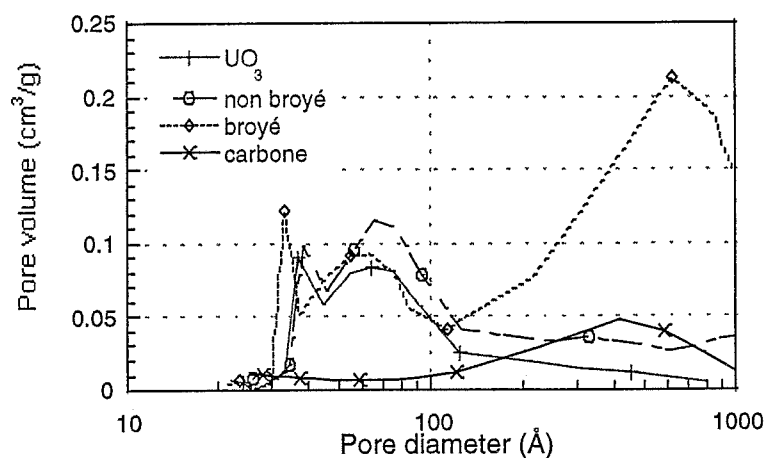


Figure 2 : Courbes de répartition du volume poreux en fonction du diamètre des pores du carbone, trioxyde d'uranium, (UO₃+3C) et (UO₃+3C) broyé

Par conséquent, le broyage au mortier du mélange (UO₃+ 3C) a fait apparaître une nouvelle porosité. Afin d'en expliquer l'origine, nous avons effectué des observations au microscope électronique à balayage (MEB) couplé à de la microanalyse X.

Microscopie électronique à balayage

Les figures 3 et 4 représentent les photographies obtenues par microscopie électronique à balayage des mélange avant et après broyage, pour un même grossissement (x 50).

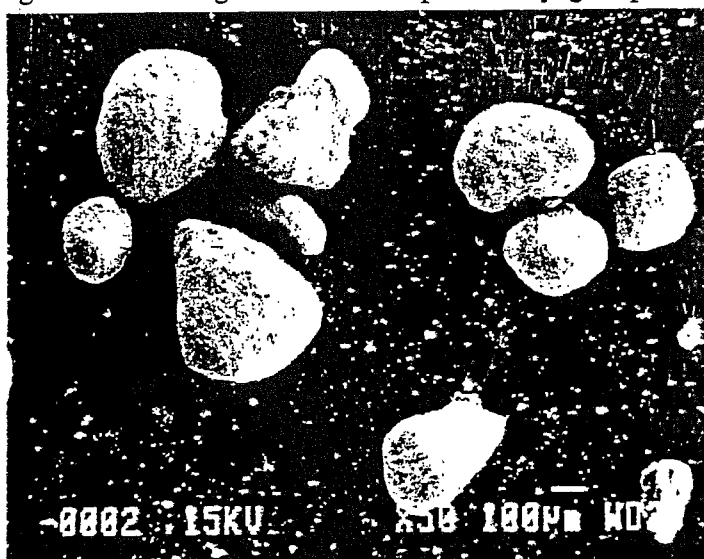


Figure 3 : Photographie du mélange (UO₃+3C) non broyé (grossissement x 50)

La photographie sur la figure 3 montre que le mélange non broyé est constitué de particules approximativement sphériques d'environ 200 µm de diamètre.



Figure 4 : Photographie du mélange (UO_3+3C) broyé
(grossissement x 50)

Sur la figure 4 qui représente la photographie du mélange (UO_3+3C) broyé pour un même grossissement que précédemment, on observe une infinité de petits agglomérats dont la taille moyenne est d'environ 30 à 40 μm . D'après les résultats de la microanalyse X effectués sur un agglomérat de 30 μm , on remarque un pic d'uranium et de carbone plus intense par rapport à la microanalyse effectuée sur un agglomérat du mélange non broyé, ce qui traduit donc à un meilleur accès aux deux composés du mélange après broyage.

A partir des observations faites par microscopie électronique à balayage et de la microanalyse, nous pouvons dire que le mélange ($\text{UO}_3+ 3\text{C}$) est constitué d'agglomérats d'environ 200 μm d'agrégats de trioxyde d'uranium de l'ordre de 10 μm recouverts de grains de carbone. La représentation schématique du mélange est donnée sur la figure 5 :

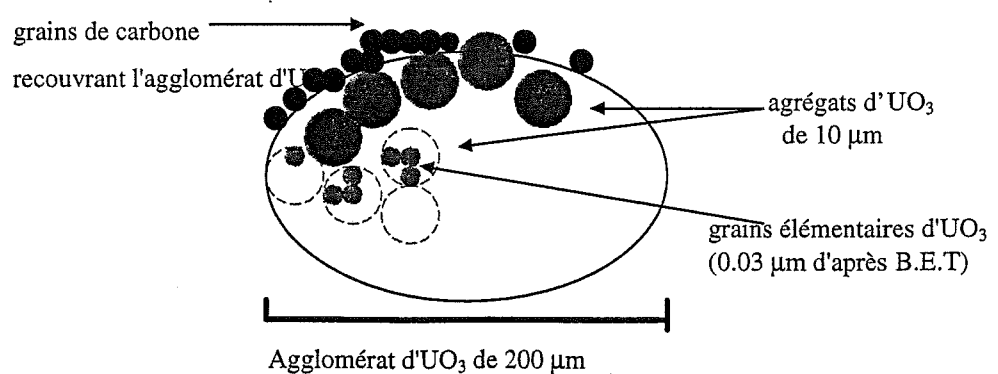


Figure 5: Représentation schématique du mélange ($\text{UO}_3+ 3\text{C}$).

Quant au mélange ($\text{UO}_3+ 3\text{C}$) broyé, il présente une infinité de petits agglomérats contrairement au mélange non broyé pour un même grossissement. A plus fort grossissement on observe des agglomérats de taille moyenne d'environ 30 à 40 μm de diamètre. Il s'agit d'après la microanalyse X d'agglomérats d'agrégats de trioxyde d'uranium et de carbone.

Par conséquent, au vu de l'ensemble de ces résultats, il apparaît que le broyage du mélange ($\text{UO}_3 + 3\text{C}$) permet de casser les gros agglomérats de la poudre initiale et de former des agglomérats plus petits contenant des agrégats de trioxyde d'uranium et des grains de carbone ; cette nouvelle répartition assure un contact direct entre les agrégats du trioxyde d'uranium et des grains de carbone (figure 6). Dans le mélange non broyé, seuls les agrégats de trioxyde d'uranium situés à la périphérie de l'agglomérat de 200 μm de diamètre sont en contact avec les grains de carbone.

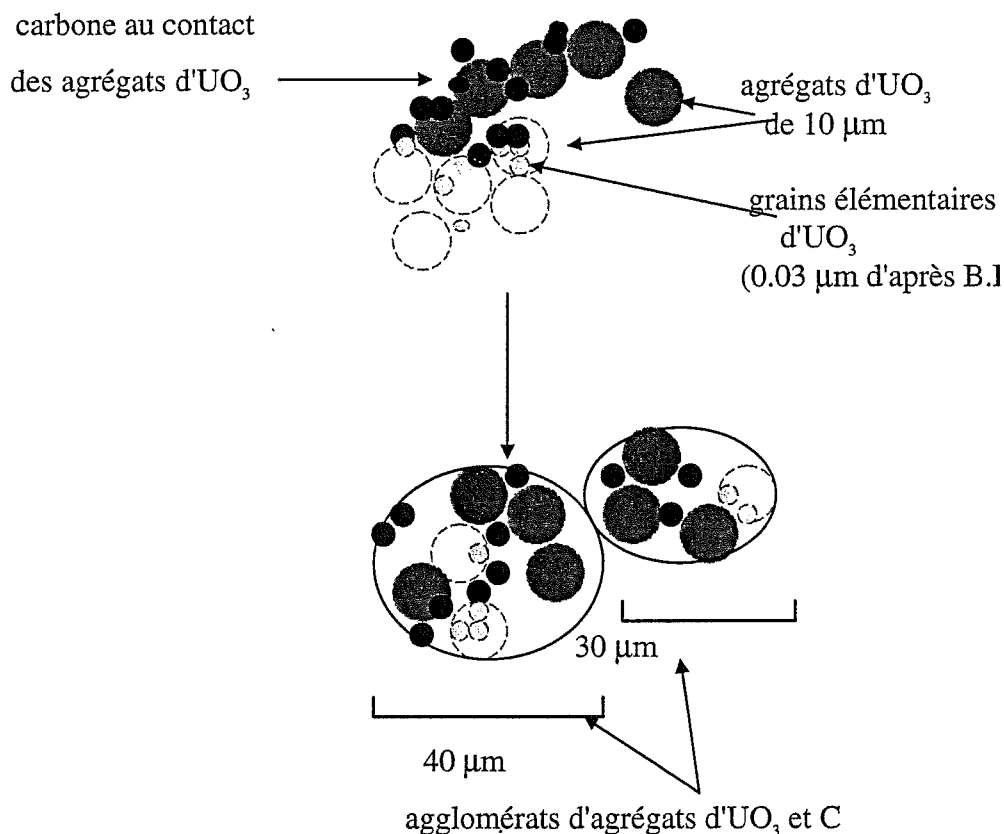


Figure 6 : Représentation schématique du mélange ($\text{UO}_3 + 3\text{C}$) broyé.

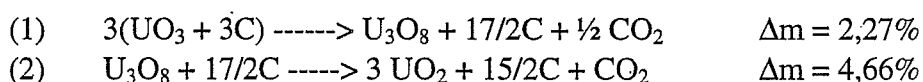
L'insertion des grains de carbone à l'intérieur des nombreux agglomérats de 30 à 40 μm de diamètre conduit à une nouvelle porosité par rapport au mélange non broyé. Ce résultat corrobore les mesures de porosité, avec l'apparition de pores de 600 Å de diamètre pour le mélange ($\text{UO}_3 + 3\text{C}$) broyé.

2 - Analyses thermogravimétriques

Afin de déterminer l'influence du broyage sur la carboréduction, les deux mélanges broyé et non broyé ont été analysés par thermogravimétrie couplée à l'analyse

des gaz par spectrométrie de masse. Les études ont été réalisées sur une thermobalance de type Setaram TAG24, en programmation de température de l'ambiante à 900°C, sous balayage de deux litres par heure d'hélium C et une masse d'échantillon de l'ordre de 28 mg.

Les courbes de thermogravimétrie sont données sur les figures 7 et 8 avec en pointillé la courbe de perte de masse (en %) et en trait plein le signal dérivé de la perte de masse (en %/min). Le mélange non broyé présente trois pics de vitesse de pertes de masse à 440, 550 et 590°C, d'une valeur respective de 0,8, 1,8 et 0,8% ainsi qu'une perte de masse continue entre 600 et 900°C. Par comparaison à l'analyse thermogravimétrique d'un échantillon de trioxyde d'uranium seul⁴, nous pouvons attribuer le pic situé à 550°C (perte de masse ≈ 1,8%) à la décomposition thermique du trioxyde d'uranium en oxyde d'uranium U₃O₈, sans participation du carbone. Les deux autres pics de pertes de masse à 440 et 590°C, sont également présents dans le thermogramme du mélange broyé (figure 8) d'une valeur respective de 2,3 et 4,6%. D'après le calcul de perte de masse théorique compte tenu de la stoechiométrie UO₃/C du mélange, les pics situés à 440 et 590°C sont attribués aux deux réactions suivantes :



Nous remarquons que dans le cas du mélange broyé la perte de masse totale correspond à la réduction complète du trioxyde d'uranium en dioxyde d'uranium. La réduction est terminée dès 700°C, avec la présence d'un palier de perte de masse à cette température, contrairement au mélange non broyé qui présente encore une perte de masse à 900°C.

3- Conclusion

Grâce à l'étude de caractérisation, nous avons montré que dans le mélange non broyé, il existe peu de contacts entre les grains de carbone et l'ensemble des agrégats de trioxyde d'uranium. Seul les agrégats qui sont situés à la périphérie de l'agglomérat de trioxyde d'uranium peuvent réagir avec le carbone, c'est pourquoi seulement une faible quantité de trioxyde d'uranium est réduit en oxyde U₃O₈ par le carbone à 440°C (0,8% au lieu de 2,27%). Pour les mêmes raisons on trouve qu'il y a seulement une faible partie des grains de l'oxyde U₃O₈ qui sont réduits en dioxyde d'uranium par le carbone (0,8% au lieu de 4,66%).

Par contre dans le cas du mélange broyé dans lequel les agrégats de trioxyde d'uranium sont en contact direct avec le carbone, la réduction se déroule en deux étapes: d'abord, la réduction à 440°C du trioxyde d'uranium en oxyde U₃O₈ par le carbone et à 590°C puis réduction par le carbone de l'oxyde U₃O₈ en dioxyde d'uranium. Le broyage, en augmentant le nombre de contacts entre les grains de carbone et les agrégats de trioxyde d'uranium, a favorisé la réduction complète du trioxyde d'uranium sans modification de la taille des grains élémentaires.

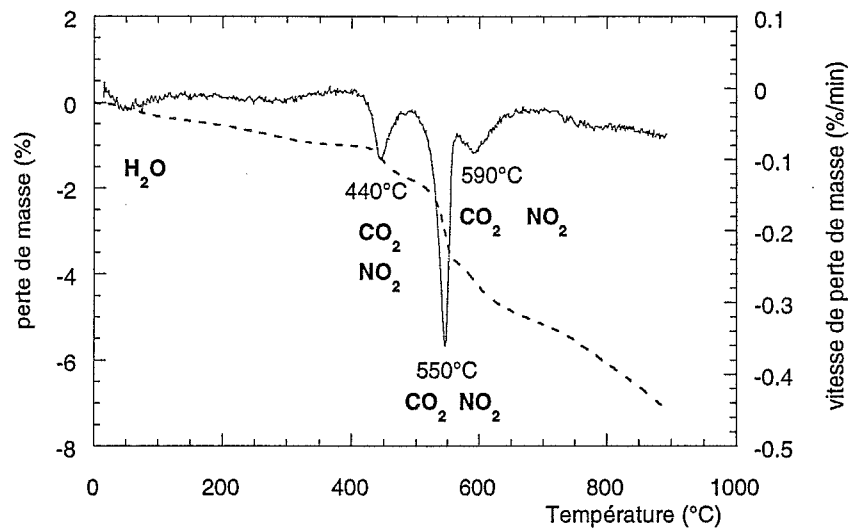


Figure 7 : Courbes de perte de masse et vitesse de perte de masse pour le mélange non broyé.

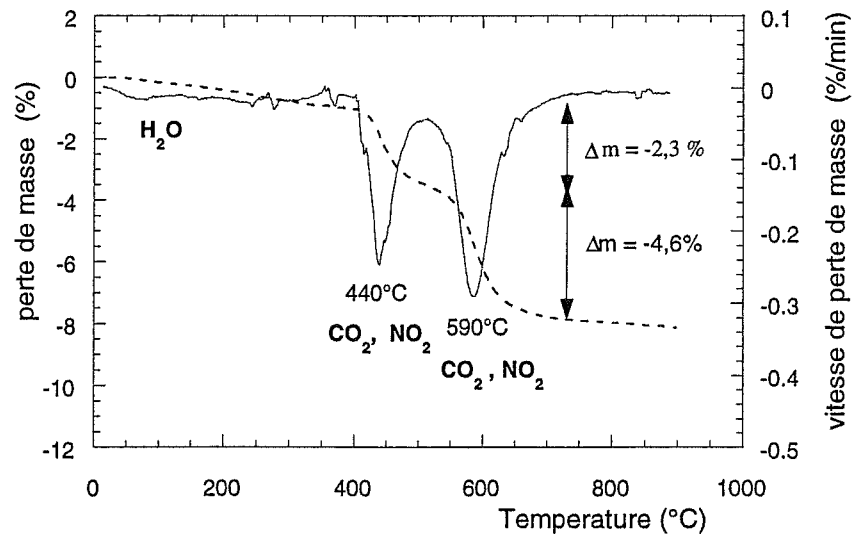


Figure 8 : Courbes de perte de masse et vitesse de perte de masse pour le mélange broyé.

¹ Tomlinson, Morrow and Graves, Trans. Faraday Soc., 57 (1961), p.10084

² Joseph J. Katz and Eugene Rabinowitch, The chemistry of uranium, Part. 1. Element, Its binary and related compounds, Mc Graw Hill (1951).

³ S. K. Mukerjee., G. A. Rama Rao, J. Nucl. Mater., 199 (1993), p. 247.

⁴ F. Poncet, F. Valdivieso and M. Pijolat, J. Nucl. Mater., (submitted)