

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

September 1967

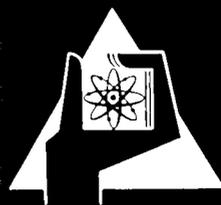
KFK 643
SM 98/13
EUR 3696 f

Institut für Material- und Festkörperforschung

Des oxydes, nitrures et carbures ternaires de U-Ce-Zr

H. Holleck, W. Wagner

LIBRARY



Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H.

Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

September 1967

KFK-643
SM 98/13
EUR 3696 f

Institut für Material- und Festkörperforschung

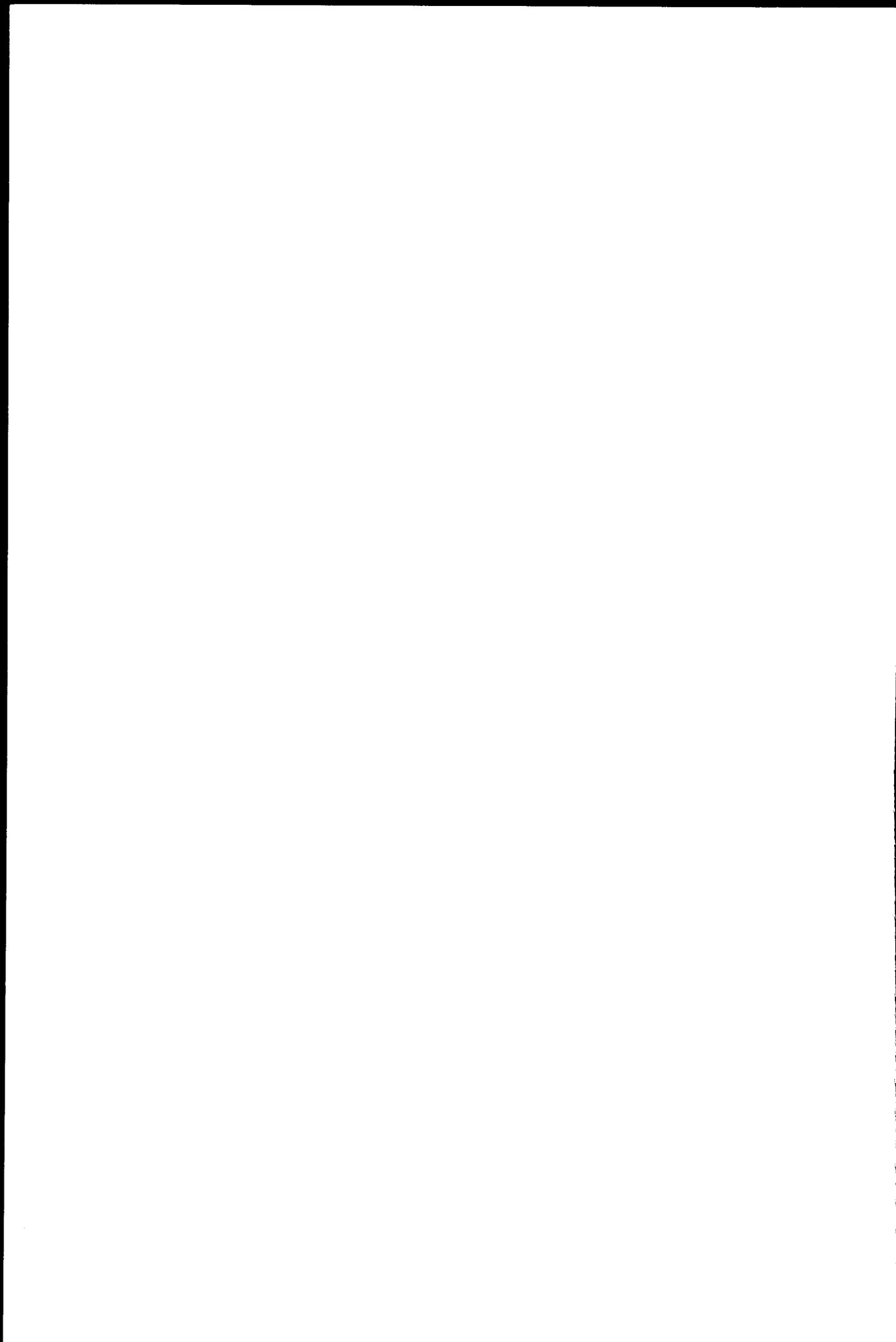
Des oxydes, nitrures et carbures ternaires de U-Ce-Zr *)

H. Holleck et W. Wagner

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

*) Rapport fait lors de la session "Thermodynamics of Nuclear Materials with Emphasis on Solution System", Vienna, Austria, 4 - 8 Septembre 1967.

Ce travail fut réalisé dans le cadre de l'association entre EURATOM et la Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe, dans le domaine des réacteurs rapides.



Des oxydes, nitrures et carbures ternaires de U-Ce-Zr

H. Holleck et W. Wagner

Institut für Material- und Festkörperforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Allemagne

Rapport fait lors de la session "Thermodynamics of Nuclear
Materials with Emphasis on Solution System", Vienna,
Austria, 4 - 8 September 1967.

Résumé

En considération de la solution de produits de fission dans le combustible des études radiographiques sont effectués dans les systèmes quasi-ternaires $UO_2-ZrO_2-CeO_{2-x}$; UN-ZrN-CeN et UC-ZrC-"CeC".

Les limites de solubilité de $(Ce_y, Zr_{1-y})O_{2-x}$ en UO_2 sont discutées pour les températures s'étendant de $1600^\circ C$ jusqu'à $1800^\circ C$. Suivant l'incorporation d'ions trivalents du cérium et de vacances d'oxygène la solubilité du cérium dans la phase mixte $(U,Ce,Zr)O_{2-x}$ est réduite tandis que celle du Zr est augmentée. A $1700^\circ C$ et à $1800^\circ C$ on observe un cristal mixte monphasé et cubique jusqu'à 80 mol% ZrO_2 .

Dans les systèmes quasi-binaires UN-CeN et UN-ZrN il existe des domaines étendus de cristaux mixtes. Dans le système UN-ZrN on ne pouvait pas obtenir de transition homogène entre 80 mol% UN et l'UN pur dans les conditions examinées. A $2000^\circ C$ il apparaît évidemment une petite lacune de miscibilité dans le système UN-CeN qui est voisine de la composition de 60 mol% UN. La solubilité dans le système ZrN-CeN est faible.

La solubilité de "CeC" dans la phase mixte $(U,Zr_{1-x})C$ est environ 30 mol% pour $x = 1$ ($1500^\circ C$) et décroît pour l'augmentation de x et de la température.

1. Introduction

C'est la connaissance des réactions produites dans le système à plusieurs constituants qui est la base d'une hypothèse sur le comportement d'un combustible comme suite à une consommation élevée. Il faut prendre en considération cependant que souvent des gradients de température de plusieurs milliers de °C/cm (UO_2) interviennent dans la section d'une barre de combustible, c'est à dire que des phénomènes importants de diffusion apparaîtront et que des conditions d'équilibre ne peuvent être indiquées que pour une zone de température déterminée.

Les réactions des produits solides de fission sont notamment caractérisées par les deux phénomènes suivants:-

- (1) solution de produits de fission dans le combustible;
- (2) formation de nouvelles phases binaires ou à plusieurs constituants dans les précipités (ou aussi séparation de métaux purs).

En outre une sus- ou sous-stoechiométrie du composé de combustible peut apparaître dans certaines conditions par les atomes métalloïdiques qui sont également libérés comme suite à la fission dans un combustible céramique. Pour pouvoir évaluer ces changements de stoechiométrie et pour être en mesure de donner des informations précises sur la composition du combustible en fonction de la consommation et de la zone de température de celui-ci, il faut connaître les réactions possibles, obtenir des dates exactes pour les quantités thermodynamiques de ces réactions en fonction de la température, et en outre trouver une explication pour les phénomènes de diffusion en tenant compte des équilibres. Ces études gagnent une importance particulière à l'égard des consommations élevées que l'on se propose d'atteindre dans les surrégénérateurs (environ 10% des atomes fissiles) et dans les réacteurs à très haut flux (environ 50% des atomes fissiles).

Dans beaucoup des cas nos études fondamentales sont effectuées simultanément avec UO_2 , UN et UC qui sont actuellement les combustibles céramiques les plus importants. D'une part cette comparaison permet le plus souvent une meilleure interprétation des phénomènes conditionnés par la thermodynamique aussi bien que par la cinétique, et d'autre part il existe un intérêt scientifique pareil d'obtenir des connaissances nouvelles sur les systèmes des oxydes, des nitrures et des carbures de l'uranium avec des métaux de transition. Le présent travail fait rapport sur les études relatives à la formation de phases mixtes dans les systèmes quasi-ternaires $UO_2-ZrO_2-CeO_{2-x}$, UN-ZrN-CeN et UC-ZrC-"CeC". Sans s'étendre ici sur les théories de formation de phases mixtes, on peut pourtant affirmer en tenant compte des aspects stériques, électroniques et thermodynamiques que ce sont notamment les

lanthanides et le zirconium qui se prêtent à une formation de phases mixtes de produits de fission dans le combustible. Sur 100 fissions de U-235 sont produits environ 54 atomes des terres rares (en premier lieu Ce et Nd) et 31 atomes de Zr (fig. 1).

2. Travaux effectués jusqu'à présent (systèmes quasi-binaires)

Dans ce cadre il est seulement possible de résumer les multiples études faites en particulier sur les systèmes des oxydes. UO_2 et CeO_2 sont entièrement miscibles (p. ex. [1] et [2]). Dans le système $UO_2-CeO_2-CeO_{2-x}$ une région étendue de deux phases de fluorine peut être observée [3]. Dans le système UO_2-ZrO_2 il existe jusqu'à $2300^\circ C$ une région plus ou moins étendue de deux phases entre deux cristaux mixtes cubique et tétragonal. Au dessus de $2300^\circ C$ la miscibilité est complète [4]. Le système CeO_2-ZrO_2 [5] n'est pas encore entièrement éclairci. Les équilibres de ce système sont fortement influencés par une faible perte d'oxygène favorisant la formation de cristaux mixtes cubiques [6] [7].

Bien qu'il y ait beaucoup de travaux sur UN (voir p. ex. [8]), des dates importantes se rapportant au composé à hautes températures et des questions relevant de la chimie des alliages sont quand même mal connues. Au dessus de $1300^\circ C$ la région homogène de UN s'étend vers les concentrations en azote plus fortes aussi bien que moins fortes [9]. Le CeN avait été observé le plus souvent en état de la sous-stoechiométrie. D'après [10] on peut également obtenir le CeN stoechiométrique à partir de la réaction de Ce avec NH_3 . Le paramètre cristallin qui est relativement petit comparé aux autres nitrures des terres rares s'explique notamment par la présence d'ions cériques tétravalent [11].

Contrairement au cas des nitrures de nombreux travaux ont été publiés sur les systèmes des carbures. UC et ZrC possèdent une solubilité totale. On a observé un CeC avec la structure du NaCl, mais il ne semble pas être stable [11]. A la température de $1600^\circ C$ ZrC ne recoit pas de quantités détectables en "CeC", tandis que UC peut dissoudre environ 30 mol % de "CeC" [12].

3. Les expériences

Des mélanges en poudre de UO_2 (nucléaire pure) de CeO_2 (99.9 %) et de ZrO_2 (99.5 %) (toutes grosseurs des grains inférieures à l'échelle du tamis) ont été pressés à froid sous $10\ t/cm^2$ et frittés sous vide élevé à températures et à durées de recuit différentes.

Pour la production de UN des copeaux en uranium furent transformés en nitrure U_2N_3 dans N_2 à $850^\circ C$ et ensuite retransformés à $1150^\circ C$ sous vide élevé ($O_2 \sim 300\ ppm$).

Le cérium métallique (Ce > 99.5 %) fut soumis à la nitration dans l'azote à $800^\circ C$; ensuite il fut chauffé de courte durée dans l'azote jusqu'à $1100^\circ C$ afin d'améliorer sa manipulation. La nitrure du cérium ainsi obtenue contenait 8,50 % de N_2 ce qui correspond à

une composition de $CeN_{0,93}$. Etant donné que le CeN se décomposa très rapidement en air, les pièces moulées à froid (10 t/cm^2) ont été fabriquées dans une boîte remplie d'argon.

Des méthodes différentes ont été employées pour la préparation des carbures.

1. Le poudre d'uranium, le ZrC et le carbone ont été pressés à froid et à chaud avec des pièces extrêmement petites de cérium métallique.
2. Un alliage-mère de la composition " CeC " fut préparé, qui pouvait être transformé en poudre et fut ainsi pressé à froid avec UC et ZrC .
3. Du cérium métallique fut hydrogéné pendant une heure à $400^\circ C$. Ensuite l'hydrure fut pressé à froid avec les autres composants dans une boîte remplie d'argon et pressée à chaud dans une autre série d'échantillons.
La méthode 3 a fourni les échantillons les plus homogènes. Pour établir l'équilibre les échantillons furent recuits dans une installation à fusion par induction.

4. Résultats

4.1. Oxydes (U,Ce,Zr)

La figure 2 montre la position et le résultat des radiogrammes des échantillons. Sur la figures 3 sont tracés les paramètres cristallins de la phase mixte $(U,Ce,Zr)O_{2-x}$ en fonction de la composition. Dans tous les échantillons contenant du CeO_2 une perte d'oxygène plus ou moins grande fut observée.

4.1.1. 1000°C, 200 h

Il n'existait pas d'équilibre ces échantillons. Seulement les phases périphériques peu modifiées en ce qui concerne leurs paramètres cristallins se manifestaient dans le système.

4.1.2. 1600°C, 115 h

Entre les alliages monophasés riches en UO_2 et les échantillons monophasés riches en ZrO_2 on observait un champ biphasé. Les réflexions de la phase riche en ZrO_2 étaient diffuses pour les grands angles de réflexion. Dans les échantillons biphasés du sommet CeO_{2-x} deux types de CaF_2 aux différentes constantes du réseau on été observés. Les échantillons dans le système quasi-binaire UO_2-ZrO_2 ne se trouvaient pas complètement en équilibre.

4.1.3. 1700°C, 100 h

Durant ce traitement de recuit la plus grande perte d'oxygène avait lieu pour les échantillons contenant du CeO_2 . Les échantillons au sommet CeO_{2-x} étaient partiellement fondus. La phase ordonnée $Ce_2Zr_2O_7$ intervenait comme monophasé disposant d'une région d'homogénéité remarquable. Le domaine biphasé détecté à 1600°C entre la phase mixte riche en ZrO_2 ne pouvait plus être observé. Les radiogrammes des échantillons de ce domaine montraient pour les grands angles des réflexions floues qui redevenaient plus nettes pour les tenues croissantes en ZrO_2 .

4.1.4. 1800°C, 6 h

Le résultat des radiogrammes est en assez bon accord avec les résultats obtenus à 1700°C. Cependant, la phase ordonnée ne fut pas tellement accentuée ce qui se ramène probablement à la moindre perte d'oxygène. La phase mixte riche en ZrO_2 montrait ici la plus grande homogénéité. Pourtant, les réflexions en arrière n'étaient pas non plus tout à fait nettes dans ce cas.

4.2. Nitrures (U, Ce, Zr)

Des séries d'échantillons ont été recuites sous vide élevé à 1500°C, dans N₂ (0,5 at.) à 1800°C et dans N₂ (0,5 at.) à 2000°C. La figure 4 montre la position des échantillons à 1800°C et à 2000°C. L'analyse montrait, que notamment à la température de 2000°C des pertes en CeN s'élevant en environ de 10 mol% résultaient. Ce changement de la concentration ne fut pas pris en considération dans les figures 4 et 6.

4.2.1. Systèmes quasi-binaires

Des régions étendues de phases mixtes ont été observées aussi bien dans le système quasi-binaire UN-ZrN que dans le système UN-CeN. En outre des domaines biphasés apparurent dans les deux systèmes. Le paramètre cristallin dans le système UN-ZrN (fig. 5) est linéairement variable jusqu'aux teneurs en UN de 80 mol%, mais il a tendance de s'approcher de $a = 4,91 \text{ \AA}$ pour l'UN pur. Pour les concentrations plus élevées en UN il se manifeste outre la phase mixte dont le paramètre ne change plus beaucoup maintenant le paramètre de UN qui reste pratiquement inchangé.

Dans le système UN-CeN on détecta à 1500°C et à 1800°C outre les paramètres variables d'une phase mixte (Ce,U)N le paramètre constant d'une phase mixte (U,Ce)N. A 2000°C les allures des paramètres des deux phases mixtes s'étaient approchées l'une de l'autre; mais il resta évidemment une petite lacune de miscibilité. Pour un échantillon UN/CeN 45/55 (composition de départ) les lignes 531, 442 et 620 se séparent, les lignes α_1 d'une phase mixte étant identiques aux lignes α_2 de l'autre.

Dans le système CeN-ZrN seulement une faible solubilité fut observée à 1800°C ($a_{(Ce,Zr)N} = 4.99 \text{ \AA}$; $a_{(Zr,Ce)N} = 4.59 \text{ \AA}$). Suivant un recuit à 2400°C (2h, 0,5 at.N₂) une perte considérable en CeN fut observée. Le paramètre pour le cristal mixte limite de ZrN changeait vers $a_{(Zr,Ce)N} = 4.61 \text{ \AA}$. Les diagrammes de Debye-Scherrer des échantillons de CeN pur montraient après tous les recuits à côté des interférences nettes de CeN ($a = 5.02 \text{ \AA}$) un noircissement du fond assez fort.

4.2.2. Système quasi-ternaire UN-CeN-ZrN

La figure 4 représente le résultat des radiogrammes des échantillons. A 1500°C l'équilibre ne fut pas suffisamment atteint. Les radiogrammes des phases mixtes montraient en partie des réflexions très larges. A cette température les réflexions nettes de UN pur se produisaient également dans les échantillons ternaires riches en UN. A 1800°C et à 2000°C elles ne pouvaient plus être détectées. Il existe à cette température des domaines de phases mixtes, comme il est indiqué dans la figure 4. (Les compositions correspondent aux rapports des portions pesées.)

4.3. Carbures (U, Ce, Zr)

La préparation des échantillons se montra extrêmement difficile. Il fallait une boîte remplie d'un gaz de protection pour éviter l'inflammation des mélanges de poudre. En outre, ces poudres étaient très difficiles à presser. La figure 7a montre la position des échantillons et le résultat des radiogrammes pris des pièces pressées à froid qui ont été recuites à 1500°C ou 1400°C pendant 16 ou 82 heures. Les échantillons contenant plus de 20 mol% ZrC ne se trouvaient pas en équilibre. La figure 7 b montre les paramètres cristallins des échantillons dans le système UC-"CeC". A 1400°C aussi bien qu'à 1500°C on observe outre les paramètres de la phase mixte ceux de l'UC pur. Une élévation de température à 1700°C avait pour conséquence une perte considérable du Ce. Par contre une réduction de température de 1500°C à 1400°C résulta dans une augmentation du paramètre cristallin de la phase mixte (U, Ce)C jusqu'à $a = 4.977 \text{ \AA}$.

5. Discussion

Les résultats ci-dessus se rapportent aux systèmes de phases mixtes de UO_2 , de UN et de UC. L'existence des phases mixtes trouvées ne doit pas être égalée à une formation sans lacune de cristaux mixtes, même si l'allure des paramètres cristallins pourrait suggérer cela. La transition de l'ordre au désordre, des phases sous-stoechiométriques aux phases stoechiométriques, de même que le changement successif du caractère de liaison apparaissant dans une phase mixte nécessitent souvent des domaines biphasés qui pourtant se dérobent le plus souvent à l'observation à cause de leur faible extension. D'ailleurs nous pouvions p. ex. observer directement le domaine biphasé qui existe entre la phase ordonnée $\text{Ce}_{2-x}\text{Zr}_{2-y}\text{U}_{x+y}\text{O}_7$ et la phase désordonnée $(\text{Ce}, \text{U}, \text{Zr})\text{O}_{2-x}$. De même la petite lacune de miscibilité observée dans le système UN-CeN semble tenir compte de la teneur différente en N_2 présent dans la phase mixte (U,Ce)N d'une part et $(\text{Ce}, \text{U})\text{N}_{1-x}$ d'autre part et peut-être également du caractère différent de liaison des phases UN et CeN. Une autre méthode devrait éclaircir comment les atomes de l'azote présents sont ordonnés dans une phase sous-stoechiométrique.

Les points suivants peuvent être déduits des résultats expérimentaux.

5.1. Oxydes (U, Ce, Zr)

Dans le système quasi-binaire UO_2-CeO_2 l'état tétravalent du cérium est stabilisé par l'uranium. Sur la figure 3 sont tracées les constantes du réseau des échantillons pour une tenue croissante en cérium, la tenue en Zr restant constante. Pour les cristaux ioniques le paramètre des phases mixtes varie le plus souvent linéairement par rapport à la concentration. Pour estimer la valeur des ions du cérium présents, on peut recourir au paramètre cristallin. Puisque l'ion Ce^{4+} est plus petit que l'ion U^{4+} , tandis que l'ion Ce^{3+} est beaucoup plus grand, on peut délimiter une région dans laquelle doivent se situer les paramètres de la phase mixte $(U^{4+}Ce^{(3-4)+}Zr^{4+})O_{2-x}$. D'une part les droites limites de cette région correspondent surtout à l'état d'oxydation trivalent et d'autre part ils correspondent à l'état tétravalent des ions du cérium. Les valeurs des phases mixtes hypothétiques $(Ce, Zr)O_{2-x}$ ont été déterminées en tirant des lignes droites entre les paramètres de la phase cubique CeO_2 et ZrO_2 d'une part et Ce_2O_3 et ZrO_2 d'autre part. La valeur admise pour ZrO_2 n'était pas la valeur publiée dans la littérature, $a = 5,11 \text{ \AA}$, mais plutôt une valeur $a = 5,16 \text{ \AA}$ qui correspond à la formation de phases mixtes, c'est à dire qui tient compte d'un ZrO_2 possible aux températures plus basses. Comme valeurs pour la phase mixte $(U, Zr)O_2$ ont été adoptées des valeurs situées sur la ligne droite entre $a = 5,470$ (UO_2) et $a = 5,16$ (ZrO_2). La valeur $a = 5,16$ est d'ailleurs suggérée par les études que COHEN et SCHANER [4] ont effectuées.

Les paramètres trouvés des phases mixtes étant tracés de cette façon, il en résulte une allure paramétrique linéaire pour chaque coupe de concentration à condition que la tenue en ZrO_2 reste constante. Dans le système UO_2-CeO_{2-x} elle se trouve sur la droite du cérium tétravalent jusqu'aux concentrations élevées de CeO_{2-x} ; c'est à dire qu'apparemment l'activité de l'oxygène ne varie que peu sur le côté riche en UO_2 du système quasi-binaire. Pour une teneur croissante en Zr elle devient pourtant plus grande et à 20 mol% ZrO_2 l'allure paramétrique se trouve presque sur la droite du Ce^{3+} , c'est à dire que l'incorporation de Zr dans le réseau cationique de $(U, Ce)O_2$ favorise la transition à l'état trivalent du cérium. Une explication est fournie par le petit rayon ionique de l'ion tétravalent du Zr qui laisse peu d'espace aux ions d'oxygène dans le réseau CaF_2 et favorise ainsi la formation des lacunes d'anions. Cela explique aussi l'existence des domaines étendus de phases mixtes dans les systèmes de ZrO_2 avec les oxydes des lanthanides.

Les alliages biphasés présents dans le sommet CeO_{2-x} furent constitués de deux phases de fluorine aux paramètres cristallins différents, c'est à dire peut-être d'une phase moins riche en oxygène et d'une phase plus riche en oxygène.

En présence de lacunes de O^{2-} dans le réseau la phase mixte cubique s'étend évidemment jusqu'aux hautes teneurs en ZrO_2 . Cependant, les interférences en arrière furent en partie floues dans ce cas. Les paramètres cristallins de la phase riche en ZrO_2 sont en bon accord avec la valeur théorique d'une phase de cette composition (fig. 3). Il est impossible de trouver une explication claire pour cette flou des lignes, étant donné que l'observation d'états de haute température à température ambiante constitue toujours un problème.

Dans les conditions d'oxydation le CeO_2 montrera une capacité de solution par rapport à ZrO_2 qui est semblable à celle de UO_2 ; c'est à dire que la ligne limite pour la formation de cristaux mixtes se déplacera pour les températures croissantes presque parallèlement à la ligne de base UO_2-CeO_2 vers les plus grandes teneurs en ZrO_2 . A $2300^\circ C$ environ le système quasi-ternaire sera complètement miscible.

A température constante une manque d'oxygène dans CeO_2 a pour conséquence l'apparition d'une lacune étendue de miscibilité pour les échantillons riches en CeO_{2-x} aussi bien dans le système quasi-binaire UO_2-CeO_{2-x} que dans le système quasi-ternaire $UO_2-CeO_{2-x}-ZrO_2$ par contre, la solubilité de ZrO_2 sera favorisée dans la phase mixte.

5.2 Nitrures (U, Ce, Zr)

Dans le cas de la nitrure d'uranium nous rencontrons des difficultés d'interprétation plus importantes, parce que nous ne disposons pas de connaissances suffisantes de leur structure, de la région homogène et des conditions de leur formation. En outre l'action de l'oxygène qui ne peut jamais être complètement exclus, n'est pas encore définie. La nitrure d'uranium ne possède pas de région homogène à température ambiante; par contre elle s'étendrait vers le côté de l'uranium aussi bien que celui de l'azote aux températures dépassant $1300^\circ C$. C'est ainsi qu'une série complète et non-stoechiométrique de cristaux mixtes UN-ZrN pourrait être produite qui suivant un refroidissement donne UN par cristallisation. Les réflexions nettes de la phase UN qui ne changent pas de position en font la preuve. Cette hypothèse est également soutenue par le fait que ce même effet ne se produit pas si le cérium est simultanément incorporé à $2000^\circ C$; cela signifie que la phase mixte (U,Ce,Zr)N paraît être stable quand il y a une manque d'azote ce qui suggère la sous-stoechiométrie du CeN.

Dans le système quasi-binaire CeN-UN il y a évidemment à $2000^\circ C$ une lacune de miscibilité pour 45 mol% UN (composition de départ). Ce résultat qui ne pouvait être déduit dans le système binaire que par le rapport d'intensités de α_1 et de α_2 des interférences en arrière est confirmé par l'échantillon voisin à 10 mol% ZrN qui est nettement biphasé (fig. 4). L'allure des paramètres cristallins dans le

système UN-CeN s'écarte nettement d'une ligne droite. Cet écart ne s'explique qu'en partie par une variation dans la composition des échantillons vers les compositions moins riches en CeN. C'est la différence entre la teneur en azote dans la phase mixte riche en UN d'une part et celle riche en CeN d'autre part qui en est responsable en premier lieu. Cela se manifeste également quand on observe l'allure des paramètres dans le système UN-CeN à 1500 et à 1800°C (fig.6) où les échantillons suggèrent un domaine biphasé entre une phase mixte riche en UN et en azote et une phase mixte plus riche en CeN et moins riche en azote. Les paramètres de la phase mixte (U,Zr)N sont situés en ligne droite qui, cependant, indique une valeur de 4,91 Å pour l'UN pur. L'explication pourrait être une non-stoechiométrie de UN aux températures élevées. Cela expliquerait également, comme nous l'avons indiqué, les réflexions de UN pur à température ambiante qui interviennent de façon inchangée. D'autre part il est aussi possible que d'oxygène solvé fait grandir les paramètres. Afin d'en tirer une conclusion définitive il faudrait cependant des radiogrammes pris à températures élevées qui permettraient peut-être une interprétation. Cela expliquerait probablement aussi la flou décroissant en direction de ZrN des réflexions en arrière observée dans les radiogrammes de la phase mixte.

Les limites de solubilité existant dans le système quasi-ternaire sont indiquées dans la figure 5. Une subdivision du champ de phases ne peut pas être donnée dans cette coupe - en particulier à une température de 1800°C - puisqu'il y a évidemment aux moins deux phases mixtes indépendantes à une teneur différente en azote, comme il est indiqué par les paramètres cristallins.

5.3. Carbures (U, Ce, Zr)

Les monocarbures des terres rares ne sont pas stables, du moins aux températures élevées. Quelques lanthanides forment des structures ordonnées de composition L_2C cristallisant dans le type Fe_4N (p. ex. Sm_3C , Gd_3C). Outre les atomes ordonnés du carbone d'autres atomes peuvent être incorporés dans le réseau distribués de façon statistique, ce qui est montré par la composition L_3C . Selon [13] la composition d'une NaCl-phase dans le système Y-C est située près de $YC_{0,8}$ et est entièrement miscible avec l'UC. En tout cas, la tendance de former des carbures avec des défauts de carbone est très forte pour les terres rares. -Ce lui-même cristallise sous forme cubique à faces centrées ($a = 5.161 \text{ \AA}$) et peut dissoudre 1,4% en poids du carbone ($a = 5.130 \text{ \AA}$), ce qui correspond à une composition $CeC_{0,33}$ [11]. Pour la monocarbure CeC ($a = 5.036 \text{ \AA}$) trouvée par [14] à 600°C dans le système Ce-H₂-CH₄ ces auteurs indiquent la fonction suivante pour ΔG

$$\Delta G (\text{CeC})_{(815^\circ - 940^\circ \text{K})} = -27900 + 8,2 T$$

Par comparaison

$$\Delta G_{(1853 - 1873^\circ \text{K})} = 46200 - 35,5 T$$

est indiqué pour la réaction $Ce_{(l)} + 2 C_{(s)} = CeC_2$. [11]

Ces équations qui ne se réfèrent qu'à un domaine déterminé de températures suggèrent que la stabilisation de CeC dans la phase mixte (U, Zr)C est favorisée aux basses températures.

A 1700°C nous n'avons pas réussi d'obtenir une phase mixte étendue de "CeC" en UC. L'allure des paramètres à 1500°C (Fig. 7b) qui est en bon accord avec les résultats de [12] implique une solubilité d'environ 30 mol% "CeC" en UC. Si l'on réduit la température à 1400°C on obtient une augmentation des paramètres de la phase mixte (U,Ce)C à 4.977 Å, qui correspond à la plus grande stabilité de "CeC" aux basses températures.

Le paramètre cristallin de UC qui se manifeste de façon inchangée dans la plupart des échantillons suggère que dans ce système quasi-binaire un équilibre complet ne fut non plus atteint.

Cette lenteur observée dans l'établissement de l'équilibre fut encore plus claire dans le système quasi-ternaire UC-"CeC"-ZrC. Par conséquent une délimitation du domaine monophasé dans la figure 7a ne peut avoir qu'un caractère hypothétique.

Contrairement au Zr, la réponse à la question de savoir sous quelle forme, Ce se présente dans un combustible carburé après irradiation n'est possible qu'en considérant l'ensemble des autres produits de fission, même si l'on suppose l'existence d'un équilibre.

5.4. Remarques finales

Nos études sur la formation de phases mixtes ont montré que U, Ce et Zr sont largement échangeables aussi bien sous forme d'oxydes que sous forme de nitrures et de carbures. En même temps, bien des effets intéressants qui ne pouvaient pas être continués dans ce cadre général, ont montré le chemin pour une poursuite des études se rapportant à ces systèmes.

A cause de la grande mobilité des anions un des problèmes principaux pour les systèmes d'oxydes est la divergence entre un état de haute température et l'observation à température ambiante. En outre, il est très difficile et peut-être même impossible de déterminer précisément la tenue en oxygène après la recuisson.

En ce qui concerne les nitrures, il manque encore trop de connaissances sur les systèmes binaires et ternaires pour établir les rapports définitifs des phases intervenant dans les systèmes quasi-binaires et quasi-ternaires. On dépend largement des méthodes radiographiques pour ces examens puisque les échantillons ne se prêtent pas au polissage. L'oxygène ne peut jamais être complètement éliminé dans les systèmes des nitrures et des carbures. Le rôle qu'il joue au cours de l'établissement de l'équilibre n'est pas toujours clair. L'établissement de l'équilibre lui-même nécessite de très longues durées de recuisson pour ces systèmes, même aux hautes températures intéressantes pour lesquelles les

pressions de décomposition et de vapeur des composants ne sont plus négligeables. C'est pourquoi des variations de concentration ne peuvent être évitées dans certains systèmes.

L'ampleur des difficultés et des facteurs d'incertitude augmente rapidement avec la température. Cela explique le fait qu'il n'y a que peu de connaissances définitives en ce qui concerne les hautes températures (2000 à 2500^oC) produites dans un élément de combustible.

Nous tenons à remercier M. Dipl.-Ing. E. Smailos et Mlle I. Unglaub d'avoir assisté à l'élaboration de ce travail.

Littérature

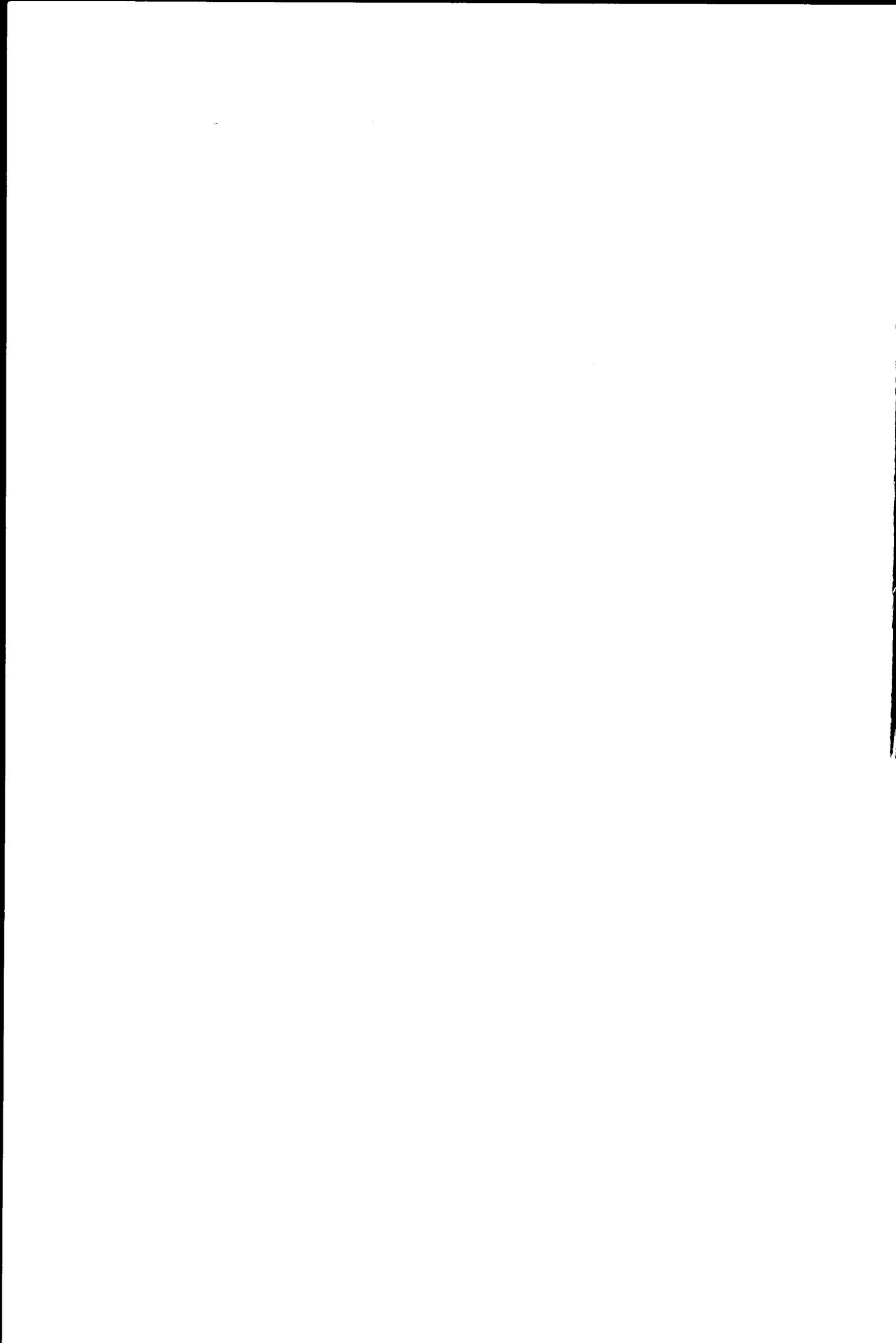
- [1] W. Rüdorff, G. Valet, Z. Naturforschg. 7 b, 57 (1952)
- [2] G. Brauer, R. Tiessler, Z. anorg. allg. Chem. 271, 273 (1953)
- [3] M. Hoch, F.J. Furmann, Therm. of Nucl.Mat., S. 517 (1965),
IAEA, Vienna
- [4] J. Cohen, B.E. Schaner, J. of Nucl. Mat., 9 , 18 (1963)
- [5] P. Duwez, F. Odell, J. Am. Ceram. Soc., 33, 280 (1950)
- [6] A. K. Kuznetzov, E.K. Keler, Fan Fu-k'ang, J. of appl. chem.,
USSR, 38, 233 (1965)
- [7] R. Collongues, M. Perez Y Jorba, J. Lefevre, Bull. Soc.chim.
France, 1961, 70
- [8] R. M. Dell, M. Allbutt, AERE-R 4253 (1963)
- [9] R. Benz, M.G. Bowman, Paper presented at the ACS Meeting,
Chicago. (1964)
- [10] see, G.V. Samsonov, High Temp. Comp. of Rare Earth Metals
with Nonmetals. Transl. Consultants
Bureau, New York (1965)
- [11] K. Gschneider, Rare Earth Alloys, Van Nostrand,
Princeton, New Jersey (1961)
- [12] P. Stecher, A. Neckel, F. Benesovsky, H. Nowotny Planseeber.
Pulvermet. 12, 181 (1964)
- [13] W. Chubb, D.L. Keller, BMI 1685 (1964)
- [14] E.A. Dancy, L.H. Everett, C.L. McCabe, Trans. Met. Soc.
Aime 224 (1962)

Figures

- Fig. 1: Fréquence des produits de fission générés lors de la fission nucléaire de U-235 par des neutrons thermiques (atomes par 100 fissions au bout d'une période de désintégration de 100 jours).
- Fig. 2: Position et résultat des radiogrammes des échantillons dans le système $UO_2-ZrO_2-CeO_{2-x}$.
- Fig. 3: Allure des paramètres cristallins dans le système $UO_2-ZrO_2-CeO_{2-x}$.
- Fig. 4: Position et résultat des radiogrammes des échantillons dans le système UN-ZrN-CeN. (H.V. = vide élevé).
- Fig. 5: Allure des paramètres cristallins dans le système UN-ZrN.
- Fig. 6: Allure des paramètres cristallins dans le système CeN-UN.
- Fig. 7: a) Position et résultat des radiogrammes dans le système UC-ZrC-"CeC".
b) Paramètres cristallins des échantillons dans le système UC-"CeC".

K. P. = pressé à froid;

H. P. = pressé à chaud;



| IA | IIA | | | | | | | | | | | | IIIB | IVB | VB | VIB | VIIIB | |
|------------|-----------|-----------|----------|---------|------------|-----------|------------|-----------|-----------|----|-----|----|------|-----|-----------|----------|------------|----|
| Li | Be | | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | VIII | | | IB | IIB | Al | Si | P | S | Cl | Ar | |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | |
| Rb 3.8 | Sr 9.4 | Y 4.8 | Zr 31 | Nb — | Mo 24.8 | Tc 6.3 | Ru 11.2 | Rh 3.0 | Pd 1.5 | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te 2.5 | J 1.3 | Xe 21.8 | |
| Cs 18.9 | Ba 5.8 | La 6.4 | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | |
| Fr | Ra | He | | | | | | | | | | | | | | | | |

| | | | | |
|------------|-----------|------------|-----------|-----------|
| Ce 16.3 | Pr 5.8 | Nd 15.9 | Pm 2.6 | Sm 2.1 |
|------------|-----------|------------|-----------|-----------|

| | | |
|------------|----------|----------|
| S.E. 54 | Zr 31 | Mo 25 |
|------------|----------|----------|

Fig. 1

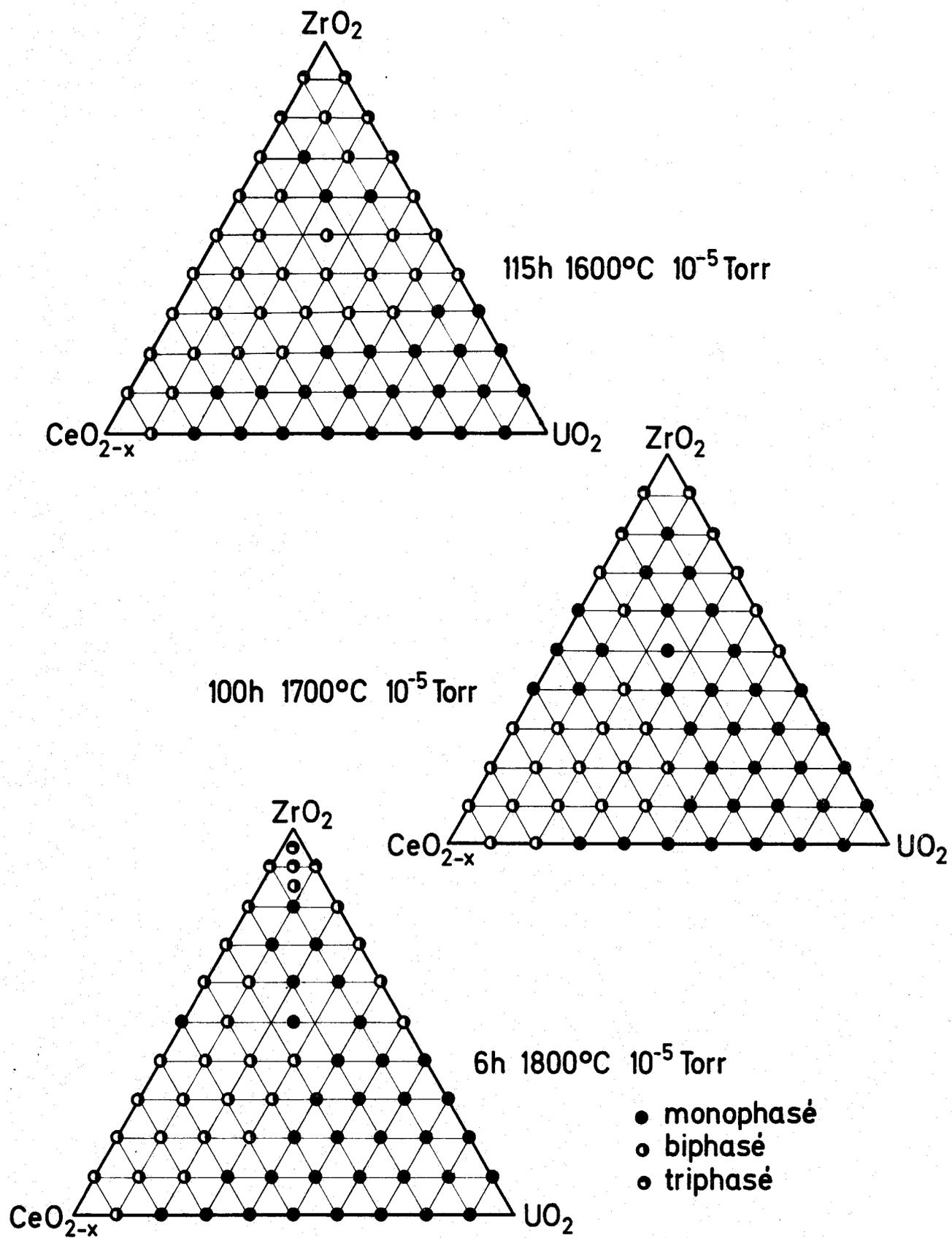


Fig. 2

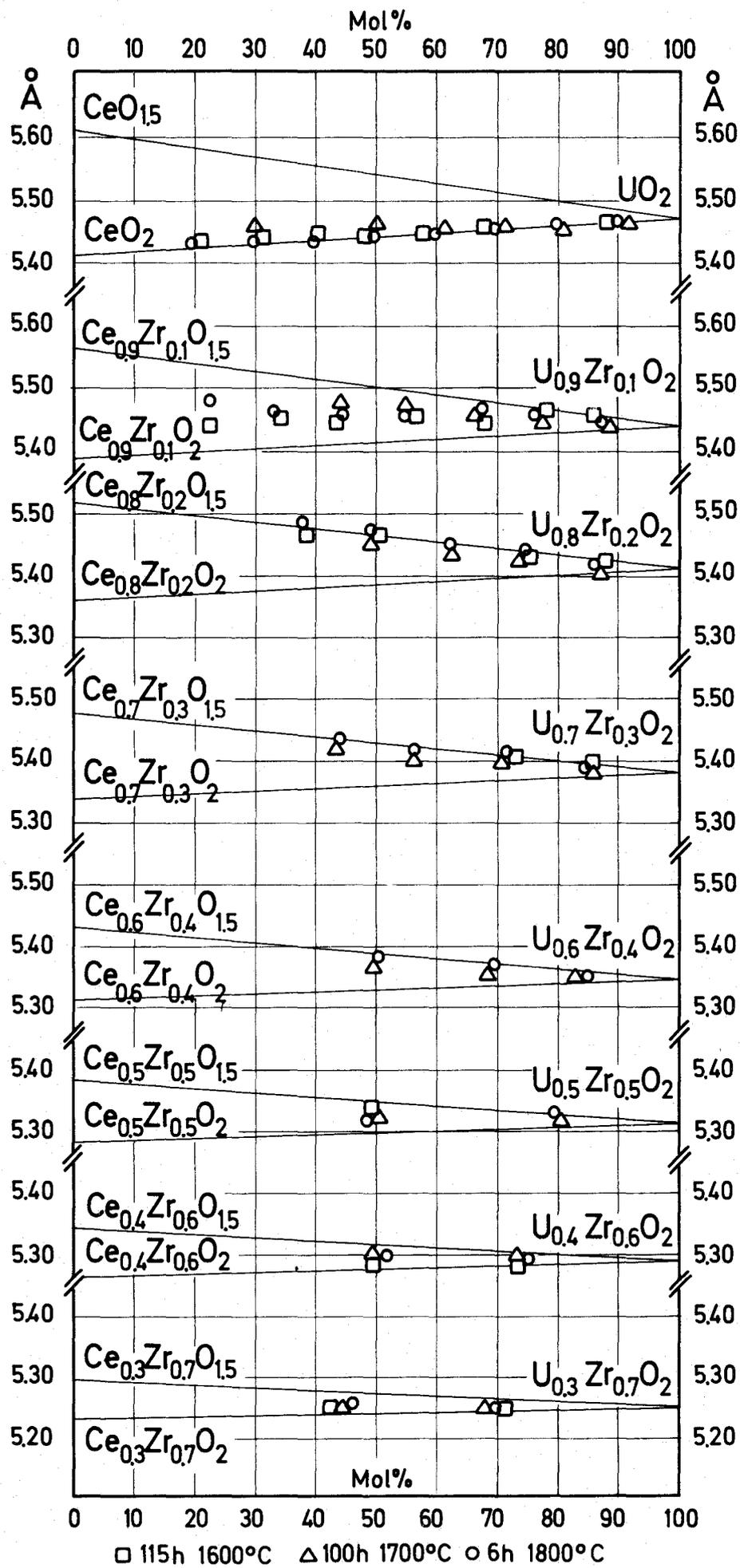


Fig. 3

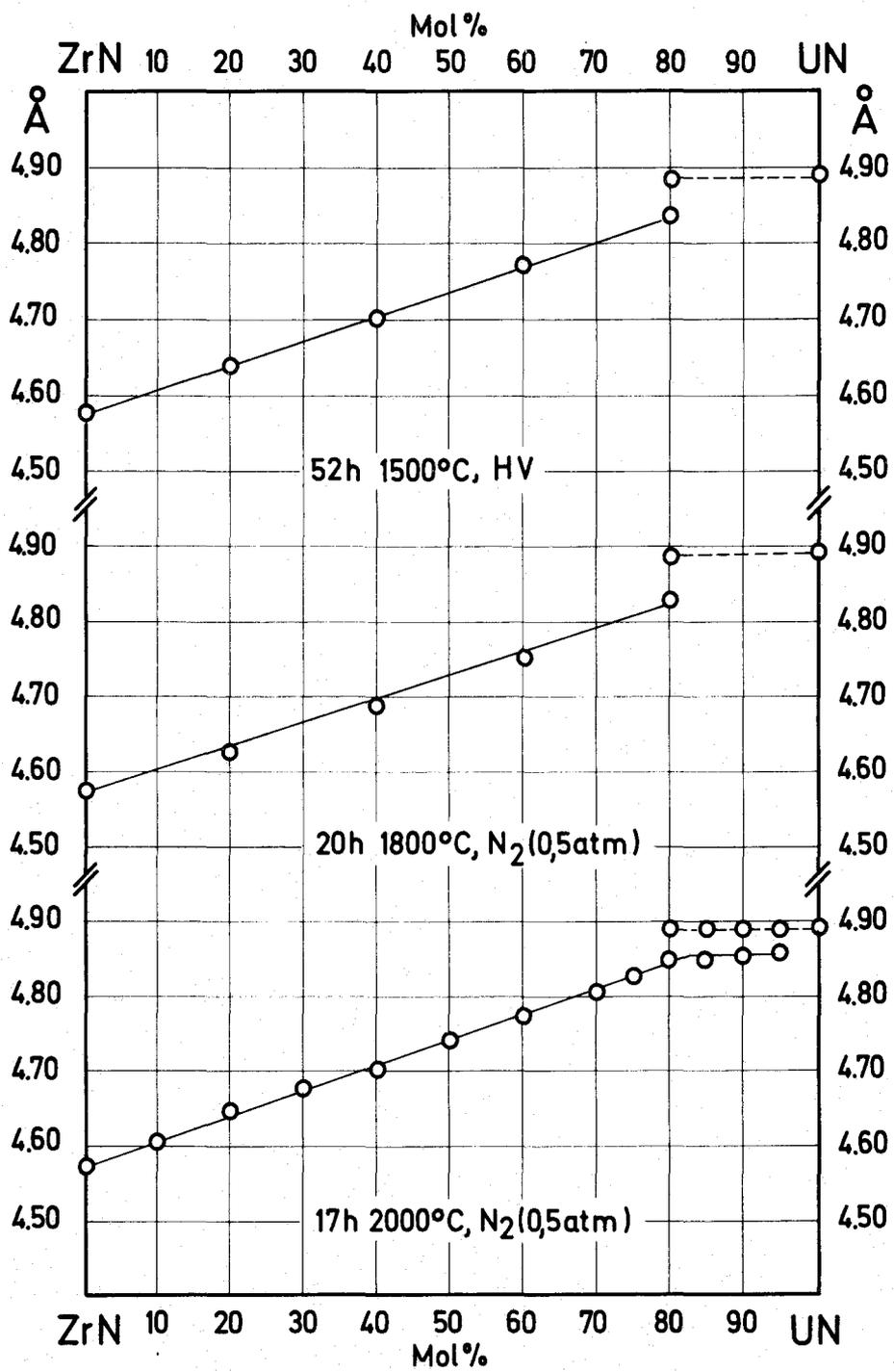


Fig. 5

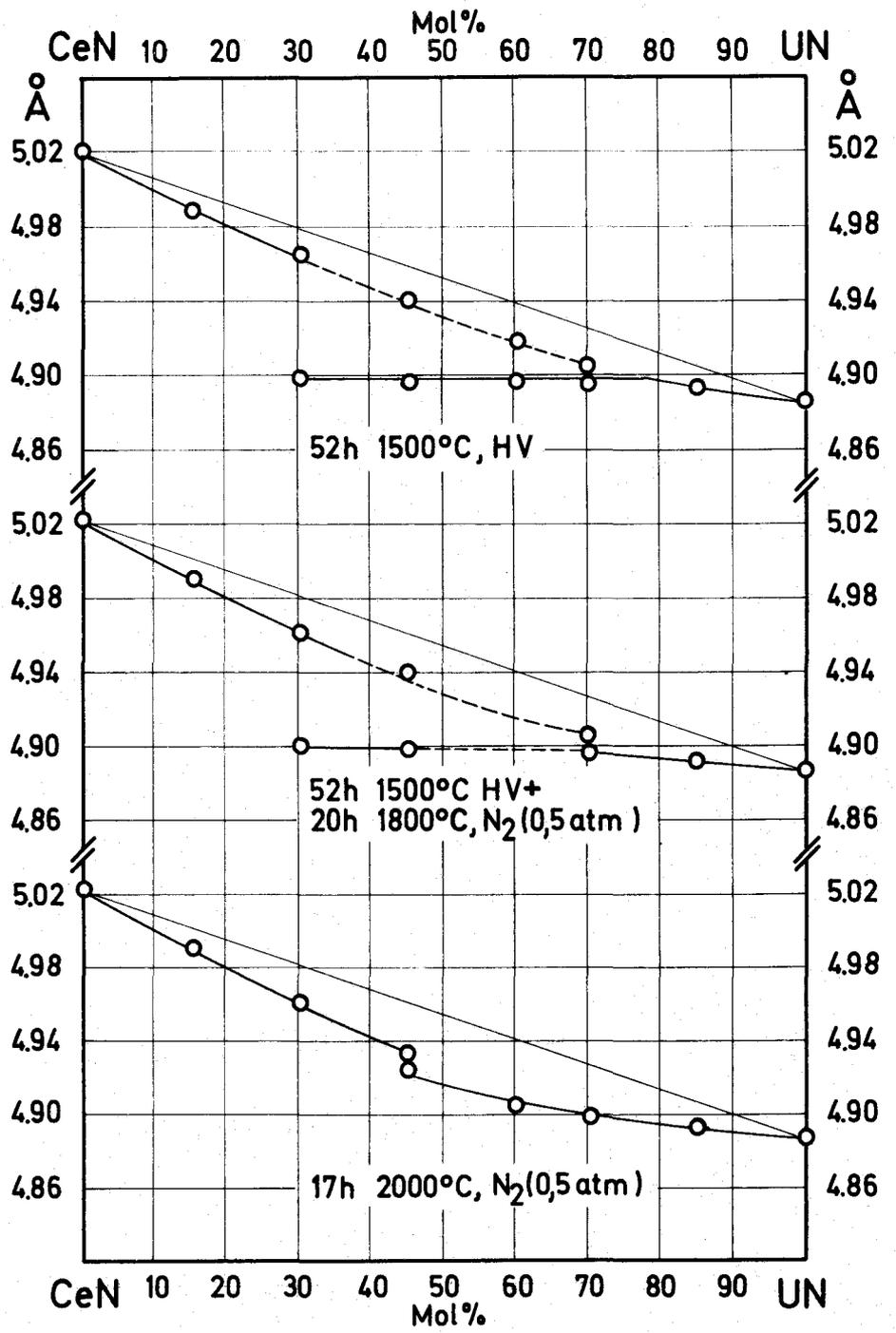


Fig. 6

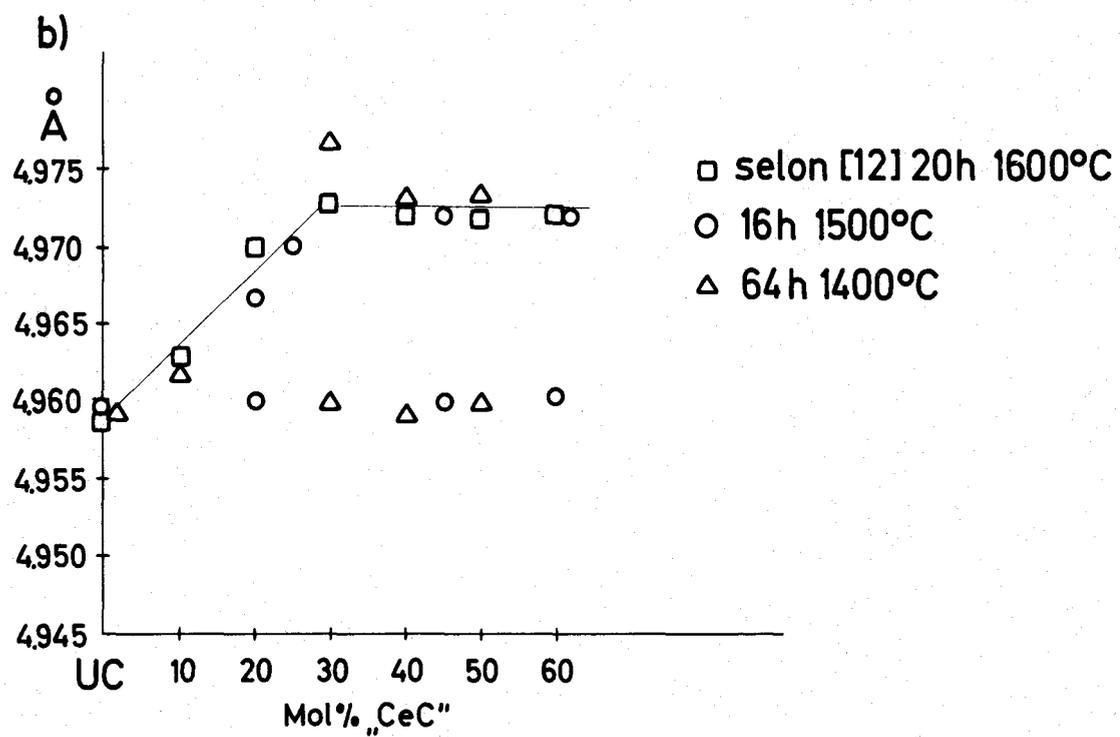
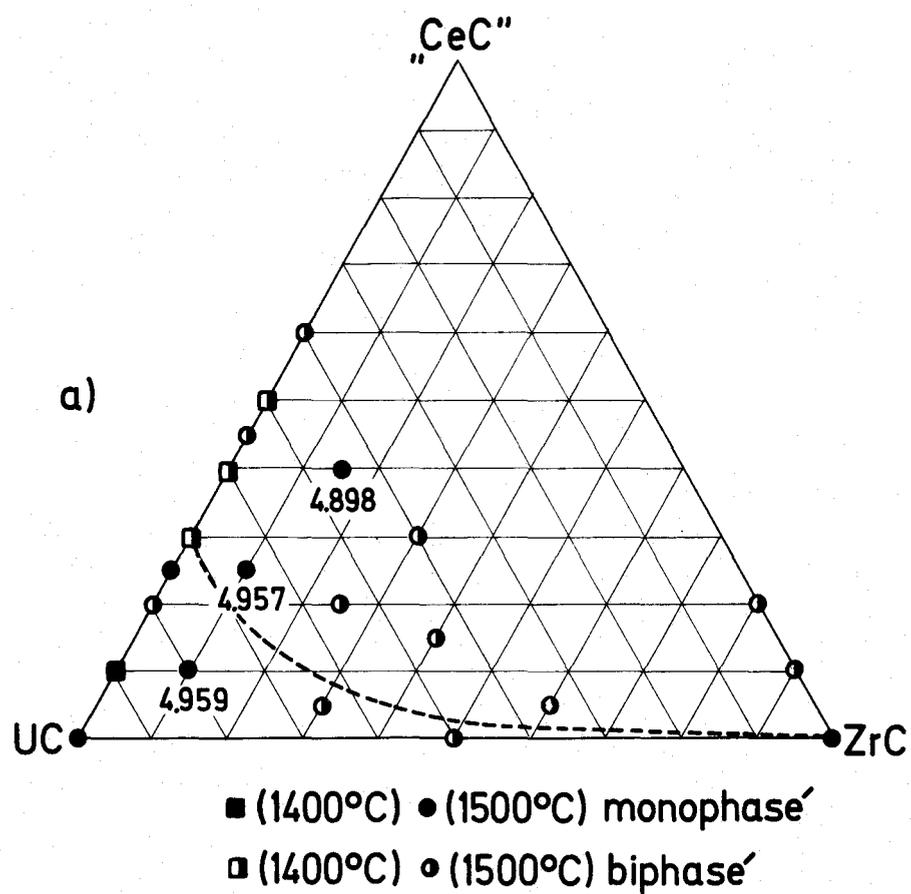


Fig.7

