

EUR 8.f

COMPAGNIE INDUSTRIELLE DES COMBUSTIBLES ATOMIQUES FRITTES
(C. I. C. A. F.)
Corbeville par Orsay (France)

PRODUCTION
DE PASTILLES D'OXYDES MIXTES UO_2-ThO_2
PAR FRITTAGE DANS L'AIR

par

M. MATTYS (EURATOM) - R. HAUSER (C.I.C.A.F.)

MARS 1962



COMMUNAUTÉ EUROPÉENNE DE L'ÉNERGIE ATOMIQUE
PROGRAMME COMMUN DE RECHERCHE EURATOM-USA
Rapport du contrat n° 014-60-9 RDI

AVERTISSEMENT

Le présent document a été élaboré sous les auspices de la Commission de la Communauté Européenne de l'Energie Atomique (EURATOM) en application du programme commun défini par l'Accord de coopération, signé le 8 novembre 1958, entre le gouvernement des Etats-Unis d'Amérique et la Communauté Européenne de l'Energie Atomique.

Il est précisé que la Commission d'EURATOM, le gouvernement des Etats-Unis, la United States Atomic Energy Commission, leurs contractants, ou toutes personnes agissant en leur nom :

- 1° — Ne garantissent pas explicitement ou implicitement l'exactitude, le caractère complet ou l'utilité des informations contenues dans le présent document, ni que l'utilisation d'une information, d'un équipement, d'une méthode ou d'un procédé quelconques divulgués dans le présent document ne portent pas atteinte à des droits privatifs.
- 2° — N'assument aucune responsabilité quant à l'utilisation d'informations, d'équipements, de méthodes ou de procédés quelconques divulgués dans le présent document, ni quant aux dommages résultant de ladite utilisation.

Ce rapport est vendu au prix de 30 francs belges, sur demande adressée à : PRESSES ACADEMIQUES EUROPEENNES, 98, chaussée de Charleroi, Bruxelles 6.

Le paiement se fait par versement :

- à la BANQUE DE LA SOCIETE GENERALE (Agence Ma Campagne), compte N° 964.558,
- à la BELGIAN AMERICAN BANK and TRUST COMPANY, New York, N° 121.86,
- à la LLOYDS BANK (Foreign) Ltd. - 10 Moorgate-London E.C.2,

en mentionnant la référence : « Production de Pastilles d'Oxydes mixtes UO_2-ThO_2 par frittage dans l'air ». EUR 8.f

EUR 8.f

PRODUCTION DE PASTILLES D'OXYDES MIXTES $UO_2 - ThO_2$ PAR FRITTAGE DANS L'AIR

par M. MATTYS (EURATOM) - R. HAUSER (CICAF)

Compagnie Industrielle des Combustibles Atomiques frittés, CICAF, Corbeville par Orsay (France).

Programme commun de recherche EURATOM-U.S.A., Rapport de Contrat N° 014-60-9 RDF. Brussels, Mars 1962 - pages 21 + fig. 12.

Le frittage, tant dans l'air que dans l'ammoniac craqué, permet d'obtenir des mixtes d'oxyde d'uranium et de thorium de haute densité (plus de 96 % de la valeur théorique).

Le frittage dans l'air à 1600° conduit à des solutions solides $ThO_2 - UO_{2.3}$. Dans l'hydrogène on obtient des solutions solides $ThO_2 - UO_{2.00}$.

La réussite du frittage dépend du choix des matières premières. Les précipités mixtes $ThO_2 - U_3O_8$ donnent des résultats remarquables par frittage dans l'hydrogène, l'addition éventuelle de CaO permettant d'abaisser la température à 1400°C. Le mélange d' UO_3 et ThO_2 est le plus adéquat pour le frittage dans l'air.

L'homogénéité du mélange de départ est une condition essentielle à la réussite du frittage.

L'influence des conditions de mise en forme sur la densité après frittage et sur la structure a été étudiée.

Nous avons étudié également l'effet de la teneur des divers constituants : de 0 à 15 % d'oxyde d'uranium et de 0 à 0,4 % de CaO.

EUR 8.f

FABRICATION OF MIXED $UO_2 - ThO_2$ PELLETS BY SINTERING IN AIR

by M. MATTYS (EURATOM) — R. HAUSER (CICAF).

Compagnie Industrielle des Combustibles Atomiques frittés, CICAF, Corbeville par Orsay (France).

Joint Research programm EURATOM - U.S.A., Contract Report N° 014-60-9 RDF. Brussels, March 1962 - pages 21 + fig. 12.

Sintering, both in air and in cracked ammonia, makes it possible to obtain high-density uranium and thorium mixtures (over 96 % t.d.).

Sintering in air at 1600° yields $ThO_2 - UO_{2.3}$ solid solutions, while in hydrogen atmosphere $ThO_2 - UO_{2.00}$ solid solutions are obtained.

The extent to which the sintering process is a success depends on the choice of the source materials. Mixed $ThO_2 - U_3O_8$ precipitates yield remarkable results in hydrogen sintering, the addition of CaO making it possible to drop the temperature to 1400°C. The $UO_3 - ThO_2$ mixture is most appropriate for air sintering.

The homogeneity of the source mixture is an essential prerequisite for the success of the sintering process.

A study has been made of the effect produced by the shaping conditions on the post-sintering density and on the structure.

We have also examined the influence of various additives : 0 to 15 % uranium oxide and 0 to 0.4 % CaO.

EUR 8.f

FABRICATION OF MIXED $UO_2 - ThO_2$ PELLETS BY SINTERING IN AIR

by M. MATTYS (EURATOM) — R. HAUSER (CICAF).

Compagnie Industrielle des Combustibles Atomiques frittés, CICAF, Corbeville par Orsay (France).

Joint Research programm EURATOM - U.S.A., Contract Report N° 014-60-9 RDF. Brussels, March 1962 - pages 21 + fig. 12.

Sintering, both in air and in cracked ammonia, makes it possible to obtain high-density uranium and thorium mixtures (over 96 % t.d.).

Sintering in air at 1600° yields $ThO_2 - UO_{2.3}$ solid solutions, while in hydrogen atmosphere $ThO_2 - UO_{2.00}$ solid solutions are obtained.

The extent to which the sintering process is a success depends on the choice of the source materials. Mixed $ThO_2 - U_3O_8$ precipitates yield remarkable results in hydrogen sintering, the addition of CaO making it possible to drop the temperature to 1400°C. The $UO_3 - ThO_2$ mixture is most appropriate for air sintering.

The homogeneity of the source mixture is an essential prerequisite for the success of the sintering process.

A study has been made of the effect produced by the shaping conditions on the post-sintering density and on the structure.

We have also examined the influence of various additives : 0 to 15 % uranium oxide and 0 to 0.4 % CaO.

EUR 8.f

FABRICATION OF MIXED $UO_2 - ThO_2$ PELLETS BY SINTERING IN AIR

by M. MATTYS (EURATOM) — R. HAUSER (CICAF).

Compagnie Industrielle des Combustibles Atomiques frittés, CICAF, Corbeville par Orsay (France).

Joint Research programm EURATOM - U.S.A., Contract Report N° 014-60-9 RDF. Brussels, March 1962 - pages 21 + fig. 12.

Sintering, both in air and in cracked ammonia, makes it possible to obtain high-density uranium and thorium mixtures (over 96 % t.d.).

Sintering in air at 1600° yields $ThO_2 - UO_{2.3}$ solid solutions, while in hydrogen atmosphere $ThO_2 - UO_{2.00}$ solid solutions are obtained.

The extent to which the sintering process is a success depends on the choice of the source materials. Mixed $ThO_2 - U_3O_8$ precipitates yield remarkable results in hydrogen sintering, the addition of CaO making it possible to drop the temperature to 1400°C. The $UO_3 - ThO_2$ mixture is most appropriate for air sintering.

The homogeneity of the source mixture is an essential prerequisite for the success of the sintering process.

A study has been made of the effect produced by the shaping conditions on the post-sintering density and on the structure.

We have also examined the influence of various additives : 0 to 15 % uranium oxide and 0 to 0.4 % CaO.

EUR 8.f

COMPAGNIE INDUSTRIELLE DES COMBUSTIBLES ATOMIQUES FRITTES
(C. I. C. A. F.)
Corbeville par Orsay (France)

PRODUCTION
DE PASTILLES D'OXYDES MIXTES UO_2-ThO_2
PAR FRITTAGE DANS L'AIR

par

M. MATTYS (EURATOM) - R. HAUSER (C.I.C.A.F.)

MARS 1962



COMMUNAUTÉ EUROPÉENNE DE L'ÉNERGIE ATOMIQUE
PROGRAMME COMMUN DE RECHERCHE EURATOM-USA
Rapport du contrat n° 014-60-9 RDI

TABLE DES MATIERES

1 —	INTRODUCTION	5
2 —	TECHNIQUES UTILISEES	6
	2.1 — Mise en forme des pièces crues	6
	2.2 — Fours de frittage	6
	2.3 — Mesure des densités	6
3 —	CARACTERISTIQUES DES MATIERES PREMIERES	6
	3.1 — Oxydes d'Uranium	6
	3.2 — Oxyde de Thorium	6
	3.3 — Précipités mixtes	7
4 —	EFFET DE LA DENSITE EN CRU ET DU MODE DE MISE EN FORME	7
5 —	CHOIX D'UN AJOUT	8
6 —	FRITTAGE DES MELANGES D'OXYDE DE THORIUM ET D'OXYDE URANEUX $UO_{2,00}$	8
	6.1 — Frittage dans l'air	8
	6.2 — Frittage dans l'ammoniac craqué	8
7 —	FRITTAGE DES MELANGES de ThO_2 et de U_3O_8 ou UO_3	9
	7.1 — Frittage dans l'air	9
	7.2 — Frittage dans l'ammoniac craqué	9
8 —	FRITTAGE DES PRECIPITES MIXTES $U_3O_8 - ThO_2$	10
	8.1 — Frittage dans l'air	10
	8.2 — Frittage dans l'ammoniac craqué	10
9 —	STOECHIOMETRIE DES MIXTES FRITTES DANS L'AIR	10
	9.1 — Gravimétrie	10
	9.2 — Diffraction des rayons X	11
10 —	DISCUSSION DES RESULTATS ET CONCLUSION	11
	BIBLIOGRAPHIE	13

PRODUCTION DE PASTILLES D'OXYDES MIXTES $UO_2 - ThO_2$ PAR FRITTAGES DANS L'AIR

RÉSUMÉ

Le frittage, tant dans l'air que dans l'ammoniac craqué, permet d'obtenir des mixtes d'oxyde d'uranium et de thorium de haute densité (plus de 96 % de la valeur théorique).

Le frittage dans l'air à 1600° conduit à des solutions solides $ThO_2-UO_{2,3}$. Dans l'hydrogène on obtient des solutions solides $ThO_2-UO_{2,00}$.

La réussite du frittage dépend du choix des matières premières. Les précipités mixtes $ThO_2-U_3O_8$ donnent des résultats remarquables par frittage dans l'hydrogène, l'addition éventuelle de CaO permettant d'abaisser la température à 1400 °C. Le mélange d' UO_3 et ThO_2 est le plus adéquat pour le frittage dans l'air.

L'homogénéité du mélange de départ est une condition essentielle à la réussite du frittage.

L'influence des conditions de mise en forme sur la densité après frittage et sur la structure a été étudiée.

Nous avons étudié également l'effet de la teneur des divers constituants : de 0 à 15 % d'oxyde d'uranium et de 0 à 0,4 % de CaO.

SUMMARY

Sintering, both in air and in cracked ammonia, makes it possible to obtain high-density uranium and thorium mixtures (over 96 % t.d.).

Sintering in air at 1600° yields $ThO_2-UO_{2,3}$ solid solutions, while in hydrogen atmosphere $ThO_2-UO_{2,00}$ solid solutions are obtained.

The extent to which the sintering process is a success depends on the choice of the source materials. Mixed $ThO_2-U_3O_8$ precipitates yield remarkable results in hydrogen sintering, the addition of CaO making it possible to drop the temperature to 1400 °C. The UO_3-ThO_2 mixture is most appropriate for air sintering.

The homogeneity of the source mixture is an essential prerequisite for the success of the sintering process.

A study has been made of the effect produced by the shaping conditions on the post-sintering density and on the structure.

We have also examined the influence of various additives : 0 to 15 % uranium oxide and 0 to 0.4 % CaO.

1 — INTRODUCTION

L'étude du cycle régénérateur $U_{233} - Th$ figure actuellement au programme de nombreux organismes de recherche⁽¹⁾. L'uranium 233 se présente en effet comme un combustible de choix pour les piles à neutrons thermiques.

La stabilité sous irradiation des oxydes mixtes $UO_2 - ThO_2$, supérieure à celle de l' UO_2 pur⁽²⁾, peut justifier leur emploi dans les réacteurs alimentés en uranium 233.

Le présent rapport décrit l'étude, entreprise dans le cadre de l'accord USA-EURATOM, de la préparation de combustibles mixtes $UO_2 - ThO_2$, sous forme de pastilles ou de barreaux filés, de haute densité, par frittage dans l'air et dans l'ammoniac craqué.

2 — TECHNIQUES UTILISEES

2.1 — Mise en forme des pièces crues.

Le tableau I donne le résumé du mode opératoire utilisé pour la préparation des pastilles par pressage à sec et par filage en pâte humide. Cette dernière technique a été mise au point dans les laboratoires de la C.I.C.A.F. au cours du filage de l'oxyde d'uranium (3).

2.2 — Fours de frittage.

Les frittages dans l'ammoniac craqué ont été réalisés dans un four électrique de fabrication (résistances de molybdène) d'une capacité de 60 kgs. La température est contrôlée au pyromètre optique. La régulation du four, commandée par un thermocouple, fonctionne par tout ou rien. La vitesse de montée en température est, en moyenne, de 70°/heure. Le four est maintenu pendant 6 heures à sa température maximum.

Les frittages dans l'air ont été réalisés dans un four électrique de laboratoire, de faible capacité (1 kg de pièces). Le programme de température était identique à celui du four de frittage dans l'ammoniac craqué.

Un essai de frittage a été réalisé dans un four industriel chauffé au propane (§ 7.1.2). La vitesse de montée en température était de 250°/heure. Le four a été maintenu à la température maximum de 1600° pendant 3 heures.

2.3 — Mesure des densités.

Toutes les densités données dans ce rapport ont été déterminées en divisant le poids des échantillons par leur volume mesuré d'après les côtes géométriques (mesure au palmer). Elles sont donc données par défaut.

3 — CARACTERISTIQUES DES MATIERES PREMIERES

Les analyses et la surface spécifique des divers produits mis en œuvre figurent dans le tableau II.

3.1 — Oxydes d'uranium.

L' UO_2 et l' UO_3 sont les produits courants de l'Usine du Bouchet.

L' U_3O_8 utilisé dans certains de nos essais (chapitre 7) a été obtenu à partir de l' UO_3 dont l'analyse est donnée au tableau II.

3.2 — Oxyde de Thorium.

L'oxyde de Thorium est le produit courant de la fabrication de l'Usine de Vaugoin La Rochelle de la firme Péchiney. Il provient de la calcination d'oxalate de thorium vers 900°.

3.3 — Précipités mixtes.

Ces produits ont été préparés par le laboratoire de l'Usine de Vaugoin La Rochelle, selon un procédé qui leur est propre (4).

Le procédé est le suivant :

- 1° — Digestion, dans l'ammoniaque, d'oxalate de thorium précipité. Filtration — Lavage.
- 2° — Acidification du précipité (par HN O_3) jusqu'à p H 2 environ. Filtration — Lavage.
- 3° — Addition de nitrate d'uranyle en solution et éventuellement de nitrate de calcium.
- 4° — Alcalinisation à l'ammoniaque de façon à précipiter la totalité de l'uranyle et du calcium. Filtration — Lavage.

4 — EFFET DE LA DENSITE EN CRU ET DU MODE DE MISE EN FORME

4.1. — Dans tous nos essais nous avons pu constater que la densité après frittage s'élève avec la densité en cru.

On n'a jamais observé le phénomène « d'Overpressing » dont parle parfois la littérature et qu'on observe souvent pour l' UO_2 . (Abaissement, dû au phénomène de « feuillette », de la densité apparente après frittage lorsque la pression de mise en forme s'élève au delà d'une certaine limite).

Sur la figure n° 1 nous avons reporté les densités après frittage d'une série de pièces en fonction de leur densité en cru. La première courbe correspond à un frittage dans l'ammoniac craqué à 1650° pendant 6 heures. La seconde à un nouveau frittage de 500 heures à 1650° des pièces qui avaient déjà subi le frittage de 6 heures.

Il est remarquable qu'après un frittage aussi prolongé, on observe encore une telle différence entre les pastilles de faible et de haute densité en cru. L'examen des micrographies (figure 2) de quelques-unes de ces pastilles permet d'expliquer l'effet d'une faible densité en cru sur le frittage. On reconnaît aisément sur la micrographie 2 (a) la forme des granulés de départ. Chaque granulé est séparé de ses voisins par de très grands pores, que le frittage n'a pas permis d'éliminer, et s'est densifié séparément. Au contraire, lorsque, par augmentation de la pression au pastillage, on augmente la densité en cru en écrasant les granulés et en éliminant les grands pores qui les séparent, la densification a lieu d'une manière homogène à travers toute la masse de la pastille. On peut d'ailleurs remarquer que la dimension des grains est, à première vue, indépendante de la densité de départ, de même que la dimension et le nombre des pores intergranulaires (*) (figure 3, grossissement 500 \times).

4.2. — Par filage on obtient des barreaux dont la densité en cru est relativement faible (4,5 environ), mais qui conduisent cependant à des densités après frittage de l'ordre de 94 % de la valeur théorique. La densité après frittage de pastilles pressées de même densité en cru serait largement inférieure à 90 %. Le filage conduit à des pièces crues dépourvues de grands pores et qui se frittent d'une manière homogène.

4.3. — Nous représentons figures 4 et 5, les densités après frittage en fonction des densités en cru pour deux séries d'essais. On voit que, lorsque le frittage est très incomplet (à température trop basse), la densité après frittage s'élève linéairement avec la densité en cru. Le retrait (qui est fonction du rapport de ces densités) est, dans ce cas, indépendant de la densité en cru.

(*) On remarquera également sur la figure 3 la ségrégation d'une phase secondaire en très faible quantité aux joints de trois grains contigus (diffusion d'impuretés contenues dans le produit de départ), ainsi que la tendance à l'orientation de pores intragranulaires allongés dans certains grains.

5 — CHOIX D'UN AJOUT

Il est connu que certains sels minéraux en faible quantité accélèrent le frittage de la thoria (5). Les résultats d'essais de frittage dans l'ammoniac craqué dont le but est de définir l'ajout le plus adéquat parmi ceux dont la littérature fait état, figurent aux tableaux III (*) et IV.

L'oxyde de vanadium, qui a conduit à la formation d'une phase secondaire (6) (figure 6), est incontestablement le plus actif. Nous lui préférons cependant l'oxyde de calcium dont la section efficace de capture est plus faible. (Vanadium $s_a = 5,3 \text{ mm}^2/\text{g}$; Calcium : $s_a = 0,57 \text{ mm}^2/\text{g}$). Nous verrons d'ailleurs dans la suite que l'efficacité du CaO dépend de la façon dont il a été incorporé à la poudre.

6 — FRITTAGE DES MÉLANGES D'OXYDE DE THORIUM ET D'OXYDE URANEUX $\text{UO}_{2,0}$

6.1 — Frittage dans l'air.

Le frittage dans l'air des mélanges $\text{UO}_{2,0}$ — ThO_2 a donné des pastilles fissurées, de basse densité, probablement par suite de l'oxydation brutale d' UO_2 en U_3O_8 .

6.2 — Frittage dans l'ammoniac craqué.

6.2.1 — Effet de la teneur en oxyde d'uranium

L'oxyde d'uranium abaisse la densité après frittage (**), comme on peut le constater sur la figure 7. Cette observation confirme les données de la littérature.

6.2.2. — Effet de la concentration en CaO— (figure 8)

L'addition de CaCO_3 a permis d'élever la vitesse du frittage. Il est cependant possible d'obtenir les densités élevées en l'absence d'additif en élevant la température ou en augmentant la durée.

6.2.3. — Barreaux filés — (tableau V)

Le frittage de barreaux filés a permis d'obtenir des produits d'excellente densité (95 % de la valeur théorique) même pour une densité en cru très faible (§ 4.2). L'addition de carbonate de chaux est dans ce cas fort utile, car elle permet d'éviter le pressage isostatique et par conséquent de diminuer le prix de la mise en forme.

(*) Les températures indiquées au tableau III, sont des ordres de grandeur : leur mesure était défectueuse.

(**) Le diagramme de la figure n° 12 permettra de convertir les valeurs des densités observées en % de la valeur théorique.

7 — FRITTAGE DE MELANGES de ThO_2 et de U_3O_8 ou UO_3

L'utilisation de poudre d'oxyde d'uranium qui n'a pas subi l'étape de réduction en UO_2 pourrait conduire à une économie non négligeable dans le cas où le frittage doit être effectué dans l'ammoniac craqué.

Pour le frittage dans l'air, les oxydes U_3O_8 ou UO_3 s'imposent d'emblée.

7.1 — Frittage dans l'air de mélanges de ThO_2 et de U_3O_8 ou UO_3 .

7.1.1 — Dans le tableau VI, nous donnons les résultats d'essais effectués sur des mélanges de ThO_2 et de produits de calcination (U_3O_8) à diverses températures d'un même lot d' UO_3 . Les mélanges $\text{UO}_3 - \text{ThO}_2$ ont donné des résultats remarquables (plus de 98 % de la densité théorique) alors que les mélanges $\text{U}_3\text{O}_8 - \text{ThO}_2$ n'ont donné que des résultats médiocres (94 % de la densité théorique).

On trouvera à la figure n° 9 les micrographies de trois pastilles de cette série d'essais. On peut constater l'absence presque complète de porosité dans la pastille obtenue à partir du mélange $\text{UO}_3 - \text{ThO}_2$.

7.1.2 — Si on se souvient que l' UO_3 se transforme en U_3O_8 vers 700°, c'est-à-dire avant que le frittage n'ait commencé, ces résultats peuvent paraître inattendus.

L'examen au microscope de pièces *crues* de mélanges $\text{U}_3\text{O}_8 - \text{ThO}_2$ permet de distinguer des grains d' U_3O_8 d'environ 10 microns. A cette échelle, au contraire, les mélanges $\text{UO}_3 - \text{ThO}_2$ sont homogènes. On peut donc admettre que l'homogénéité du mélange des oxydes est d'une importance primordiale pour la suite du frittage.

7.1.3 — On trouvera figure 10, l'effet de la concentration en UO_3 sur la densité après frittage.

Les essais reportés sur cette figure ont été réalisés dans le four de laboratoire et dans le four industriel chauffé au gaz. On sait que ces fours ont des programmes de températures très différents (voir § 2.2). On peut constater qu'une augmentation de la teneur en UO_3 élève la densité. Rappelons que pour le frittage dans l'ammoniac craqué des mélanges $\text{UO}_2 - \text{ThO}_2$ nous avons observé l'effet inverse (§ 6.2.1).

7.1.4 — La présence de Ca CO_3 abaisse la densité après frittage. Il se peut que celui-ci s'amorce avant la décomposition du carbonate de calcium et que le dégagement de CO_2 nuise à la densification de la pastille. Remarquons que la présence d'un additif ne se justifie pas dans le cas du frittage dans l'air des mélanges $\text{UO}_3 - \text{ThO}_2$: il apparaît en effet que dès 1400° on peut obtenir des densités de l'ordre de 90 % de la valeur théorique.

7.1.5 — On trouvera dans le tableau VII les résultats du frittage de barreaux filés des mélanges $\text{UO}_3 - \text{ThO}_2$. L'effet de la concentration en UO_3 et de la présence de Ca CO_3 est confirmé.

7.2 — Frittage dans l'ammoniac craqué des mélanges $\text{UO}_3 - \text{ThO}_2$ et $\text{U}_3\text{O}_8 - \text{ThO}_2$.

7.2.1 — La réduction fortement exothermique de l' UO_3 en UO_2 empêche d'atteindre, avec les mélanges $\text{UO}_3 - \text{ThO}_2$, les résultats exceptionnels auxquels on pouvait s'attendre (§ 7.1.1). En présence de Ca CO_3 , néanmoins, on obtient des résultats acceptables (voir tableau VIII).

7.2.2 — Par calcination dans l'air à 800° de pastilles de mélange $\text{UO}_3 - \text{ThO}_2$ suivi de frittage dans l'ammoniac craqué, on peut obtenir des densités de 9,4 g/cm³ en l'absence de tout ajout. Par contre, le mélange de ThO_2 et d' U_3O_8 , obtenu par calcination préalable de l' UO_3 , donne des résultats très décevants (densité inférieure à 9,2 g/cm³). Ceci confirme notre observation sur l'importance de l'homogénéité du mélange de départ (§ 7.1.2).

8 — FRITTAGE DES PRÉCIPITÉS MIXTES U_3O_8 - ThO_2

Le mode de préparation de ces précipités mixtes a été décrit au § 3.3.

On trouvera dans le tableau IX (frittage dans l'air) et dans le tableau X (frittage dans l'ammoniac craqué) les résultats obtenus avec ces précipités en même temps que les meilleurs résultats obtenus avec les mélanges préparés par broyage.

8.1 — Frittage dans l'air.

Les précipités mixtes nous ont donné des résultats semblables à ceux que nous avons obtenus à partir des mélanges d' UO_3 et de ThO_2 .

8.2 — Frittage dans l'ammoniac craqué.

Pour le frittage dans l'ammoniac craqué, il est hors de doute que les précipités mixtes sont les matières premières les plus adéquates (voir figure 11).

On constate que :

- 1^o) On peut obtenir des densités satisfaisantes (94 % de la densité théorique) en l'absence d'ajouts, dès 1400°, en incorporant l'oxyde d'uranium lors de la précipitation de la thorine (tableau X).
- 2^o) L'incorporation du CaO lors de la précipitation permet d'élever encore la vitesse du frittage.

9 — STOECHIOMETRIE DES MIXTES FRITTES DANS L'AIR

Les données de la littérature concernant le rapport O/U de l'oxyde d'uranium dans les pastilles de mixtes ThO_2 — UO_2 frittées dans l'air sont contradictoires. Shapiro et Powers (Rapport S C N C 290) admettent qu'en frittant dans l'air à une température supérieure à 1550° on obtient des mixtes ne contenant pas d'oxygène en excès ($UO_{2,00}$). Handwerk (TID 7546 p526-Paris 1957) exprime également l'espoir d'obtenir des produits stoechiométriques par frittage dans l'air. Au contraire, dans le « National Bureau of Standards Circular 568 : High temperature reactions of uranium dioxide with various metal Oxides » (page 21), on admet que le frittage dans l'air conduit à des produits non stoechiométriques. Handwerk et ses collaborateurs soutiennent également cette opinion dans les rapports A N L 5678 et 5837.

Nous avons mesuré, sur les produits que nous avons obtenus, la stoechiométrie de l'oxyde d'uranium par des essais de gravimétrie et par diffraction des rayons X.

9.1 — Gravimétrie.

Les résultats des frittages successifs (alternativement dans l'hydrogène à 1650° et dans l'air à 1600°) de quelques pastilles sont reportés au tableau n° XI.

Le frittage dans l'hydrogène de pastilles préalablement frittées dans l'air entraîne un abaissement du poids de la pastille (à l'exception des quatre premières pastilles du tableau XVI

qui ont donné des résultats aberrants, probablement par suite d'une erreur de manipulation). Inversement, le frittage dans l'air entraîne une élévation du poids. A cette variation, qu'on peut attribuer au changement du rapport O/U de 2,00 à 2,3 ou 2,4, se superpose une perte de poids systématique au cours de chaque nouveau frittage, qui masque en partie la variation du rapport O/U.

9.2 — Diffraction des rayons X.

Des mesures de paramètres cristallins (tableau XII) ont été effectuées à la CERCA (*) sur quelques échantillons. Notons que les diagrammes de diffraction ne révèlent aucun élargissement de raies, ni la présence de raies supplémentaires. Toutes les pastilles soumises aux mesures de diffraction sont constituées d'une phase unique homogène.

Les paramètres déterminés pour l' UO_2 pur et ThO_2 pur sont très proches de ceux qui figurent dans la littérature : Madame J. BLOCH (Jour. Nucl. Mat. 3, (2) 237.8 (1961)) donne pour le paramètre d' $\text{UO}_{2,00}$ pur la valeur de 5,4690 Å. Le N.S.B. Circular 568 (20 février 1956) du National Bureau of Standards donne comme valeur du paramètre de la thorie (d'après Slowinski et Elliott) 5,597 Å.

La différence entre les paramètres des solutions solides UO_2 — ThO_2 frittées dans l'air et dans l'hydrogène ne peut pas être attribuée à une différence de teneur en UO_2 : les pastilles étudiées provenaient du frittage d'un même lot de mélange UO_2 — ThO_2 (homogénéisé par un broyage de 24 heures au broyeur à boulets).

La différence entre les paramètres est significative, l'imprécision pouvant être estimée inférieure à $\pm 0,0008$ Å. Le paramètre de la solution solide UO_2 (12,6 %). ThO_2 peut être recalculé d'après nos valeurs des paramètres d' UO_2 — et de ThO_2 , en appliquant la loi de Végard. On trouve de cette façon : 5,581 Å, valeur qui concorde avec notre valeur expérimentale, pour la pastille frittée dans l'hydrogène (pastille n° 84 (36)).

Si, au contraire nous recalculons par la loi de Végard le paramètre de l'oxyde d'uranium en partant de nos valeurs expérimentales pour ThO_2 , pur et pour la solution solide frittée dans l'air (84 (12),) on trouve 5,432 Å qui est le paramètre donné par Péro pour $\text{UO}_{2,30}$; (Péro — rapport C.E.A. 363-1955).

Cette observation confirme nos mesures gravimétriques.

10 — DISCUSSION DES RESULTATS ET CONCLUSIONS

10.1 — Le frittage dans l'air permet d'obtenir des solutions solides d'oxydes de thorium et d'uranium de haute densité (jusqu'à 98 % de la valeur théorique), mais dans lesquelles le rapport O/U de l'oxyde d'uranium est compris entre $\text{UO}_{2,3}$ et $\text{UO}_{2,4}$. La valeur de ce rapport n'est pas déterminée par la température de frittage (1600°), mais par le cycle thermique particulier du four. Même si le rapport O/U à 1600° était de 2,00 (7) il augmenterait au cours du refroidissement et atteindrait une valeur d'autant plus élevée, ou d'autant plus proche d'une valeur d'équilibre, que la vitesse de refroidissement est plus faible. Il n'y a donc pas d'espoir d'obtenir par un cycle simple de frittage dans l'air des mixtes UO_2 — ThO_2 stœchiométriques.

10.2 — On sait que, dans le cas de l' UO_2 pur, le rapport O/U joue un rôle capital dans le comportement sous irradiation : il est essentiel que l' UO_2 soit strictement stœchiométrique. Il ne semble pas qu'on soit arrivé à une telle certitude dans le cas des mixtes UO_2 — ThO_2 . D'une part,

(*) C.E.R.C.A. : Compagnie pour l'Etude et la Réalisation de Combustibles Atomiques.

W.D. Kingery (8) affirme que l'écart à la stœchiométrie entraîne un abaissement important de la conductivité thermique, mais, d'autre part, A.S. Bain, R.D. Mac Donald et J.A.L. Robertson (9) semblent avoir apporté la preuve que le comportement sous irradiation des mixtes non stœchiométriques ne diffère pas de celui des composés stœchiométriques.

Des essais d'irradiation complémentaires sur des produits de densité élevée nous semblent souhaitables pour lever ces contradictions.

10.3 — La préparation des solutions solides de haute densité, soit sous forme de pastilles, soit sous forme de barreaux filés, peut être effectuée avec succès tant dans l'ammoniac craqué (rapport O/U = 2,00) que dans l'air (rapport O/U > 2,0). Dans chacun des cas, cependant, les matières premières les plus adéquates sont différentes. Dans le tableau qui suit nous classons celles-ci selon les densités auxquelles elles peuvent conduire en fabrication courante.

Densité % de la valeur théorique	Frittage dans l'ammoniac craqué	Frittage dans l'air
> 96 %	Précipités mixtes $U_3O_8 + ThO_2 + (CaCO_3)$	Mélanges $UO_3 + ThO_2$ Précipités mixtes $U_3O_8 + ThO_2$
> 93 %	Mélanges $UO_{2,0} + ThO_2 + (CaCO_3)$	Mélanges $U_3O_8 + ThO_2$
> 91 %	Mélanges $\left\{ \begin{array}{l} UO_3 + ThO_2 \\ U_3O_8 + ThO_2 \end{array} \right.$	Mélanges $UO_{2,0} + ThO_2$

Nous avons vu qu'une condition importante pour le succès du frittage est l'homogénéité des mélanges de départ (voir 6.1.2 et 7.2). Les précipités mixtes, particulièrement homogènes, se frittent avec beaucoup de facilité. T.D. Chikalla (10) a fait une constatation identique dans le cas du frittage des mixtes $UO_2 - PuO_2$. Il émit à ce sujet une théorie selon laquelle le frittage des mixtes s'effectue rapidement et conduit à des densités élevées lorsque la formation de la solution solide précède la densification, ou a lieu avant que celle-ci soit fort avancée. Il importe donc d'avoir, dans les pièces crues, une dispersion aussi parfaite que possible des constituants. Cette nécessité sera plus impérieuse pour le frittage dans l'ammoniac craqué (où la densification du ThO_2 et de celle de l' UO_2 ont lieu à des températures très voisines) que pour le frittage dans l'air (où la mobilité des ions de l'oxyde d'uranium est considérable à une température où la densification de ThO_2 pur est encore très lente).

On peut également expliquer de cette manière pourquoi, dans l'ammoniac craqué, l'augmentation de la teneur en UO_2 des mélanges abaisse la densité alors que, dans l'air, on observe l'effet inverse.

La nature chimique de l'oxyde d'uranium importe également : il faut éviter de mettre en œuvre un oxyde dont la transformation brutale dans l'atmosphère du four peut conduire à un accident de fabrication (oxydation d' UO_2 dans l'air; réduction fortement exothermique de l' UO_3 dans l'ammoniac craqué).

L'utilisation d'un ajout (CaO) permet d'abaisser la température de frittage dans l'ammoniac craqué. Il est judicieux d'incorporer le CaO lors de la précipitation de la thorine : sa parfaite dispersion le rend en effet nettement plus actif. On peut néanmoins obtenir, en absence de tout ajout, des densités très élevées dans des conditions déjà économiques : les précipités mixtes présentent aussi à ce point de vue un intérêt considérable et il y aurait lieu de poursuivre l'étude de leur mode de préparation. Pour le frittage dans l'air, réputé plus économique, les mélanges $UO_3 - ThO_2$ donnent des résultats exceptionnels (98 % de la densité théorique (cf § 2.3) — en l'absence de toute substance étrangère.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Forum Mémo, juillet 1961, page 35 : «The status of Thorium and Uranium 233 Fuel».
- (2) ORNL 3160. Metallurgy division annual progress report for period ending may 31, 1961.
- (3) Rapport EUR/cnt 1 (janvier 1961) du programme commun de recherches EURATOM — U.S.A., contrat 001/59/9 RDF.
- (4) Brevets n^{os} P.V. 866.337 et P.V. 866.338.
- (5) C.A. Arenberg, H.H. Rice, H.Z. Schofield et J.H. Handwerk : Ceramic Bulletin **36**, n^o 8.302 — 308 (1957).
- (6) H. Shapiro et R.M. Powers (A.E.C. Research and development report S N C C 290).
- (7) E.D. Lynch, J.H. Handwerk et C.L. Hoenig. J. Am. Ceramic Soc. **43** (10) 520-4 (1960).
- (8) Jour. Am. Ceramic Soc. **42** (12) 617-627 (1959).
- (9) Rapport «Not for Publication» EXP-NRX-204 (juillet 1959).
- (10) Studies on the oxides of Plutonium, mémoire n^o 35, Conférence de Grenoble sur la métallurgie du Plutonium, Avril 1960.

TABLEAU I

(Mise en forme)

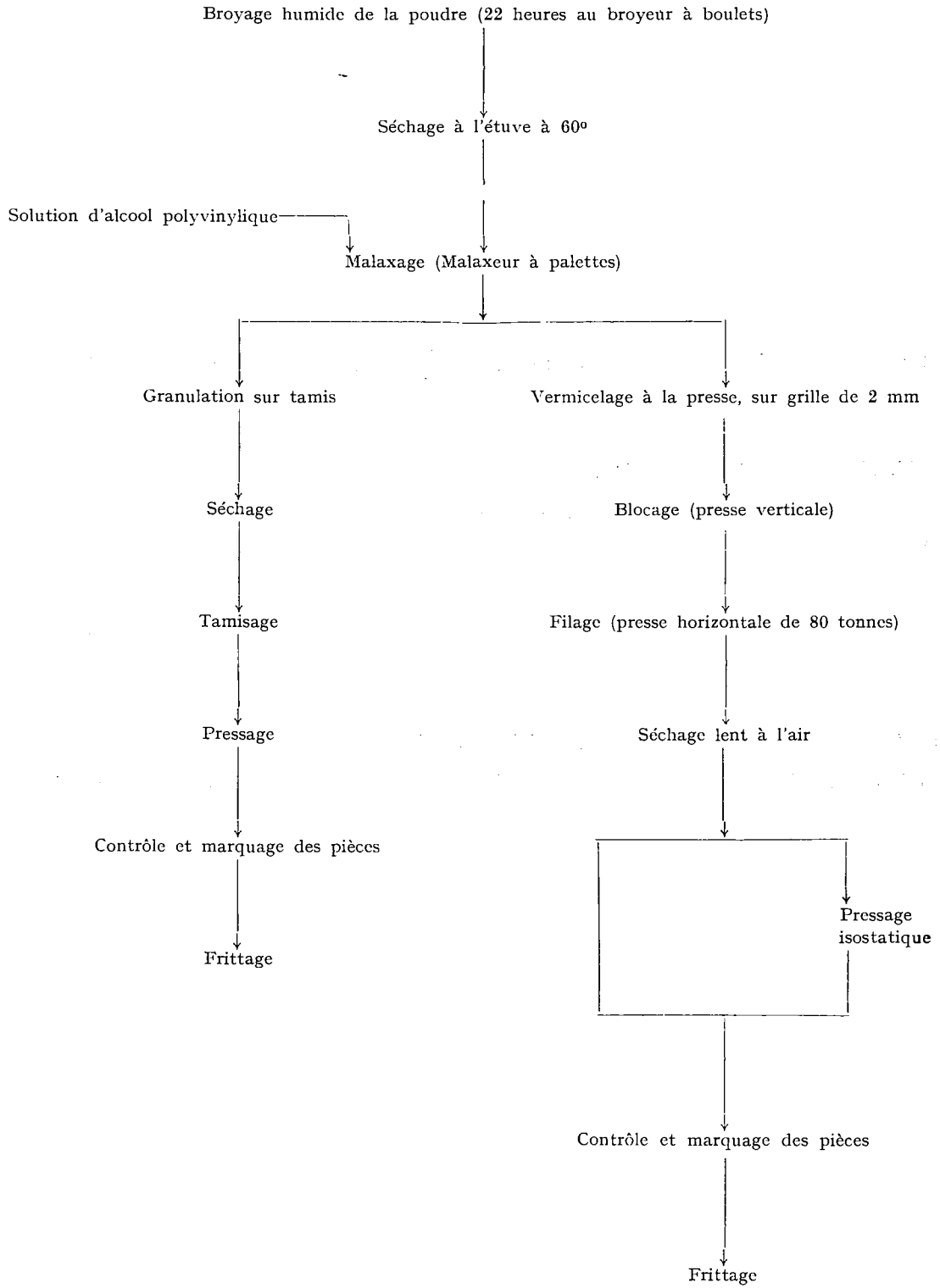


TABLEAU II

Caractéristiques des matières premières

Nom	UO ₂	ThO ₂	UO ₃	Précipité mixte	Précipité mixte
N° du lot	0	8	—	03	05
Provenance	le Bouchet	Péchiney	le Bouchet	Péchiney	Péchiney
Surface spécifique	6,7 m ² /g	2,8 m ² /g	12 m ² /g	12 m ² /g	5 m ² /g
Rapport O/U	2,06	—	3	~ 2,7	~ 2,7
Analyse :					
Ca 0 %	—	—	—	0,112	—
Si p.p.m.	60	55	40	100	100
Fe »	60	40	40	35	60
Cr »	7	5	4	6	9
Ni »	7	3	< 15	5	40
Mn »	3	2	2	4	5
Pb »	5	3	5	15	16
Cu »	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
B »	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
P »	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50
Al »	< 50	100	< 50	< 50	< 50
Mo »	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50

TABLEAU III
Effet des Ajouts

N° d'essai	A 1	A 2	A 3	A 4
Nature de l'ajout	—	Ca CO ₃	Ca F ₂	MgO
Quantité d'ajout	0 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %
Densité moyenne en cru	6,5	6,5	6,5	6,5
Densité après frittage				
à : (1200° C)	6,98	6,99	6,94	7,15
(1300° C)	7,67	9,41	9,26	8,06
(1400° C)	8,34	9,38	9,19	8,83
(1600° C)	9,44	9,40	9,45	9,39

TABLEAU IV
Effet des Ajouts

Essai n°	Ajouts	Concentration %	Densité après frittage ramenée à 6,00 de densité en cru		
			1400° C	1500° C	1650° C
P ₃	Ca CO ₃	0,2	7,15	8,30	9,43
H	Bi O ₂	0,2	7,20	7,90	9,45
J	S CO ₃	0,2	7,01	7,48	9,22
K	VO SO ₄	0,2	8,48	8,95	9,43
L	Sn O	0,2	7,00	7,74	9,20

TABLEAU V
Frittage dans l'ammoniac craqué de barreaux filés

N°	F 1	F 11	F 2	F 21
UO ₂ /ThO ₂	0,04	0,04	0,04	0,04
% Ca CO ₃	0	0	0,2	0,2
Densité en cru	3,3	6,4 (1*)	3,5	6,4 (1*)
Densité après frittage (1650° C)	9,25	9,60	9,55	9,60
Longueur (mm)	200	80	125	230
Diamètre (mm) (après rectification)	9,5	12,5	12,0	13,0

TABLEAU VI
Frittage dans l'air de mélanges UO₃-ThO₂ et U₃O₈-ThO₂.
(densité en cru = 6,0)

Lot n°	3 A	3 B	3 C	3 D
Température de calcination de l'UO ₃ '	300°	600°	650°	750°
Oxyde obtenu	UO ₃	U ₃ O ₈	U ₃ O ₈	U ₃ O ₈
Perte au feu à 750°	5,4 %	0,7 %	0,3 %	0,35 %
Surface spécifique	11 m ² /g	10 m ² /g	5 m ² /g	5 m ² /g
Densité après frittage (*)				
à : 1600° C	10,0	9,45	9,40	9,30
1500° C	9,9	9,3	9,1	9,2
1400° C	9,0	8,7	8,5	8,8

(1*) Les densités élevées ont été obtenues par pressage isostatique sous 1,5 tonne/cm₂.

TABLEAU VII

Frittage dans l'air à 1600° C de barreaux filés — UO₃-ThO₂.

N°	UO ₃ /ThO ₂	Ca CO ₃ %	Densité après frittage
R 1	0,05	0	9,25
R 2	0,10	0	9,90
R 3	0,05	0,2	8,15
R 4	0,10	0,2	8,85
R 5	0,05	0,4	9,35
R 6	0,10	0,4	9,40

TABLEAU VIII

Frittage dans l'ammoniac craqué à 1650° C de mélanges UO₃-ThO₂.

N° de série	Description	Surface spécifique m ² /g	UO ₃ /ThO ₂	Ca CO ₃ %	Densité après frittage à 1650° C pour une densité en cru de			
					5,0	5,5	6,0	6,5
81	UO ₃ mélangé par broyage avec ThO ₂		0,02	0	8,30	8,8	9,12	
82			0,04	0	8,6	9,0	9,2	
83			0,08	0	8,3	8,8	9,1	
84			0,16	0	—	9,0	9,2	
85			0,02	0,2	8,2	8,95	9,45	
86			0,04	0,2	8,8	9,25	9,5	
87			0,08	0,2	8,8	9,3	9,6	
88			0,16	0,2	8,6	9,10	9,45	

TABLEAU IX
Frittage des précipités mixtes dans l'air 1600° C

N° de série	Description	UO ₃ /ThO ₂	Ca CO ₃ %	Densité après frittage pour une densité en cru de :			
				5,0	5,5	6,0	6,5
03 } 05 }	Précipités mixtes	0,059	0,2	9,40	9,63		
				9,45	9,67	9,71	
			0	8,65	9,15	9,60	9,79
				8,45	9,16	9,57	> 9,70
86 } 87 } 82 } 83 }	Mélanges UO ₃ -ThO ₂	0,04	0,2	8,60	9,25	9,50	9,55
		0,08	0,2	9,30	9,60	9,73	9,79
		0,04	0	9,15	9,57	9,70	
		0,08	0	9,43	9,68	9,77	

TABLEAU X
Frittage des précipités mixtes dans l'ammoniac craqué

N° de série	Description	UO ₂ /ThO ₂	Ca CO ₃ %	Température de frittage ° C	Densité après frittage pour une densité en cru de :			
					5,0	5,5	6,0	6,5
03 } 05 }	Précipités mixtes	0,053	0,2	1650°	9,25	9,66	9,70	
				1400°	8,65	9,25	> 9,45	
	U ₃ O ₈ -ThO ₂	0,053	0	1650°	7,90	8,52	9,05	> 9,50
				1400°	7,3	7,95	8,65	9,35
P4 } U ₃ }	Mélanges UO ₂ -ThO ₂	0,04	0,4	1650°	8,45	9,15	9,48	
				1400°	7,15	7,75	8,40	
				1650°	—	9,07	9,40	9,52
				1400°		6,52	7,18	7,82

TABLEAU XI
Détermination gravimétrique du rapport O/U

Pastilles n°	Frittées dans	UO ₂ %	Ca CO ₃ %	Densité	% Variation de poids au cours des frittages successifs			
					air	H ₂	air	air
U ₅ (100)	H ₂	13,8	0	9,27	+ 0,30	0	—	—
U ₅ (108)		13,8	0	9,18	+ 0,31	0	—	—
U ₂₅ (29)		13,8	0,2	9,23	+ 0,30	0	—	—
U ₂₅ (76)		13,8	0,2	9,38	+ 0,30	0	—	—
U ₅ 67	H ₂	13,8	0	9,25	+ 0,25	— 0,32	+ 0,31	
94		13,8	0	9,25	+ 0,32	— 0,18	+ 0,28	
U ₅ 33		13,8	0,1	9,13	+ 0,23	— 0,39	+ 0,34	
55			0,1	9,15	+ 0,23	— 0,38	+ 0,35	
U ₂₅ 24		13,8	0,2	9,22	+ 0,31	— 0,37	+ 0,38	
40		13,8	0,2	9,33	+ 0,28	— 0,35	+ 0,37	
88 24		12,6	0,2	9,25	+ 0,31	— 0,30	+ 0,35	
25		12,6	0,2	9,28	+ 0,21	— 0,38	+ 0,28	
38		12,6	0,2	9,56	+ 0,24	— 0,30	+ 0,26	
39		12,6	0,2	9,56	+ 0,23	— 0,29	+ 0,29	
84 9		12,6	0	9,15	+ 0,38	— 0,43	+ 0,30	
10		12,6	0	9,17	+ 0,30	— 0,38	+ 0,45	
moyenne					+ 0,274	— 0,339	+ 0,330	
84 6	air	12,6	0	9,72		— 0,56	+ 0,31	— 0,02
26		12,6	0	9,88		— 0,58	+ 0,21	+ 0,04
25		12,6	0	8,45		— 0,47	+ 0,06	— 0,13
88 37		12,6	0,2	9,80		— 0,28	+ 0,21	+ 0,01
9		12,6	0,2	9,80		— 0,40	+ 0,30	— 0,06
45		12,6	0,2	9,71		— 0,30	+ 0,25	— 0,02
moyenne						— 0,398	+ 0,256	— 0,03

TABLEAU XII
Paramètres cristallins des mixtes $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$.

N°	% UO_2	% ThO_2	Paramètre (angström)	Atmosphère du frittage
—	100 %	0 %	5,4701 \pm 0,0008	H_2
U_1 (12)	0 %	100 %	5,5972 \pm 0,0008	H_2
84 (36)	12,6 %		5,5810 \pm 0,0008	H_2
84 (24)	12,6 %		5,5761 \pm 0,0008	<u>air</u>

Fig. 1

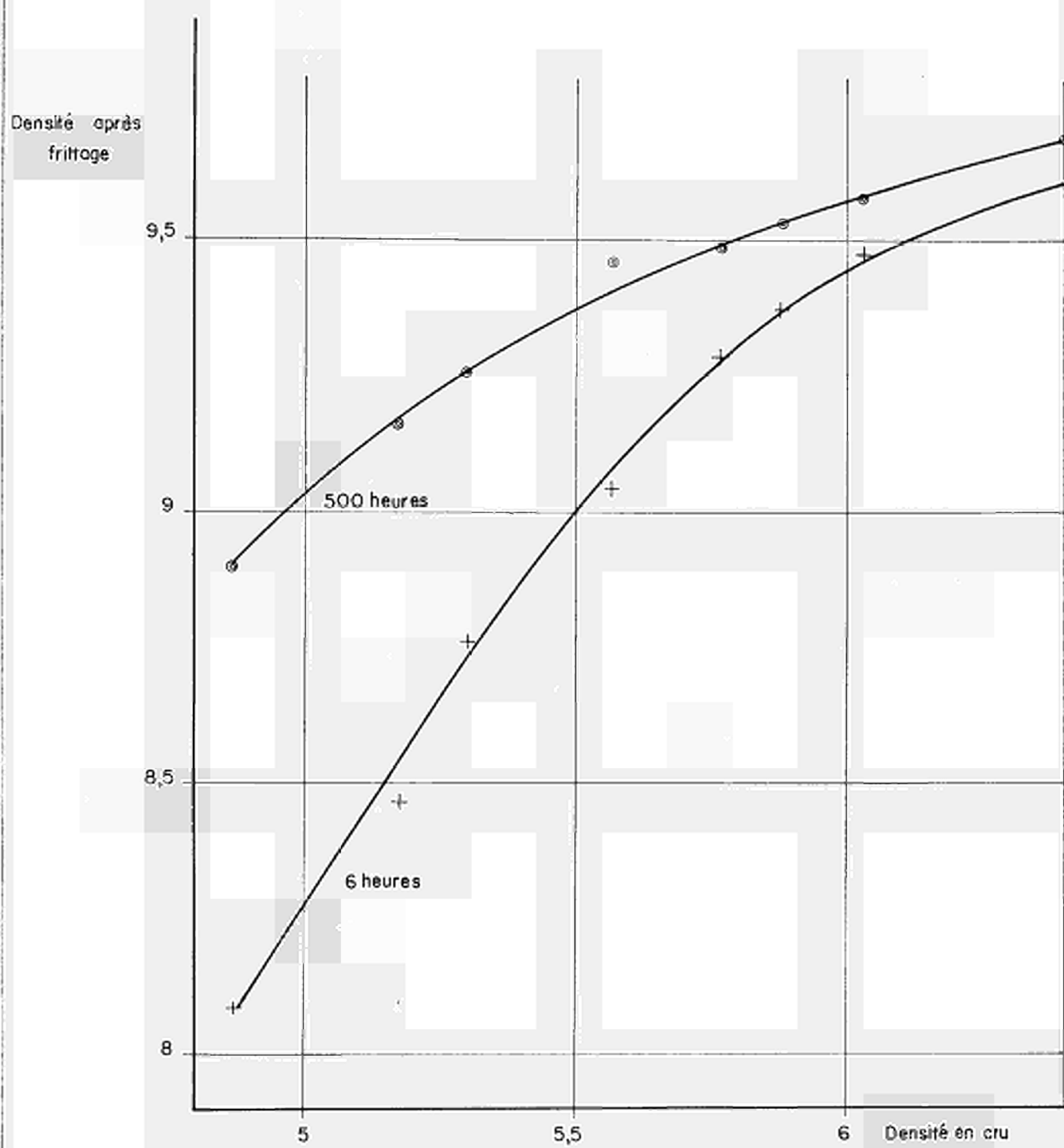
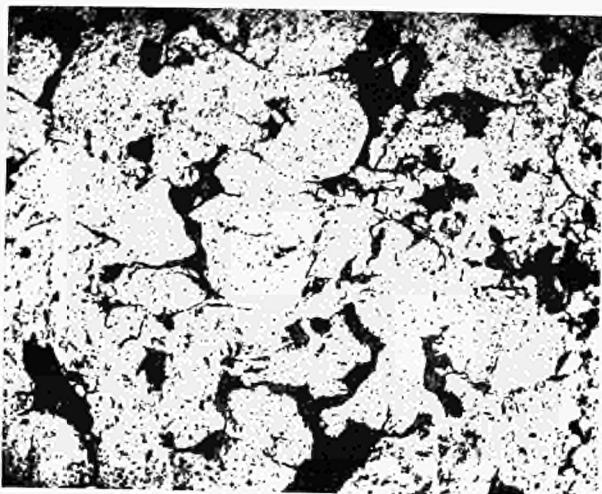


FIGURE 2

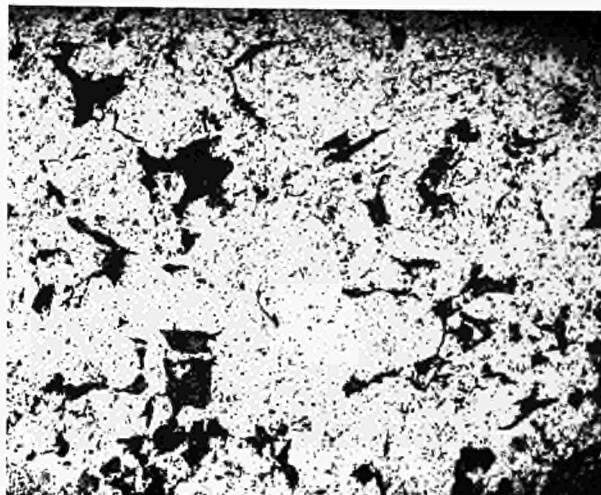
Structure des pastilles en fonction de la densité en cru

Grossissement 29.

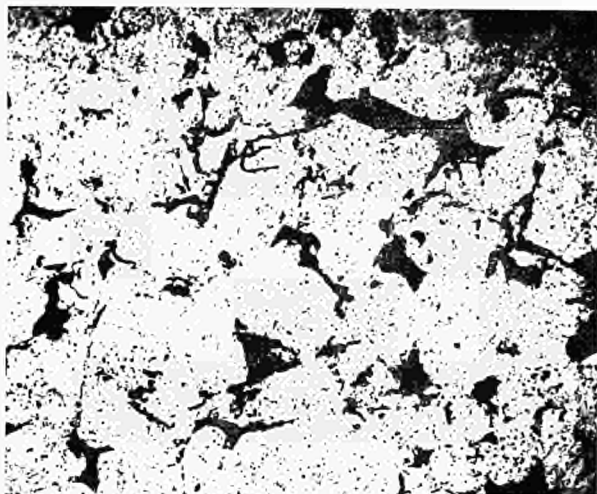
N°	Densité en cru	Densité après frittage
2 A	4,88	8,80
2 B	5,18	9,16
2 C	5,30	9,26
2 D	5,57	9,42
2 E	5,77	9,51
2 F	6,40	9,69



N° 2 A



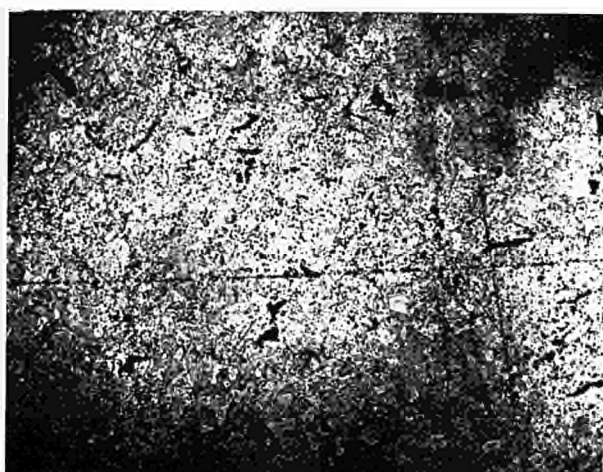
N° 2 B



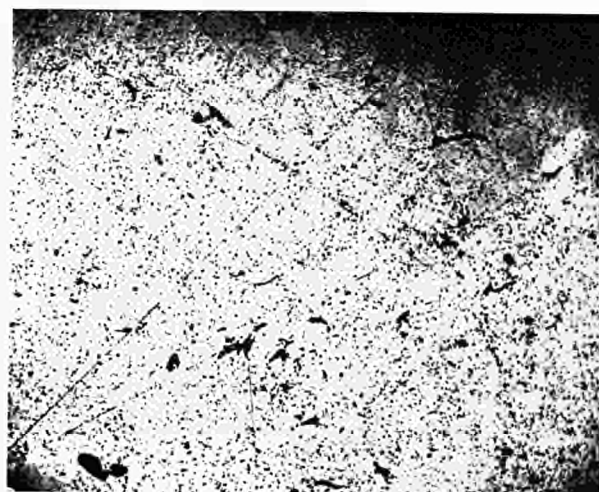
N° 2 C



N° 2 D



N° 2 E



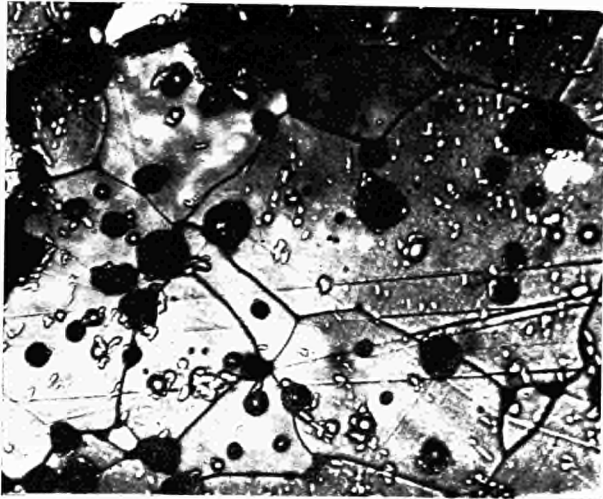
N° 2 F

FIGURE 3

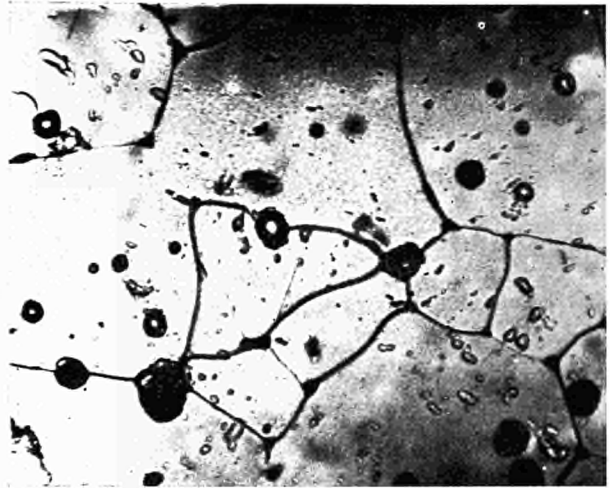
Structure des pastilles frittées dans l'hydrogène à 1650° C pendant 500 heures

Grossissement 500.

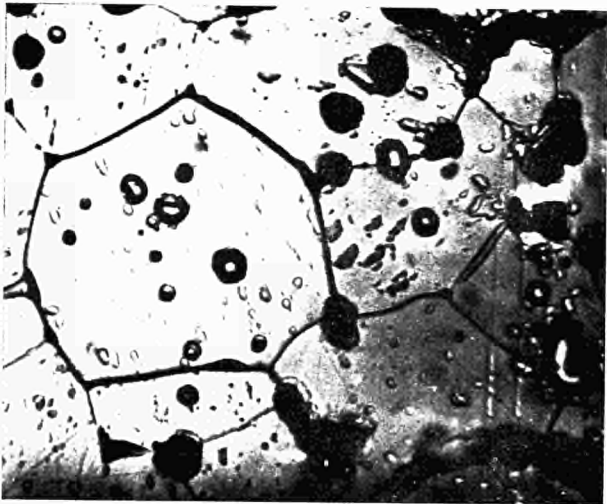
N°	Densité en cru	Densité après frittage
3 A	4,88	8,80
3 B	5,18	9,16
3 C	5,30	9,26
3 D	5,57	9,42
3 E	5,77	9,51
3 F	6,40	9,69



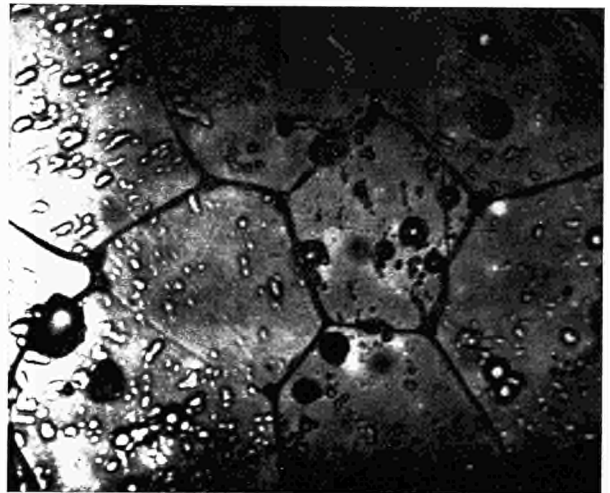
N° 3 A



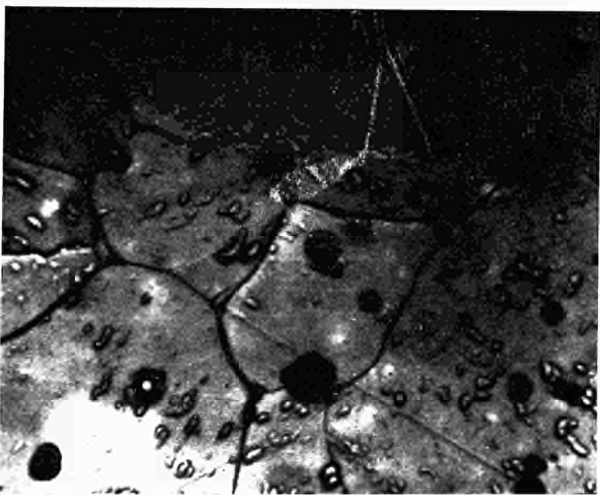
N° 3 B



N° 3 C



N° 3 D



N° 3 E



N° 3 F

Fig.4

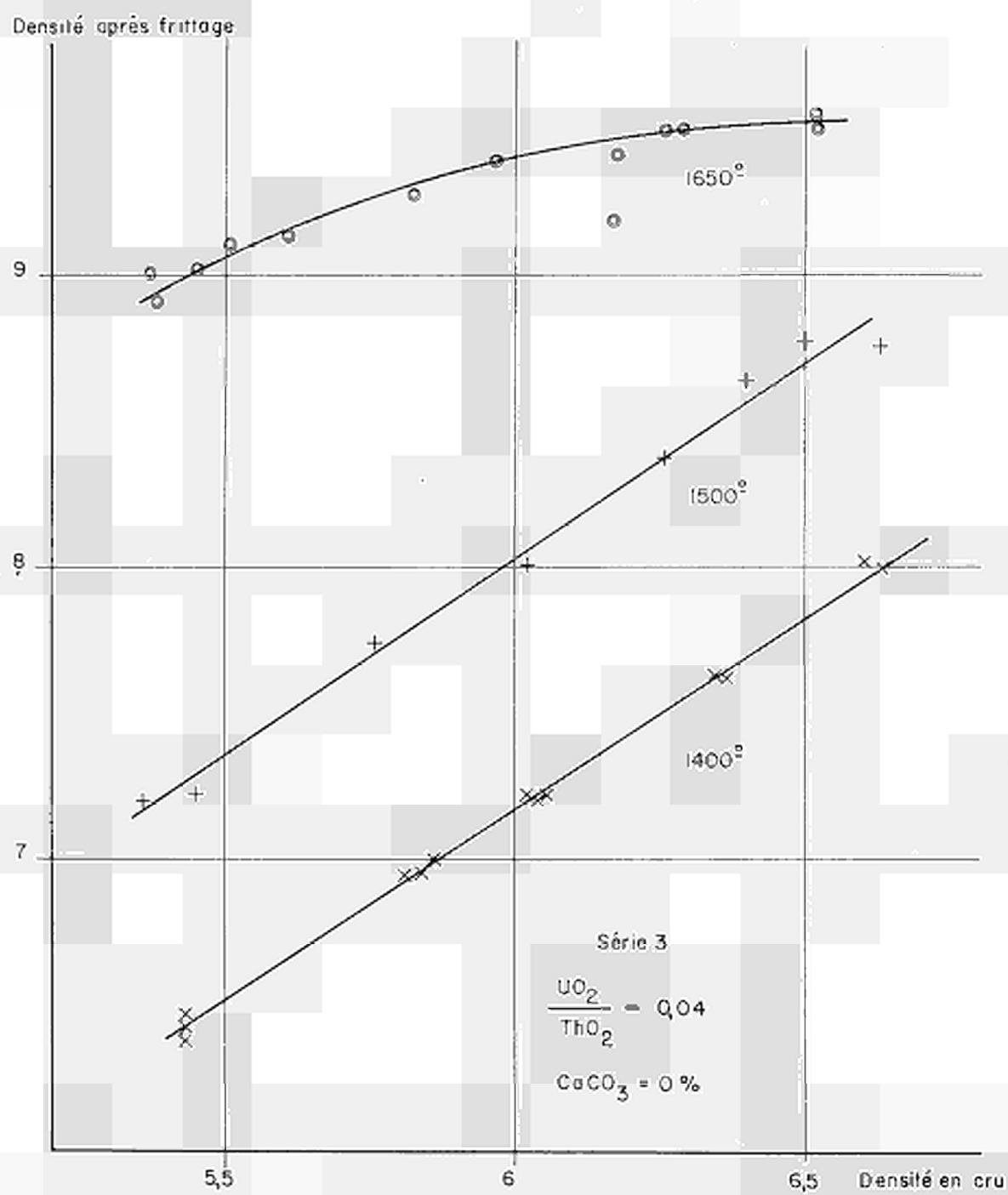


Fig. 5

Densité après frittage

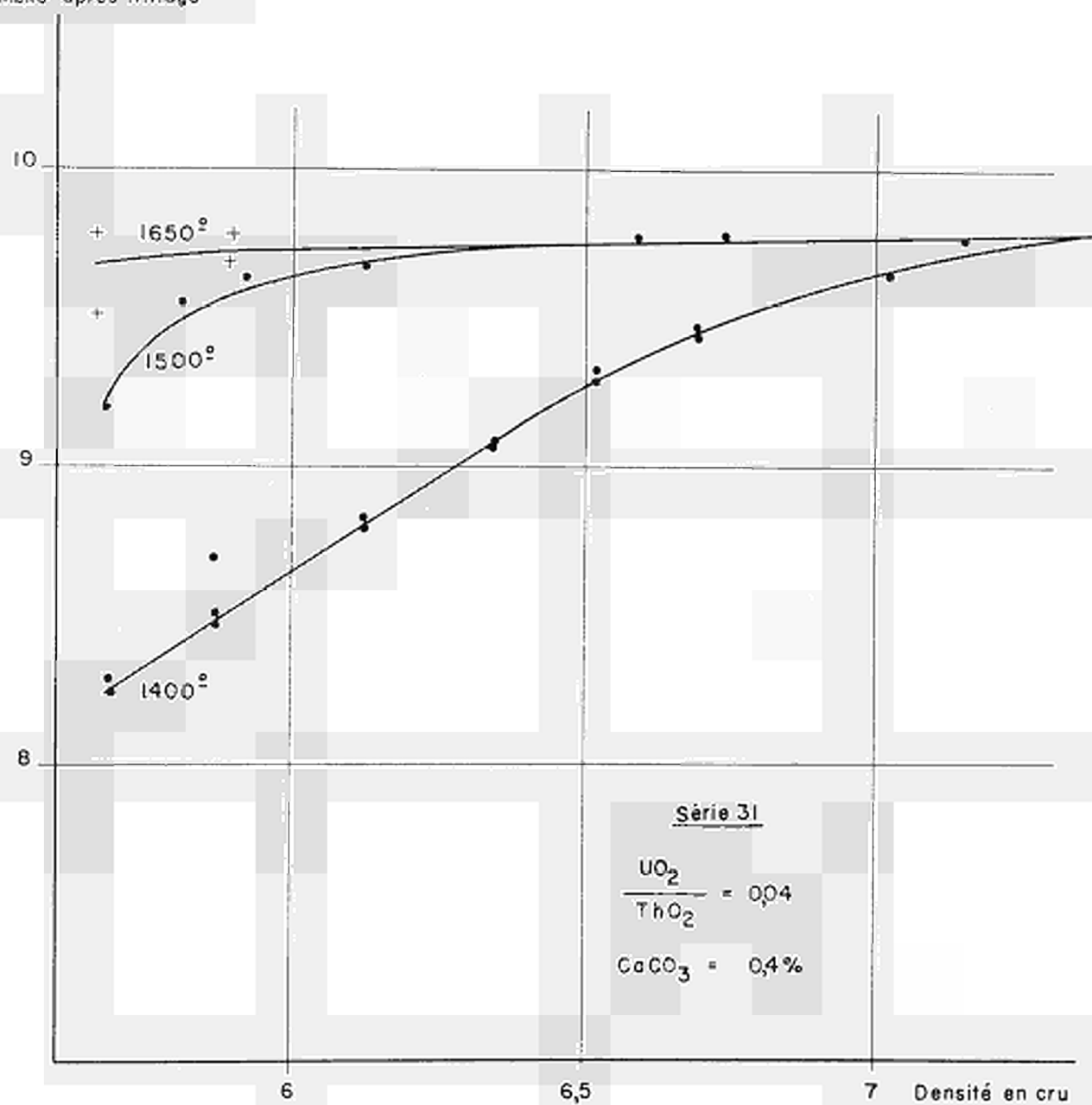
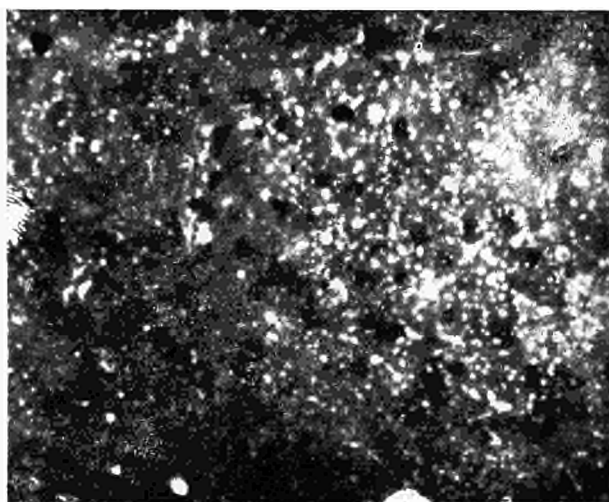


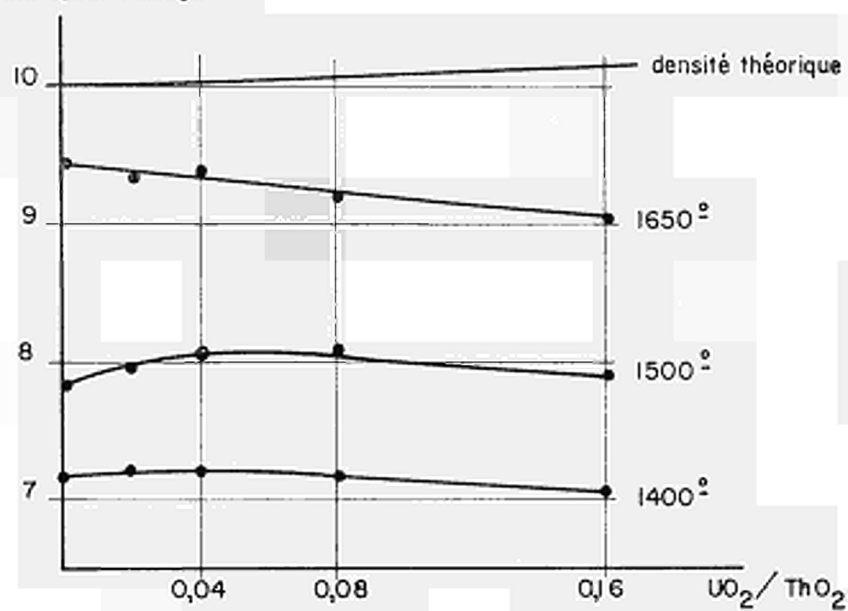
FIGURE N° 6



**Frittage dans l'ammoniac craqué à
1650°; additif : sulfate de vanadium.**

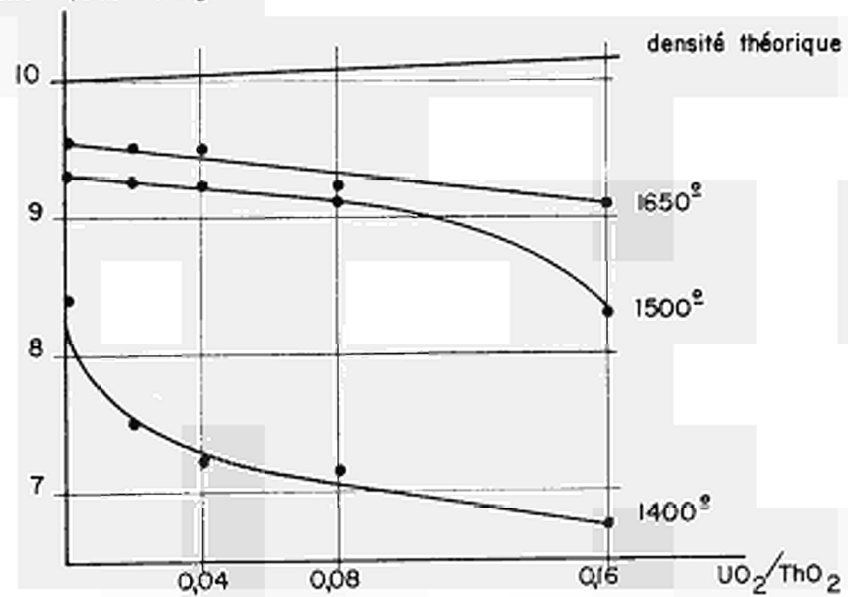
Fig.7

Densité après frittage

 $CaCO_3 = 0\%$

Densité en cru = 6

Densité après frittage

 $CaCO_3 = 0.2\%$

Densité en cru = 6

Fig-8

Densité après frittage

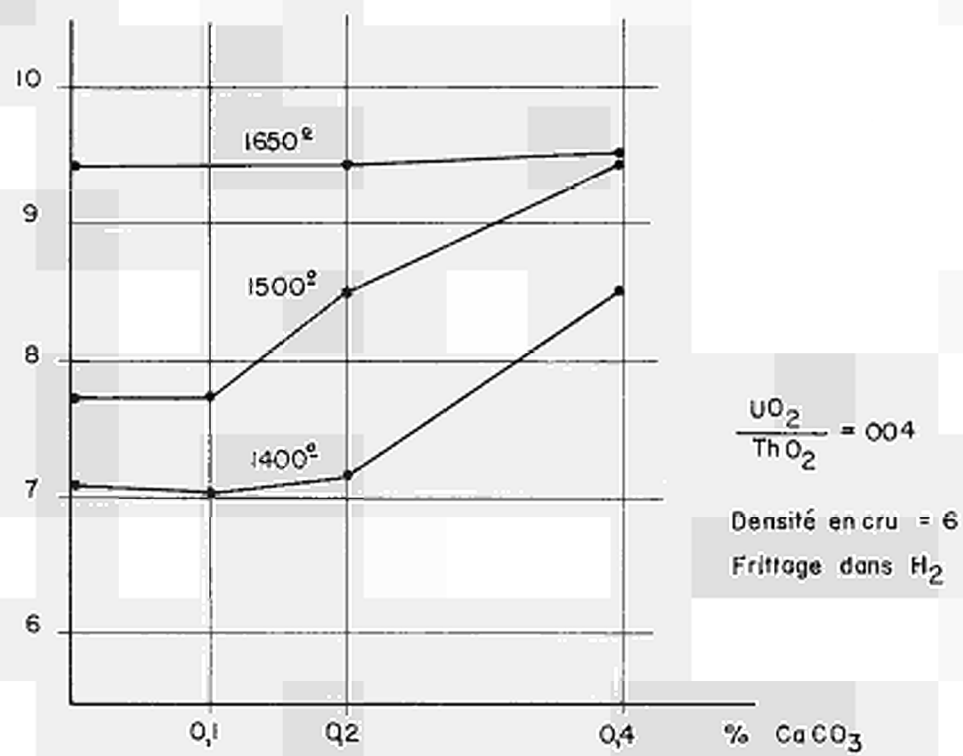


FIGURE N° 9

Frittage dans l'air à 1600°

a) — UO_3 (10 %) + ThO_2
Essai 3 A
Densité en cru 6,3
Densité après frittage 10,0
Grossissement 500

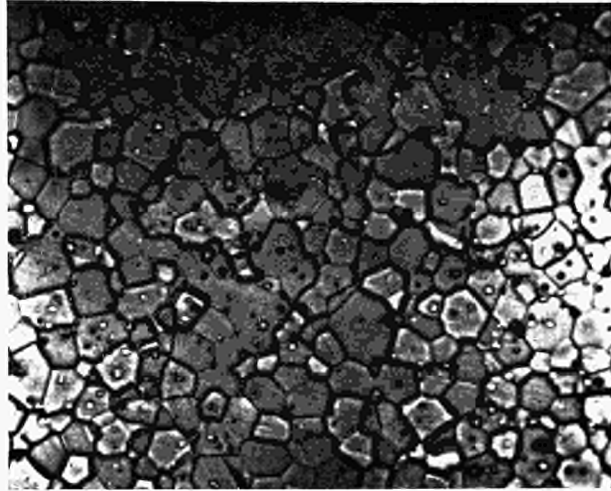


Figure 9 a)

b) — U_3O_8 (10 %) + ThO_2
Essai 3 B
Densité en cru 6,25
Densité après frittage 9,4
Grossissement 500

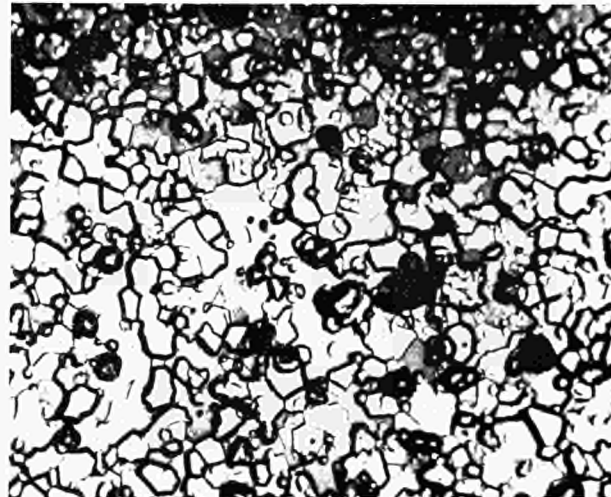


Figure 9 b)

c) — U_3O_8 (10 %) + ThO_2
Essai 3 D
Densité en cru 6,5
Densité après frittage 9,35
Grossissement 500

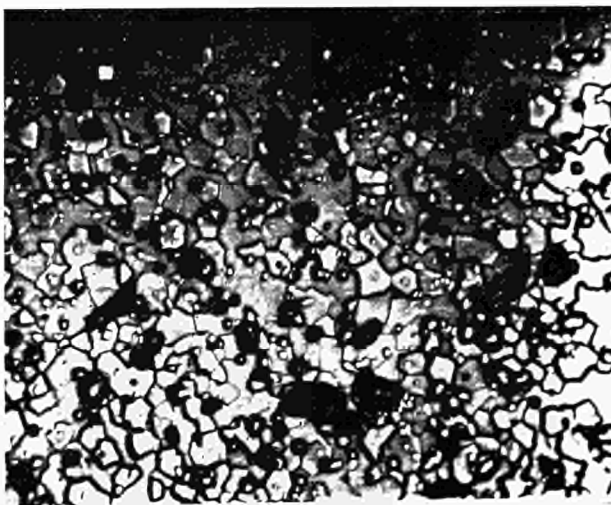


Figure 9 c)

Fig. 10

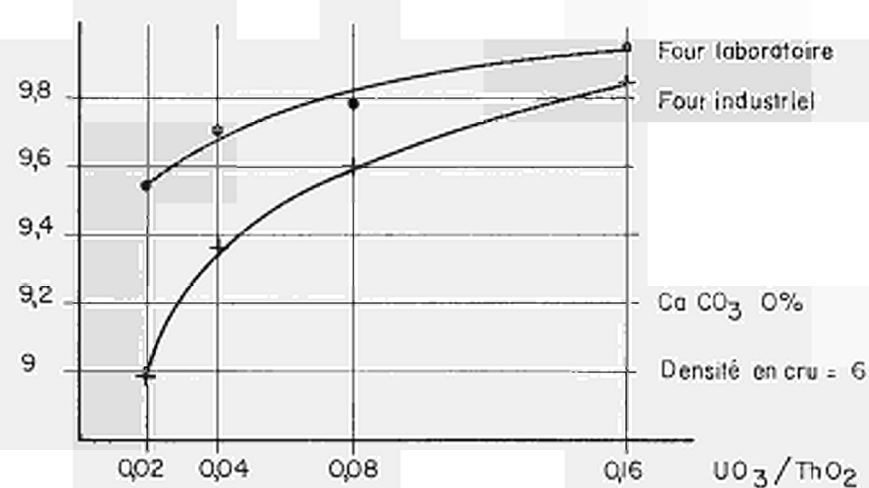
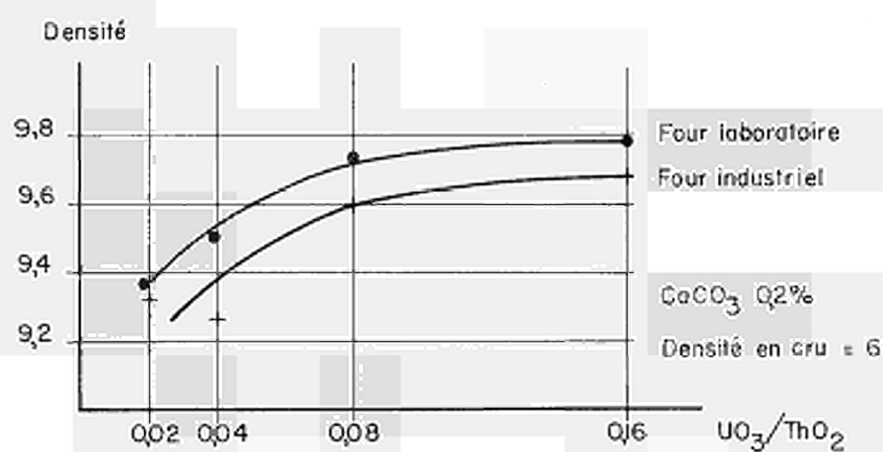
FRITTAGE DANS L'AIR DE MELANGES UO_3-ThO_2 A 1600° 

Fig. 11

Densité après frittage

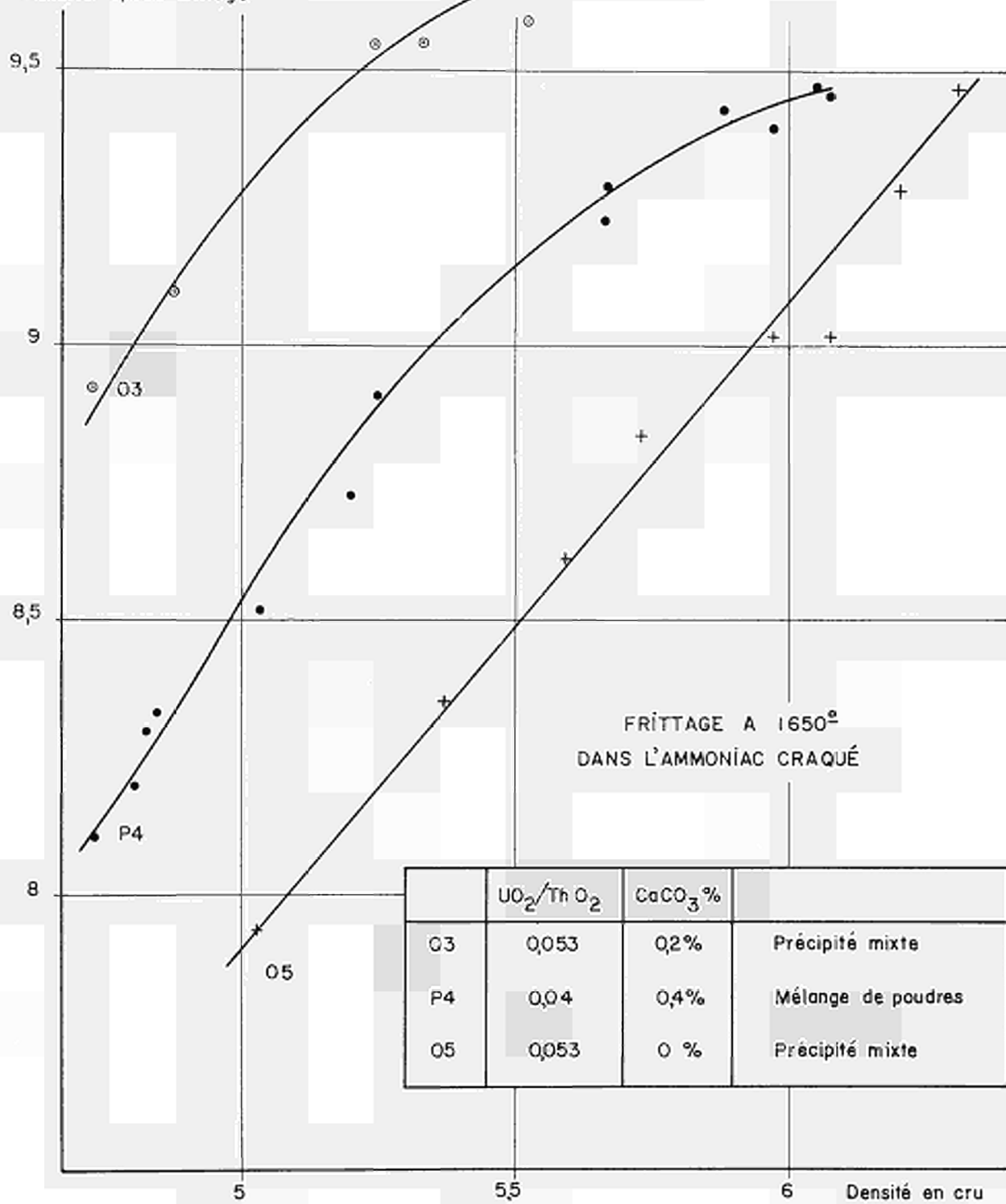


Fig. 12

% de la densité théorique

100

95

90

85

9

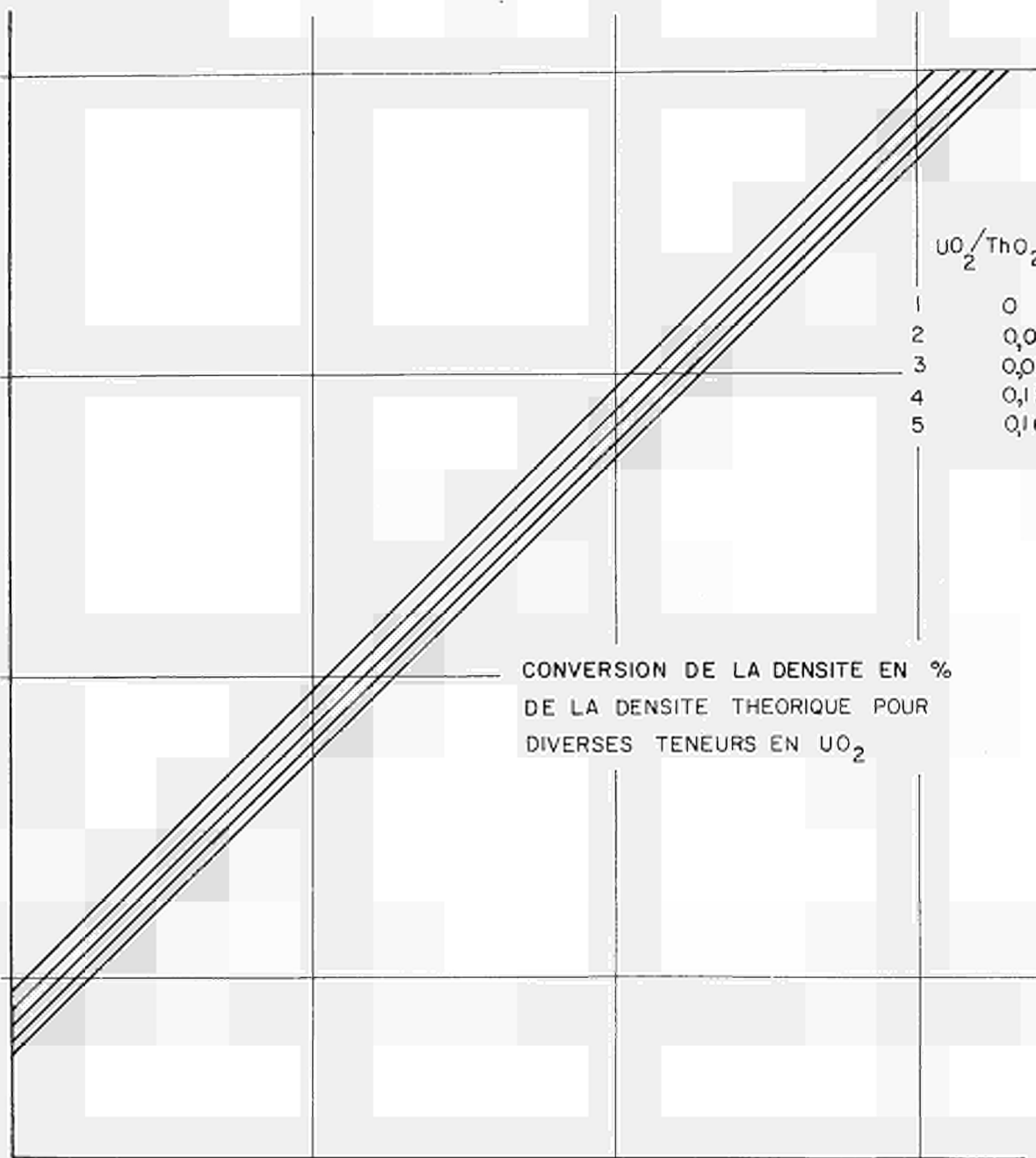
95

10

Densité
mesurée UO_2/ThO_2

1	0
2	0,04
3	0,08
4	0,12
5	0,16

CONVERSION DE LA DENSITE EN %
DE LA DENSITE THEORIQUE POUR
DIVERSES TENEURS EN UO_2



CDNA00008FRC