

EUR 2314.f

COMMUNAUTÉ EUROPÉENNE DE L'ÉNERGIE ATOMIQUE – EURATOM

LIBRARY COPY

**OXYDE D'URANIUM FRITTÉ: TECHNIQUES DE FRITTAGE,
COMPORTEMENT SOUS IRRADIATION**

Rapport final 1963

1965



Accord de coopération EURATOM/U.S.A.

**Rapport EURAEC N° 1338 établi par le
Commissariat à l'Énergie Atomique – C.E.A. France**

Contrats Euratom N° 031-60-10 RDF et N° 086-62 4 RDF

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:

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 privés;

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 dans les bureaux de vente indiqués en 4^e page de couverture

au prix de	FF 15	FB 150	DM 12	Lit. 1870	Fl. 11
------------	-------	--------	-------	-----------	--------

Prière de mentionner, lors de toute commande, le numéro EUR et le titre qui figurent sur la couverture de chaque rapport.

Imprimé par Snoeck-Ducaju et Fils, Gand.
Bruxelles, décembre 1965.

EUR 2314.f

COMMUNAUTÉ EUROPÉENNE DE L'ÉNERGIE ATOMIQUE – EURATOM

**OXYDE D'URANIUM FRITTÉ: TECHNIQUES DE FRITTAGE,
COMPORTEMENT SOUS IRRADIATION**

Rapport final 1963

1965



Accord de coopération EURATOM/U.S.A.

Rapport EURAEC N° 1338 établi par le
Commissariat à l'Énergie Atomique – C.E.A. France

Contrats Euratom N° 031-60-10 RDF et N° 086-62 4 RDF

TABLE DES MATIERES

— Préparation de poudres de bioxyde d'uranium en four tournant	3
— Etude en laboratoire de l'utilisation d'hydrogène humide comme atmosphère de frittage	6
— Aptitude au frittage des poudres de bioxyde d'uranium de grande surface spécifique	9
— Etude de la mise en forme de poudres d'UO ₂ par pressage mécanique et de leur frittage à l'échelle pilote en atmosphère d'ammoniac craqué	13
— Etude, réalisation et mise au point d'un four continu industriel de frittage sous ammoniac craqué	15
— Etude du risque d'oxydation dans l'élaboration du bioxyde d'uranium fritté et caractérisation de l'oxygène excédentaire	17
— Essais comparatifs de résistance aux contraintes thermiques d'échantillons de bioxyde d'uranium fritté	21
— Conductibilité thermique de l'oxyde d'uranium fritté hors pile	23
— Grossissement équiaxe des grains d'UO ₂ fritté, conséquences sur les coefficients apparents de diffusion du xénon	26
— Comportement de l'UO ₂ fritté sous irradiation (étude globale)	29
— Etude du dégagement des gaz de fission hors de l'oxyde d'uranium	33
— Mesure de faibles surfaces d'échantillons d'UO ₂ fritté	37

RESUME

La réduction directe d'U₃O₈ par un gaz réducteur permet d'obtenir des poudres d'UO₂ aptes au frittage dans l'hydrogène. Pour obtenir des poudres de haute réactivité, on doit à la fois diluer par un gaz inerte l'hydrologie traversant le four et diminuer la température de réaction.

Par frittage à 1400° C avec approche lente de la température de palier 100° C par heure) et par frittage accéléré (400° C/heure) à 1650° C, on obtient des densités de l'ordre de 95 %. L'emploi d'une atmosphère de frittage constituée par de l'hydrogène humidifié à 40 mg/l permet un gain de densité systématique qui dépasse généralement 0,1 g/cm³.

Les performances du four continu industriel de frittage étudié et réalisé dans le cadre de ce contrat ont été vérifiées au cours d'une marche continue de 2 mois.

La conductibilité thermique apparente de l'UO₂ fritté a été étudiée de façon détaillée en géométrie cylindrique jusqu'à 2400° C environ. L'interprétation des courbes obtenues met en évidence l'effet de résistances thermiques additionnelles constituées par les fractures circonférentielles.

La conductibilité thermique a été mesurée en pile jusqu'à 1250° C, dans le cadre d'essais visant à définir les conditions expérimentales dans le réacteur EL-3.

La mesure hors pile des coefficients apparents de diffusion du Xenon dans l'UO₂ préalablement irradié, a fourni des résultats fortement dispersés. Par contre, les mesures faites dans une boucle en pile sont beaucoup plus reproductibles et révèlent une intensité plus grande des phénomènes de libération des gaz de fission. L'évaporation est décelable au-delà de 1750°.

On soupçonne la surface vraie des échantillons de jouer un rôle capital pour interpréter l'importance des taux de libération des gaz de fission. Une méthode de mesure de cette surface utilisant le Xenon marqué comme adsorbat a été mise au point. Elle permet de mesurer des surfaces spécifiques de l'ordre de quelques cm².

Préparation de poudres de bioxyde d'uranium en four tournant (*)

par G. ALLARD, P. CHENEBAULT,
B. FRANÇOIS, J. LE CLERC, J. VATONNE

Les études de laboratoire sur le frittage du bioxyde d'uranium démontrent l'existence d'une relation étroite entre le mode de préparation de l'oxyde en poudre et son aptitude au frittage [1] [2]. Il est apparu que le trioxyde UO_3 obtenu par calcination de l'uranate d'ammonium dans un four continu à tablier horizontal constituait une matière première convenable pour obtenir un UO_2 apte au frittage. Il nous a semblé qu'un four de type tournant dans lequel le gaz réducteur est en contact étroit avec la masse solide était un appareil susceptible de fournir un UO_2 de caractéristiques homogènes et reproductibles.

Pour ce four nous avons déterminé [3] des régimes thermiques de réduction, des débits relatifs de gaz et de solides permettant d'obtenir des poudres de bioxyde de mise en forme aisée. Ces poudres sont caractérisées par leur rapport O/U, leur surface spécifique et surtout leur aptitude au frittage.

Les produits de faible surface: 3 à 5 m^2/g frittés sous hydrogène à 1650° C ont une densité $\geq 95\%$ de la densité théorique. De telles densités peuvent également être obtenues avec des poudres de surfaces supérieures à 10 m^2/g au cours de frittages à 1400° C sous hydrogène.

A l'issue de ce travail nous avons étudié et fait réaliser un four de réduction pouvant alimenter une production industrielle.

A. — Description du four tournant de laboratoire

La figure 1 schématise ce four, le tube laboratoire est en acier réfractaire (nuance NS 30 d'Ugine). Le gaz réducteur constitué par des mélanges hydrogène-azote circule à contre courant du lit de poudre dont le débit peut varier de 0,3 à 1 Kg/h.

(*) Manuscrit reçu le 24 juin 1965.

B. — Poudres de petites surfaces spécifiques

1. — Conditions de fabrication

Ces poudres peuvent être obtenues en réduisant de façon ménagée le trioxyde dans le four F1 et en faisant subir à l' UO_2 ainsi obtenu un traitement thermique dans le four F2. La figure 2 représente l'évolution de la surface spécifique (mesurée par la méthode B.E.T.) du produit obtenu en fonction de la température du four F2.

Dans ces fabrications le four F1 était maintenue à 385°C , le gaz réducteur constitué d'ammoniac craqué circulait à 480 l/h, l' UO_3 avait un débit de 0,4 Kg/h.

Il est également possible d'obtenir des poudres de surfaces spécifiques de 3 à 5 m^2/g en réalisant une réduction quasi instantanée des granulés d' UO_3 , l'exothermicité de la réaction provoque un échauffement important de l' UO_2 en cours de formation et une réduction concomitante de sa surface. La figure 3 représente l'évolution de la surface spécifique de l' UO_2 obtenu en fonction de la température du four F1, débit d'ammoniac craqué 480 l/h, débit de poudre 0,4 kg/h.

2. — Aptitude au frittage

Des résultats se rapportant à différents lots sont donnés dans le tableau I, les poudres ont été frittées soit au laboratoire soit en usine dans les appareillages industriels (CICAF).

C. — Poudres de surfaces spécifiques élevées

La fabrication de poudres de surfaces spécifiques $> 10\text{m}^2/\text{g}$ est avant tout liée à l'obtention d'une vitesse de réduction de l' UO_3 en UO_2 aussi lente que possible. Ce résultat peut être acquis en chauffant le four F1 à la limite inférieure de la température de réduction (350°C - 380°C) et en utilisant un gaz réducteur de moindre réactivité (H_2 - N_2).

Le tableau II présente quelques résultats obtenus en fixant la température de F1 à 385°C , celle de F2 à 600°C . Il apparaît que ces produits ont des surfaces spécifiques qui diminuent en fonction du temps de stockage de l' UO_3 (figure 4) ce qui a été attribué à l'hydratation de cet oxyde à l'air ambiant. Il est possible de régénérer le trioxyde en le calcinant dans l'air à environ 400°C avant chaque réduction.

1. — Utilisation comme gaz réducteurs de mélanges H_2 - N_2

Quatre mélanges hydrogène-azote contenant respectivement 20 - 40 - 75 - 100 % d' H_2 ont été utilisés dans des essais où l'on a fait varier également la température de réduction. Pour chaque opération deux passages de poudre dans le four sont effectués, le second passage se faisant à 650°C .

La surface spécifique et le rapport O/U sont mesurés à l'issue de chaque passage. Le tableau III rassemble les résultats.

Il semble qu'une teneur de 40 % d'hydrogène avec un premier stade de réduction à 400°C soit souhaitable, la composition à la fin de ce premier stade serait $\text{UO}_{2,25}$ à $\text{UO}_{2,35}$.

Afin d'adoucir encore les conditions de réduction on a procédé à des fabrications en trois temps, la première réduction est faite à 405° C, la deuxième réduction a lieu avec un profil variable de température dans le four, le troisième passage est fait à une température de 530-680° C pour laquelle la réduction est complète. Ces conditions sont rappelées dans le tableau IV. Le gaz réducteur est un mélange $N_2 + 40\% H_2$.

2. — Réoxydation des poudres obtenues

Les poudres d' UO_2 de surfaces spécifiques élevées ne sont pas stables à l'air; elles fixent de l'oxygène et le rapport O/U varie en fonction de la surface, figure 5.

Les poudres restent cependant frittées dans de bonnes conditions si le rapport O/U est inférieur à 2,30 (domaine cubique).

Dans ce but la réoxydation doit être « ménagée » et être faite par exemple avec des mélanges oxygène azote à 2 % d'oxygène.

Il a été constaté par ailleurs [4] que cette oxydation pouvait être inhibée en absorbant sur la surface de la poudre une vapeur organique ou de la vapeur d'eau.

3. — Aptitude au frittage

Cette propriété fait l'objet d'une étude particulière (*).

Conclusion

La fabrication de poudres d' UO_2 frittées en utilisant un four tournant est actuellement au point; le four industriel extrapolé du four de laboratoire fonctionne et fournit le matériau nécessaire à la première charge de EL4.

Les poudres ainsi fabriquées peuvent être frittées sous hydrogène à 1650° C à une densité supérieure à 95 % de la densité théorique.

Ce type de four autorise la fabrication de poudres de grandes surfaces spécifiques, dont les propriétés sont intéressantes.

Pour ce il faut effectuer la réduction à 400° C en utilisant un gaz réducteur contenant 40 % d'hydrogène et protéger la poudre obtenue contre une réoxydation brutale.

(*) Voir p. 9: B. François, Aptitude au frittage des poudres de bioxyde d'uranium de grande surface spécifique.

Étude en laboratoire de l'utilisation d'hydrogène humide comme atmosphère de frittage

par B. FRANÇOIS, R. GREMERET
J.P. FREDRIC, T. KUBICKI

Le but principal de ce travail était d'examiner l'effet d'une addition de vapeur d'eau dans l'hydrogène utilisé comme atmosphère de frittage du bioxyde d'uranium.

A. — Techniques opératoires

1. — Appareillages

Ces essais ont été conduits dans deux fours de laboratoire. L'humidification du gaz était obtenue par barbottage dans une colonne d'eau thermostatée [5].

2. — Matériaux

Les poudres utilisées ont été préparées au four rotatif de réduction continue (*); une poudre de type industriel (Al_{17} surf. spécifique: $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$) a été comparée dans ce travail à une poudre de plus grande finesse (Al_{19} surf. spécifique: $15 \text{ m}^2/\text{g}$).

3. — Préparation des échantillons

Ces poudres ont été mises en forme en orthocylindres de \varnothing 10 mm environ et de densité: 6 - 6,1 pour Al_{17} et 5,25 - 5,35 pour Al_{19} [6].

Toutefois ces poudres n'ont pas subi d'addition de liant.

4. — Frittages

a) Les traitements thermiques ont eu lieu parallèlement sous deux atmosphères d'hydrogène, la première étant constituée d'hydrogène desséché par passage à travers du per-

(*) Voir page 3: Allard et al, Préparation de poudres de bioxyde d'uranium en four tournant.

chlorate de magnésium (*), la seconde comportant une humidification de ce gaz à 50 mg/l.

NB: Il est d'ailleurs à noter que l'ensemble mobile en molybdène servant au transport des échantillons d' UO_2 à travers le four, n'était pas détérioré par le contact de cette atmosphère à 1600° C.

b) Le domaine de températures étudiées s'étendait de 1200 à 1600° C, le temps de maintien à la température nominale du frittage variant de 0 à 2 et 5 heures.

c) Deux cycles de traitement thermique ont été comparés:

— d'une façon générale la zone de température comprise entre l'ambiante et 900° C, température considérée comme le euil de frittage dans l'hydrogène, était dans tous les cas franchie à la vitesse de 1000° C/h.

— de 900° C à la température nominale de frittage, le cycle « normal » imposait aux échantillons une vitesse de montée en température de 100° C/h (par analogie avec le frittage de type industriel).

— dans le cas du second cycle dit par « impulsion thermique », les échantillons étaient portés de 900° C à la température maximale du frittage à la vitesse de 100° C/minute.

Ce second type de traitement thermique est un procédé de laboratoire, convenant particulièrement à l'étude du frittage en conditions isothermes.

B. — Résultats

1. — *Densifications*

Les différentes valeurs de densité obtenues sont portées sur les figures 6, 7 en ce qui concerne la poudre Al_{17} de type industriel, traitée respectivement en cycle « normal » et par « impulsion thermique ».

Les figures 8 et 9 présentent les résultats respectivement analogues pour la variété Al_{19} de surface spécifique: 15 m²/g.

2. — *Aspect micrographique*

L'étude micrographique des différents frittés montre que l'humidification (relative) de l'hydrogène à ce taux de 50 mg/l ne semble pas apporter de modification notable à la microstructure des échantillons.

3. — *Ecart à la stoechiométrie*

Un test rapide de retraitement thermique de 24 h à 1500° C sous hydrogène, effectué sur les échantillons traités 5 h à 1600° C sous hydrogène humidifié, n'a pas permis de

(*) L'expérience nous a montré par la suite que l'atmosphère du tube laboratoire du four était dans tous les cas relativement humide (9 mg/l environ, conséquence d'une humidification accidentelle).

constater de perte de poids; ce qui, en première approximation indique que les échantillons sont voisins de la composition stoechiométrique.

Conclusion

La présence de vapeur d'eau dans l'hydrogène, conduit à une amélioration de la densification d'autant plus importante que la réactivité de la poudre de départ est plus faible et que le traitement thermique a lieu à température moins élevée.

L'effet de cette humidification (50 mg/l), dans le domaine étudié, est un relèvement de 0,1 à 0,2 de la densité apparente de l'oxyde d'uranium fritté.

Aptitude au frittage des poudres de bioxyde d'uranium de grande surface spécifique

par B. FRANÇOIS, R. GREMERET
J.P. FREDRIC, T. KUBICKI

Ce travail avait pour but de déterminer si l'emploi de poudres d' UO_2 de grande surface spécifique ($\geq 10 \text{ m}^2/\text{g}$) pouvait constituer une voie plus intéressante ou plus économique de production de frittés de forte densité ($\geq 95 \%$ de la densité théorique), que la méthode adoptée industriellement et qui comporte l'utilisation de poudres d' UO_2 de moindre finesse (surface spécifique de 2 à $5 \text{ m}^2/\text{g}$).

En effet, l'état de division plus poussé des premières permet de concevoir leur frittage à taux de densification élevé, soit par un traitement thermique lent à température plus basse: 1400°C [2] soit par un traitement thermique accéléré à haute température (1650°C) déduit de constatations antérieures [7].

A. — Techniques opératoires

1. — Matériau

Les poudres d' UO_2 utilisées proviennent d' UO_3 industriel produit à l'usine du Bouchet, et réduit au four rotatif de réduction continue, décrit par ailleurs (*).

Quelques caractéristiques de poudres employées au cours de l'étude, sont portées dans le tableau récapitulatif n° V.

2. — Préparation des échantillons

La mise en forme, en orthocylindres de $\varnothing 10$ ou $\varnothing 14 \text{ mm}$, a eu lieu par compression à froid à la presse hydraulique, en utilisant une technique analogue à celle du « double cycle » de type industriel (**).

(*) Voir page 3: Allard et al, Préparation de poudres de bioxyde d'uranium en four tournant.

(**) Voir page 13: A. Porneuf, Etude de la mise en forme de poudres d' UO_2 par pressage mécanique et de leur frittage à l'échelle pilote en atmosphère d'ammoniac craqué.

Toutefois dans la plupart des cas, la préparation des comprimés ne comportait pas d'addition de liant organique. Dans le but d'essayer de diminuer les contraintes, donc les fissurations possibles, introduites dans les échantillons par la recherche d'une densité en cru élevée (5,7 à 5,8) liée à une forte pression de mise en forme, seule la dernière série d'essais a comporté l'utilisation d'un adjuvant de mise en forme: camphre ou béhénate de zinc [8].

Les conditions de préparation et les densités des comprimés obtenus sont résumées dans le tableau V.

3. — *Frittages*

a) *Traitements lents à basse température (1300 - 1400° C)*

Dans ce cas la vitesse de montée en température est lente (80 à 100° C/h), jusqu'à la température de frittage qui est variable selon les essais entre 1300 et 1400° C; la durée de maintien à la température maximale la plus courante est: 5 heures.

L'atmosphère est constituée d'hydrogène humidifié (50 mg/l) ou non, l'humidification ayant comme on l'a vu un effet bénéfique sur la densification (*).

b) *Frittages accélérés à 1650° C*

Ce procédé permettrait éventuellement d'augmenter la cadence de production d'un four industriel de frittage continu.

L'élévation de température de l'ambiante à 1650° C est voisine de 400° C/h et la durée du maintien à cette température varie de 30 minutes à 2 heures. L'atmosphère du traitement est l'hydrogène.

B. — Résultats

1. — *Densification*

a) *Frittages lents à basse température: 1300-1400° C*

Les résultats obtenus sont portés sur les courbes des figures 11 et 12 qui mentionnent également les valeurs de la porosité ouverte des échantillons.

Il semble possible dans ce domaine de température d'atteindre 94-95 % de la densité théorique, mais la dispersion des résultats entre divers lots de poudre est élevée, et l'accroissement de la densité des comprimés ($\geq 5,7$) augmente le risque d'apparition de fissurations.

b) *Frittages accélérés à 1650° C*

Les résultats obtenus pour 3 poudres différentes: Al_{39} , Al_{50} , Al_{59} sont représentés sur les figures 10 et 11, qui montrent qu'un temps de maintien de 30 minutes à 1650° C est suffisant pour obtenir dans tous les cas examinés, une densité au moins égale à 96 % de la densité théorique, pour des comprimés de densité 5,4 à 5,6.

(*) Voir page 6: B. François, Etude en laboratoire de l'utilisation d'hydrogène humide comme atmosphère de frittage.

Toutefois la recherche d'une densité très élevée ($\geq 5,7 - 5,8$) n'est pas favorable, elle conduit à la fissuration d'un bon nombre d'échantillons.

L'action bénéfique d'un liant de mise en forme n'a pu être mise en évidence.

2. — Aspect micrographique

a) Frittage accéléré à 1650° C

Des porosités résiduelles peuvent être situées, soit au hasard, soit presque exclusivement aux joints des grains. La taille moyenne des grains varie de 4 à 6 μ environ.

b) Frittages lents à basse température

Les porosités résiduelles sont réparties généralement au hasard. La dimension moyenne des grains est voisine de 3 μ .

Dans ce cas, l'observation à faible grossissement montre généralement la présence de cavités et de zones poreuses distribuées dans une matrice plus saine. Cette hétérogénéité, caractéristique de ce type d'échantillons, s'atténue au cours d'un traitement thermique à température supérieure.

C. — Discussion des résultats

1. — En ce qui concerne les comprimés ces essais montrent que :

- leur densité est une fonction linéaire de la pression appliquée, qu'elle influe directement sur la densité atteinte après un frittage lent à basse température, et qu'elle ne semble pas dépendre de la présence ou de la nature du liant de compactage utilisé ici (fig. 11) :
- il semble convenable de ne pas dépasser une densité en cru de 5,7 - 5,8 sous peine d'apparition fréquente de fissurations dans les frittés.

2. — Densifications

L'ensemble des valeurs obtenues au cours de cette étude est récapitulé dans le tableau V, relativement à des traitements lents de 5 h dans le domaine 1300 - 1400° C et à des frittages de 30 minutes à 1650° C.

a) Traitements lents à 1300 - 1400° C

Il existe des divergences importantes entre les résultats de densification de divers lots de poudre d'UO₂. Par exemple, par frittage de 5 h à 1300° C sous hydrogène humidifié, d'échantillons comprimés de densité 5,2 à 5,6, la dispersion des densités est de 0,5 environ.

b) Frittages accélérés à 1650° C

Dans ce cas les résultats sont beaucoup plus reproductibles; la dispersion n'est que de 0,10 environ. et la densité du comprimé joue un rôle moins important sur celle du fritté correspondant.

3. — Aspect micrographique

La dispersion intervient ici dans l'allure de répartition des porosités résiduelles des échantillons frittés plus rapidement à 1650° C.

4. — Caractérisation physico-chimique des poudres de grande surface spécifique

Ces divergences posent le problème général des propriétés des poudres d'UO₂ en relation avec leur comportement au frittage. Cette question difficile est encore compliquée par l'état de division accru des poudres d'UO₂ étudiées.

Conclusions

1. — Les résultats exposés ci-dessus suggèrent deux méthodes plus économiques d'obtention de frittés d'UO₂ de haute densité ($\geq 95\%$ de la densité théorique), par utilisation de poudres de grande surface spécifique ($\geq 10\text{ m}^2/\text{g}$):

— *frittage lent à basse température: 1300 - 1400° C*

Montée lente (100 à 200° C/h environ) et maintien de 5 h à la température du frittage. L'humidification de l'hydrogène permet, à taux de densification égal, d'abaisser cette température jusqu'à 1300° C environ.

— *frittage accéléré à haute température: 1650° C*

Montée plus rapide (400° C à 600° C/h) et maintien de 30 minutes à 1650° C. Il convient alors de tenir compte de l'existence éventuelle d'une limite de compressibilité des poudres, au delà de laquelle des fissurations peuvent apparaître dans les frittés.

2. — De plus, principalement en ce qui concerne la première méthode une dispersion assez importante apparaît entre les résultats de densification des diverses séries d'essais.

L'origine de ces divergences est très délicate à découvrir, étant donné les difficultés de caractérisation des poudres d'UO₂ de grande finesse.

La solution de ces problèmes est liée à une étude approfondie et systématique des divers paramètres influant sur la réactivité de la poudre, étude dont l'intérêt a été subordonné au préalable à celle du comportement de ces variétés d'UO₂ fritté tant au point de vue des cinétiques de grossissement de grains à température élevée que de celles de diffusion des gaz formés par fission (*).

(*) Voir page 26: B. François et al, Grossissement équiaxe des grains d'UO₂ fritté — Conséquences sur les coefficients apparents de diffusion du Xénon.

Étude de la mise en forme de poudres d'UO₂ par pressage mécanique et de leur frittage à l'échelle pilote en atmosphère d'ammoniac craqué

par A. PORNEUF

(Compagnie Industrielle des Combustibles Atomiques Frittés)

Les études et recherches entreprises par la CICAF ont abouti à la mise en œuvre à l'échelle pilote d'un procédé original de mise en forme du bioxyde d'uranium.

L'ensemble des essais de granulation ont conduit au rejet des procédés opérant par voie humide pour des raisons de dispersion, de mauvaise reproductibilité et de diminution de densification. On a adopté par contre le principe d'une granulation et mise en forme utilisant une teneur très minime en lubrifiant [9].

A. — Procédé de mise en forme « Double cycle »

Le cycle des opérations est le suivant:

- broyage au Forplex de l'UO₂ livré en fût
- compression de la poudre à 1 t/cm²
- broyage à la Manesty
- tamisage (125-990 microns) avec élimination des fines recyclables (16 % en poids)
- lubrification (0,3 % béhénate de zinc)
- mise en forme (presse hydraulique ou mécanique); pression égale à 5 t/cm².

300 kg d'UO₂ mis en forme par ce procédé ont été frittés à 1650° C sous ammoniac craqué selon le cycle thermique suivant:

- vitesse de montée en température: 75° C/heure
- palier de 6 heures à 1650° C
- descente en température suivant l'inertie du four (75 heures environ).

Les résultats de ce frittage, comparés à ceux obtenus à partir de granulation au camphre, sont les suivants:

granulation au camphre (3 % incorporés par voie humide)

45 %	10,30 g/cm ³	< d ≤ 10,35 g/cm ³
85 %	10,25	< d ≤ 10,40
97 %	10,15	< d ≤ 10,40

granulation « sans liant » (0,3 % béhénate de zinc)

49 %	10,45 g/cm ³	< d ≤ 10,50 g/cm ³
80 %	10,40	< d ≤ 10,50
97 %	10,40	< d ≤ 10,55

La comparaison des résultats met en évidence les points suivants:

1. — La dispersion des densités est la plus faible dans le cas du procédé de granulation par voie sèche: $0,15 \text{ g/cm}^3$ contre $0,25 \text{ g/cm}^3$ pour le procédé au camphre et pour 97 % des pièces.

2. — La valeur moyenne des densités est majorée d'environ $0,15 \text{ g/cm}^3$ pour les frittés sans liant ($10,45 - 10,50 \text{ g/cm}^3$) par rapport à celle des frittés avec liant ($10,30 - 10,35 \text{ g/cm}^3$).

B. — Essais d'industrialisation du procédé de mise en forme sans liant « Simple cycle »

On a étudié les possibilités d'emploi d'une version simplifiée du procédé précédent: le broyage des agglomérats, la première compression et le concassage des précomprimés sont remplacés par une opération unique qui consiste à forcer directement les agglomérats au travers des mailles d'une toile particulièrement rigide de façon à obtenir des granulés de dimensions convenables.

L'emploi d'un tel procédé est conditionné par une friabilité suffisante des agglomérats de la poudre brute: leur tenue mécanique doit être telle que la pression exercée lors de la mise en forme des comprimés puisse provoquer leur désagrégation en particules élémentaires ce qui est le cas de certaines poudres réduites en four tournant. Dans le cas contraire, la méthode est inopérante et ne permet pas une densification correcte de l' UO_2 ; on doit alors recourir au broyage mécanique des agglomérats et utiliser le procédé du « double cycle ».

Le tableau VI montre, pour les deux procédés l'effet de la teneur en lubrifiant, dans le cas de deux lots de poudre friable qui s'accommodent particulièrement bien de la mise en forme par « simple cycle ».

Conclusion

Les résultats de frittage en four continu et en four discontinu de poudres d' UO_2 mises en forme par simple ou double cycle mettent en évidence:

- les meilleurs résultats de densification et de reproductibilité obtenus par des procédés par voie sèche.
- la généralité d'emploi du procédé « double cycle » qui a pu être étendu à des poudres d'origine et de caractéristiques différentes avec un succès constant.
- la possibilité d'application du procédé « simple cycle » à certaines poudres d' UO_2 élaborées en four tournant, poudres présentant des caractéristiques de friabilité particulièrement favorables.

Ces essais ont par ailleurs fixé à 3 ‰ la teneur en lubrifiant — bécénate de zinc — suffisante pour une mise en forme convenable dans les conditions d'application du procédé.

Étude, réalisation et mise au point d'un four continu industriel de frittage sous ammoniac craqué

par B. AUBRY

(Compagnie Générale de Télégraphie sans Fil)

par R. LEPERS

(Compagnie Industrielle des Combustibles Atomiques Frittés)

Un four de frittage continu d'UO₂ a été étudié, réalisé, essayé et mis au point. Sa description détaillée a été faite dans un rapport antérieur (9a). Elle est rappelée ici d'une façon sommaire.

A. — Caractéristiques

Ce four, illustré par la photographie de la figure 13, a les caractéristiques suivantes:

1. — Four d'élimination des liants

C'est un four chauffé par des résistances chrome-nickel-fer (nuance Carbimphy) à la température nominale de 800° C traversé par les produits disposés sur des nacelles de molybdène (figure 14).

L'atmosphère est réductrice (azote + 10 % environ d'hydrogène).

2. — Four de frittage

Le four de frittage, relié au four d'élimination des liants par un sas de transfert est chauffé par des éléments résistants, en molybdène dans la majeure partie du four, en tungstène dans la zone la plus chaude. La figure 15 montre la disposition des épingles de chauffage en voûte et en sole. L'atmosphère dans le four de frittage est de l'ammoniac craqué.

3. — Réfractaires

Les réfractaires utilisés dans la zone chaude sont en alumine pure (99,5 %) $d = 1,35$.

Le calorifugeage extérieur à la zone chaude ($T < 1000^{\circ} \text{C}$) est constitué d'un briquetage silico-alumineux.

4. — *Transfert et purges*

Le mouvement des nacelles est assuré par des poussoirs actionnés mécaniquement. La vitesse d'avance est réglable de 150 à 900 mm/h, ce qui, compte tenu des possibilités de modification du profil des températures autorise des durées de paliers largement variables.

Les vérins de transfert sont pneumatiques (azote).

Des portes isolent les différents compartiments du four. Leur ouverture et leur fermeture sont commandées automatiquement. L'entrée et la sortie des pièces s'effectuent par l'intermédiaire du sas dont la purge de gaz est automatique. Le sas de sortie est refroidi, de sorte que la remise à l'air des pièces frittées a lieu à la température ambiante.

B. — *Essais de mise en route*

Les essais mécaniques du four se sont déroulés en décembre 1961. On a constaté lors de ces essais une tendance des nacelles à se dresser sous l'effet de la poussée horizontale.

Un dressage des faces de poussée des nacelles a pallié cet inconvénient.

La purge puis la montée en température du four ont eu lieu en janvier 1962. La température de 1700° C en zone chaude était atteinte le 10 février, et maintenue jusqu'au 20 mars. Au cours de cette période les nacelles chargées n'ont cessé de circuler.

L'homogénéité de température dans une section droite du four est estimée à $\pm 5^\circ$ C environ. Le tableau VII rend compte de la dispersion des densités dans cette section.

Dans le temps, la régulation de température, effectuée par pyromètres optiques visant des doigts de gant en alumine, assure un battement de température de l'ordre de 10° C. Le tableau VIII indique les fluctuations de densités moyennes suivant la date du frittage.

La charge spécifique des résistors, en palier de puissance était de 8 w/cm², ce qui est faible.

La puissance injectée a varié entre 60 KVA (montée en température) et 45 KVA en régime.

Aucune détérioration n'a été observée après les essais.

Conclusions

Un four continu de frittage de type poussant a été étudié, construit et essayé. Il est équipé de résistors de molybdène et de tungstène, et, dans la partie chaude, de réfractaires et alumine pure; sa sole est en alumine et les nacelles contenant les pastilles d'UO₂, en molybdène. Sa température d'emploi est de 1700° C sous atmosphère d'ammoniac craqué.

Les mouvements et les purges de gaz sont automatiques.

Une période d'essais de six semaines a mis en évidence un bon fonctionnement de l'ensemble et une très bonne homogénéité de densité des pièces frittées.

Étude du risque d'oxydation dans l'élaboration du bioxyde d'uranium fritté et caractérisation de l'oxygène excédentaire

par M. BRANDELA, J.J. GUENAL,
M. CONTE, G. LEROY, J. VO VAN LOI

Le bioxyde d'uranium présente une nette tendance à l'oxydation à la température ambiante lorsqu'il se trouve à l'état divisé [1]. A l'état de fritté, cette propriété est atténuée, mais elle demeure dès que la température s'élève. Plusieurs inconvénients en résultent dans l'emploi de ce composé comme élément combustible, diminution de la conductibilité thermique [10], augmentation des coefficients apparents de diffusion des gaz de fission à une température donnée [11, 12].

Dans la mesure où l'atmosphère d'un four continu industriel de frittage (ammoniac craqué) peut contenir des éléments oxydants, il s'agit d'oxygène ou de vapeur d'eau non encore éliminés du garnissage du four ou introduits accidentellement en cours de travail. D'autre part, les pastilles d' UO_2 sont la plupart du temps dégazées par traitement sous vide avant leur introduction dans les gaines d'éléments combustibles; la détermination des conditions de ce traitement (température, pression partielle d'oxygène) doit tenir compte du risque de réoxydation encouru.

Le but de cette étude était

1. — de rechercher les facteurs susceptibles d'entraîner une oxydation dans les différents stades de la fabrication de l'élément combustible
2. — de les faire agir sur l' UO_2 dans des conditions simulant les opérations industrielles
3. — de déceler sur les produits de ces opérations, et, par suite, sur les matériaux fournis industriellement, les oxydations qui ont pu se produire, et cela, avec une sensibilité suffisante.

A. — Nature des risques d'oxydation dans les installations industrielles

Un échantillon d' UO_2 fritté, stoechiométrique, concassé en fragments de 2 mm, est placé dans une nacelle suspendue au plateau d'une balance. Il est au niveau de la zone chaude d'un four dont le tube laboratoire est parcouru par un courant d'hydrogène pur ou volontairement pollué. L'échantillon est amené à 700° C sous hydrogène pur et refroidi lentement dans un mélange hydrogène + 0,5 % en volume d'oxygène. Une première expérience a montré que l' UO_2 augmentait de poids au dessus de 400° C environ. A la fin de l'essai, le produit ainsi oxydé a été à nouveau porté à 600° C, et on a suivi

sa variation de poids lors de maintiens aux températures de 600, 400 et 360° C, puis successivement à 510, 430, 410, 400, 340, 330, 300, 260 et 200° C.

Les variations relatives de poids ($\Delta P/P$) durant ces paliers sont représentées graphiquement sur la figure 16. On peut en conclure que le mélange hydrogène + 0,5% en volume d'oxygène réducteur à température élevée, devient oxydant vis à vis d' UO_2 à basse température.

Dans une opération de frittage, l' UO_2 parcourt toutes les températures comprises entre l'ambiante et 1650° C.

A haute température, lors du frittage proprement dit, l'oxygène accidentellement présent dans le gaz se combine à l'hydrogène en excès et sa pression partielle au dessus de l' UO_2 est alors celle qui résulte de la dissociation réversible de l'eau formée. A 900° C par exemple elle est de 10^{-20} atm. pour un gaz $N_2 + 3 H_2$ (ammoniac craqué) contenant 0,5 % en volume d'oxygène. Or le rapport O/U de l' UO_{2+x} en équilibre avec cette pression partielle d'oxygène à cette température est probablement voisin de 2,001 [13, 14].

Lorsque la température du four décroît et devient inférieure à 400° C, l'oxygène peut être considéré comme intervenant par sa teneur initiale. L'oxydation peut être alors importante, mais les vitesses de diffusion étant négligeables, elle n'affectera que la zone superficielle des pastilles. De plus, elle pourra avoir lieu en phase hétérogène.

Enfin à des températures inférieures à 200° C, des expériences ont montré que les vitesses d'oxydation sont très faibles.

En conclusion, le risque d'oxydation au cœur des frittés n'est pas tout à fait négligeable. Il demeure cependant moins important que celui de la pollution superficielle qui, ayant lieu à des températures plus basses et dans des atmosphères accidentellement plus riches en oxygène, peut augmenter localement le rapport O/U d'une façon sensible.

B. — Simulation du frittage industriel

1. — Mode opératoire [15]

Une pastille d' UO_2 fritté stoechiométrique est placée dans le tube laboratoire en silice d'un four horizontal. Elle est amenée en quelques heures à 1000° C sous balayage d'hydrogène pur, maintenue 6 heures à cette température et refroidie sous un courant d'hydrogène contenant de l'oxygène en proportion connue. Plusieurs valeurs de débits de gaz et de vitesses de refroidissement ont été étudiées.

2. — Essais effectués

Trois paramètres ont été mis en jeu: teneur en oxygène, débit du gaz (et par conséquent vitesse de passage au dessus de l'échantillon), temps de refroidissement de 1000° C à l'ambiante.

Deux séries d'essais ont été effectuées:

a) Vitesse du gaz: 0,7 cm/sec (débit de 40 l/h).

titre en oxygène (en volume)	refroidissement (durée)	Essai n°
0,5 %	24 h	1
0,1 %	48 h	2
0,1 %	24 h	3
0,01 %	48 h	4

b) Vitesse du gaz: 5,1 cm/sec (débit de 295 l/h).

titre en oxygène (en volume)	refroidissement	Essai n°
0,1 %	6 h	5
0,01 %	6 h	6
0,001 %	6 h	7

Ces dernières conditions de débit et de vitesse de refroidissement sont voisines de celles rencontrées dans le four industriel de la CICAFA.

C. — Simulation des traitements d'étuvage (dégazage avant mise en gaine)

L'échantillon est amené à la température désirée sous un vide de 10^{-3} mmHg. Pendant le traitement isotherme, la pression est maintenue à une valeur donnée grâce à une fuite réglable, ou bien on est revenu à la pression atmosphérique. Le retour à la température ambiante se fait aussi sous 10^{-3} mm Hg.

Les traitements ont été effectués sous pression atmosphérique sous 10^{-1} mm Hg et sous $2 \cdot 10^{-2}$ mm Hg, et à des températures comprises entre 150 et 1000° C.

D. — Techniques utilisées

1. — Examens micrographiques

La mise au point de cette méthode a nécessité la préparation préalable d'échantillons de rapport O/U connu. Cela a été réalisé en appliquant à des pastilles d' UO_2 fritté stoechiométrique le mode d'oxydation préconisé par Schaner [16]: traitement par de l'argon humide entre 1000 et 1500° C pendant des temps variables. On obtenait ainsi des échantillons dont le rapport O/U variait de 2,001 à 2,160.

On cherche alors à caractériser l'oxyde supérieur par l'attaque chimique appropriée d'une coupe polie de l'échantillon. Le diagramme d'équilibre uranium-oxygène est représenté en figure 17 dans le tracé proposé par Schaner [16] dans le domaine UO_2 - $UO_{2,25}$. On constate que dans tous les cas un recuit à 220° C environ doit avoir pour conséquence la dimutation: $UO_{2+x} \rightarrow UO_{2+y} + U_4O_9$.

Dans la plupart des cas d'ailleurs, le refroidissement qui suit l'oxydation est suffisamment lent pour que le recuit de précipitation ne soit pas nécessaire.

L'attaque se fait par le réactif suivant:

acide sulfurique concentré	1 cm ³
eau oxygénée à 110 volumes	10 cm ³
eau distillée	10 cm ³

La figure 18 représente l'un des aspects micrographiques observés.

2. — Examens radiocristallographiques

Lorsqu'on traite une pastille d' UO_2 fritté pendant 24 heures à 200° C à l'air, on obtient des spectres radiocristallographiques qui présentent des anomalies très marquées:

les raies (111) et 311) sont dédoublées (figure 19). Cette propriété peut être mise à profit pour déceler de faibles oxydations superficielles [17].

Toutefois, la profondeur de pénétration des rayons X dans l'UO₂ étant de quelques microns, un tel examen ne peut renseigner (de façon qualitative) que sur la nature des phases présentes en surface.

3. — Résultats obtenus

a) Simulation du frittage

Tableau IX.

On constate un processus d'oxydation différent selon la vitesse de passage du gaz au dessus du solide: à faible vitesse, la pénétration de l'oxydation est moins profonde, les effets de décohésion sont plus forts et le cheminement de l'oxygène se fait principalement par les joints de grain alors qu'il paraît progresser dans tout le volume à plus forte vitesse.

Il semble donc que la vitesse de passage du gaz au dessus du solide soit un des paramètres majeurs à considérer.

b) Simulation des traitements d'étuvage

Ces essais ont montré que l'UO₂ fritté subit une réoxydation superficielle, visible par micrographie, dans les conditions suivantes:

pO ₂ atm = 0,5 × 10 ⁻⁵	Température (° C)	≥ 650
2,5 × 10 ⁻⁵		≥ 400
0,2 (p. atmosphérique)		≥ 200

Conclusion

L'étude des circonstances dans lesquelles peut se produire une réoxydation de l'UO₂ au cours du cycle de fabrication montre que ce risque existe surtout à basse température (T < 400° C), c'est-à-dire dans des conditions où seules les régions superficielles de l'UO₂ fritté peuvent être oxydées, la diffusion de l'oxygène vers le centre des échantillons étant peu active.

Une seconde phase (U₃O₈ ou U₄O₉) peut être mise en évidence par attaque et examen micrographique d'une surface polie. Lorsque cette méthode n'est plus sensible elle peut être relayée par la méthode radiocristallographique qui n'explore que la surface du corps fritté (la profondeur de pénétration des rayons X est de l'ordre de quelques microns).

Cette dernière méthode appliquée à des échantillons industriels a permis d'évaluer à 10 vpm environ la teneur en oxygène de l'atmosphère du four continu de frittage de la CICAF dans la zone de refroidissement.

Essais comparatifs de résistance aux contraintes thermiques d'échantillons de bioxyde d'uranium fritté

par M. BRANDELA, J.P. CHAZELET

Le mesure proposée de la résistance aux contraintes thermiques est la différence maximum de température nécessaire pour causer une fracture ou une fissure apparente dans des conditions thermiques définies [18]. Cette différence de température est donnée par la relation:

$$\Delta t = \frac{4Sk}{E\alpha rh} \quad (1)$$

- où S = module de rupture (kg cm^{-2})
 E = module de Young (kg cm^{-2})
 k = conductibilité thermique ($\text{cal cm}^{-1} \text{sec}^{-1} \text{°C}^{-1}$)
 α = coefficient de dilatation (°C^{-1})
 r = rayon de l'éprouvette (cm)
 h = coefficient de transfert thermique en surface ($\text{cal cm}^{-2} \text{sec}^{-1} \text{°C}^{-1}$)

A. — Mode opératoire

Une éprouvette cylindrique de bioxyde d'uranium fritté passe alternativement de la zone froide à la zone chaude d'un four maintenu sous atmosphère d'argon. Les températures de ces deux zones sont les suivantes:

zone chaude	zone froide
800° C	40° C
900° C	42° C
1000° C	45° C
1100° C	50° C
1200° C	62° C
1300° C	73° C
1400° C	90° C
1500° C	110° C

Le temps de séjour dans chacune d'elle est de 3 minutes, temps suffisant pour réaliser l'équilibre thermique des éprouvettes dont les diamètres ont été de 4, 8, 10 et 14 mm. Après 10 cycles entre 800° C et l'ambiante, on observe l'éprouvette. S'il n'y a pas de fissure apparente, on renouvelle l'expérience à 900° C, et ainsi de suite (de 100 en 100° C) jusqu'à la température de « rupture ».

B. — Résultats

Le tableau X groupe tous les résultats, et ils sont représentés graphiquement sur la figure 24 où on a placé la courbe théorique des variations de Δt calculées à partir de la relation (1), en fonction du rayon de l'éprouvette cylindrique pour un UO_2 de densité théorique. Pour chaque densité, un ou plusieurs diamètres ont fait l'objet d'investigations à l'aide d'au moins deux éprouvettes, et généralement trois. Ces résultats appellent les commentaires suivants.

Les déterminations sont très peu reproductibles. Si parfois trois essais montrent une fracture à la même température, la plupart du temps la température de fracture est déterminée à 200° C près. Les moyennes indiquées sont donc très approximatives. Elles indiquent plutôt l'allure du phénomène.

Les courbes expérimentales représentant les variations observées de Δt en fonction du rayon de l'éprouvette s'écartent de la courbe théorique, mais ont même allure.

Il serait hasardeux d'établir une relation de Δt en fonction de la densité de l' UO_2 car les variations de k , S , E et α en fonction de la densité sont mal connues.

La courbe ébauchée (extrudé 10,0) correspondant à des échantillons d' UO_2 extrudé et fritté de densité 10,0 s'écarte des autres courbes. Le point expérimental représenté est la moyenne d'une quinzaine de résultats cohérents. Les échantillons présentaient donc bien une résistance moindre aux contraintes thermiques, ce qui laisse supposer que d'autres paramètres non examinés ici interviennent.

Le cheminement des fissurations a été examiné par micrographie. Pour les densités les plus faibles (10,3 - 10,4) la fissure est indifféremment transgranulaire ou intergranulaire. Dans le cas où la densité est élevée (10,64) la fissure est uniquement transgranulaire.

* * *

Conclusion

Les expériences décrites ne permettent pas de déterminer l'influence de la densité sur la résistance au choc thermique du bioxyde d'uranium fritté. L'étude micrographique n'apporte pas de lumière dans ce domaine, non plus que le calcul faute de données suffisantes sur les caractéristiques mécaniques de l' UO_2 .

Par contre, le raisonnement établit l'influence des dimensions sur la résistance au choc thermique, et nos expériences vérifient assez bien cette relation: la résistance au choc thermique d'un UO_2 fritté cylindrique varie en raison inverse de son diamètre.

Enfin, les contraintes thermiques subies par l' UO_2 comme combustible de réacteur de puissance sont au moins aussi élevées que celles qui ont été imposées aux échantillons au cours de ce travail, de sorte que l'on doit considérer comme hautement probable la fracturation de l' UO_2 fritté dans les conditions normales de son utilisation.

Conductibilité thermique de l'oxyde d'uranium fritté hors pile

par J.P. HAIRION, J.P. STORA, J. BEYLIER, G. LEROY

Introduction

Le but de ce travail est la mesure hors pile de la conductibilité thermique de l'oxyde d'uranium fritté en géométrie cylindrique et à haute température. Les résultats que nous donnons s'étendent dans le domaine de température compris entre 300 et 2400° C.

Les nombreuses équipes qui ont travaillé sur ce sujet depuis dix ans ont apporté chacune leur contribution à la connaissance de ce paramètre, et on peut dire aujourd'hui qu'entre 200 et 1400° C l'accord est satisfaisant.

Au-delà se pose le problème de l'accroissement de conductibilité dû à certains mécanismes, non encore élucidés, de transfert thermique (19, 20, 21, 22, 23, 24) et la controverse reste alimentée par la difficulté des mesures.

Etant donné les gradients thermiques sévères auxquels étaient soumis nos échantillons, et les fracturations résultantes, nous avons été amenés à étudier l'influence des résistances thermiques additionnelles ainsi provoquées sur la conductibilité thermique.

A. — Méthode expérimentale

Le schéma de l'installation est représenté sur la figure 25 et la cellule de mesure à l'échelle 1/2 sur la figure 26.

La méthode utilisée est une méthode d'état stationnaire. Il suffit, dans l'équation de Fourier appliquée en géométrie cylindrique et qui s'écrit:

$$\frac{q}{2\pi rl} = k_r \left(-\frac{dT}{dr} \right)$$

de mesurer q , la puissance par centimètre de hauteur en watts, et $-\frac{dT}{dr}$, le gradient radial, c'est-à-dire le gradient dans la direction de l'écoulement de chaleur.

En pratique l'évaluation du flux de chaleur q se fait à partir des mesures V et I , et par construction il est inutile de tenir compte des pertes longitudinales en bout.

La connaissance du gradient thermique nécessite le tracé préalable de profils de température dans l'échantillon pour chaque puissance thermique. Ce tracé est obtenu à l'aide de trois thermocouples pour les zones inférieures à 1200° C et au-delà au moyen d'un étalonnage. Celui-ci a été obtenu en reliant la température du fil de tungstène, de calcul aisé d'après les valeurs électriques, à la température fournie par un thermocouple et indiquant celle de la paroi de l'oxyde en regard du fil axial. L'étalonnage a été complété par un point expérimental obtenu à la fusion de l'UO₂. La courbe d'étalonnage a été interpolée entre le dernier point fourni par le thermocouple et le point de fusion de l'UO₂.

Dans la suite de nos expériences nous avons utilisé cet étalonnage, car toutes choses étaient égales par ailleurs, et à l'aide de trois thermocouples nous disposons de quatre points pour tracer le profil de température.

B. — Résultats et discussion

Sur la figure 27 on verra le tracé des profils de température correspondant à une expérience et l'exploitation qui en a été faite relativement au calcul de k , figure 28.

Selon l'équation de Fourier, une exploitation successive des profils de température devrait conduire à k constant pour T donné, or ce n'est pas ce que nous observons sur la figure 28; nous proposons l'explication suivante:

La fracturation de l'UO₂ qui intervient très tôt au début du chauffage est source de barrières thermiques qui provoquent une chute de la conductibilité globale (la conductibilité *apparente* que nous mesurons est représentée par k_a pour la distinguer de la conductibilité d'un échantillon non fracturé). Lorsque la puissance calorifique croît, la température moyenne de l'échantillon croît et à cause de la différence de dilatation entre l'UO₂ et l'acier, celui-là se trouve mis en contrainte par la gaine et l'effet des barrières thermiques diminue.

Cependant, cette explication implique la réversibilité du phénomène; une irréversibilité totale ne pourrait pas exclure un effet parasite.

C. — Effet de l'influence des fractures sur la conductibilité thermique apparente

Nous avons été amenés à réaliser des empilements d'UO₂ avec jeu diamétral croissant de sorte que après chauffage l'UO₂ était selon le cas fretté ou non.

Les conclusions sont les suivantes:

— Pour un jeu faible $\leq 0,04$ mm et pour une température centrale donnée, la quantité de chaleur qui traverse l'échantillon est plus faible lors du premier chauffage que lors du refroidissement consécutif. On décrit une sorte de fuseau et les cycles successifs très amincis viennent se confondre avec la branche retour de ce fuseau (figure 29).

— Pour un jeu $\geq 0,1$ mm l'UO₂ ne rattrape pas la gaine et les cycles thermiques sont confondus et représentés par un seul fuseau.

Ainsi l'hypothèse proposée est cohérente avec les faits expérimentaux et on en a obtenu une vérification supplémentaire en faisant varier la conductibilité thermique du gaz qui remplit les fissures [25].

D. — Conductibilité thermique d'UO₂ fritté — Résultats de la présente étude et comparaison aux données publiées

Nous venons de voir que la conductibilité thermique de l'UO₂ fritté mesurée sous fort gradient et en gaine épaisse est différente suivant le jeu initial qui existe entre la gaine et le combustible. Dans le cas de faible jeu, la dilatation différentielle de l'UO₂ annule les fractures, et à la limite, en système contraint, la conductibilité réelle est restaurée.

Les résultats que nous proposons ci-dessous et figure 30 sont représentatifs de cette restauration. Ils ont été corrigés pour une densité égale à 95% de la densité théorique et la précision est $\pm 7\%$.

k watts cm ⁻¹ °C ⁻¹			
t °C	k	t °C	k
200	0,0595	1600	0,0223
400	0,0478	1800	0,0229
600	0,0390	2000	0,0247
800	0,0328	2200	0,0275
1000	0,0282	2400	0,0316
1200	0,0249	2500	0,0340
1400	0,0230		

Dans le domaine de la conduction phononique, c'est-à-dire jusqu'à 1350° C, l'équation suivante rend compte de nos résultats:

$$k \text{ watt cm}^{-1} \text{ °C}^{-1} = \frac{1}{11 + 0,024 T}$$

Enfin, la figure 31 compare nos résultats à ceux le plus fréquemment cités dans la bibliographie [26, 27, 28, 29, 30, 31, 32].

Conclusion

L'oxyde d'uranium fritté soumis à un gradient thermique élevé se fracture, et la fracturation a pour conséquence un affaiblissement de la conductibilité thermique apparente k_a . La remise en contact des fragments ainsi créés par application d'une contrainte extérieure élevée, restaure la conductibilité thermique qui prend alors une valeur comparable à celle que l'on peut mesurer en conditions quasi isothermes.

Les mesures effectuées montrent une relation du type $k = \frac{1}{A + BT}$ jusqu'à 1300° C. Au-delà de 1500° C, on observe un relèvement significatif de k en fonction de la température.

Grossissement équiaxe des grains d'UO₂ fritté conséquences sur les coefficients apparents de diffusion du xénon

par B. FRANÇOIS, G. KURKA, R. SOULHIER, A.M. TACHIS (**),
A. BIAIS, J.P. CHAZELET, T. KUBICKI, J.P. FREDRIC, J. JULIEN

Deux méthodes de frittage sont préconisées pour l'utilisation économique de poudres d'UO₂ de surface spécifique élevée: cycle lent à 1350° C. cycle accéléré à 1650° C (*).

Une certaine dispersion, d'origine mal connue, apparaît dans les résultats des essais effectués, principalement pour les essais à cycle lent. La caractérisation des poudres de surface spécifique élevée est difficile, aussi avant d'entreprendre une telle étude avons nous estimé préférable de comparer les échantillons préparés par les deux méthodes préconisées (frittages lent à 1350° C, frittage accéléré à 1650° C) au point de vue:

- comportement au traitement thermique (en particulier grossissement du grain);
- coefficient apparent de diffusion des gaz de fission après activation aux neutrons.

A. — Conditions expérimentales

1. — Définition des échantillons frittés

La comparaison s'effectue entre trois catégories d'échantillons frittés.

La première est la variété d'UO₂ fritté industriel de référence ICL 165 dont la mise au point a été étudiée par ailleurs dans le cadre du même contrat.

La seconde et la troisième sont obtenues à partir d'une poudre d'UO₂ de surface spécifique élevée, respectivement par frittage lent à 1400° C (référence LIL 140) ou par frittage accéléré à 1650° C (référence LCA 165).

Les procédés de fabrication et les caractéristiques des produits obtenus sont indiqués par ailleurs [33].

(*) Voir B. François et al, p. 9: Aptitude au frittage des poudres de bioxyde d'uranium de grande surface spécifique.

(**) Agent Euratom.

2. — Prélèvement des éprouvettes

Les éprouvettes soumises aux traitements thermiques et partiellement destinées à des essais ultérieurs de mesure de coefficient efficace D' de diffusion des gaz de fission, sont analogues à celles utilisées habituellement pour cette dernière étude (\varnothing 1,3 mm, $h = 3-4$ mm). La technique de prélèvement est décrite par ailleurs [33, 34].

3. — Conditions de traitement thermique

Les échantillons sont disposés dans les logements pratiqués dans un creuset en UO_2 fritté qui prend place lui-même dans le four de traitement thermique.

Celui-ci est un four à résistor de tantale [33], opérant sous atmosphère confinée d'argon, ce gaz étant purifié préalablement par passage dans de la vapeur de magnésium. La température est mesurée par un thermocouple $W-WRe$ placée au centre du creuset et vérifiée par pyrométrie optique: elle est estimée représentative de la température des échantillons en traitement à $15^\circ C$ près environ.

Après traitement les échantillons sont polis, attaqués et examinés: les dimensions moyennes des grains sont déduites d'une part de la norme NF-A-04-102, d'autre part d'un comptage linéaire.

B. — Résultats et discussion

1. — Résultats

Les résultats des mesures de taille des grains sont indiqués dans le tableau XI et les aspects micrographiques les plus remarquables sont représentés par les figures 32, 33, 34.

2. — Discussion des résultats

a) Grossissement des grains

- 1) — En ce qui concerne l'évolution des pores, une diminution du taux de porosité est à noter, d'autant plus forte que le traitement thermique est plus poussé. D'autre part, ce phénomène s'accompagne d'une polygonisation de la forme des pores.
- 2) — D'une façon générale les grossissements cristallins observés sont du même ordre de grandeur pour les différentes variétés.
- 3) — La cinétique de grossissement des grains de l' UO_2 obéirait à une loi de la forme:

$$D^2 - D_0^2 = b_0 t^n e^{-Q/RT} \quad (35)$$

D = taille moyenne (μ) des grains après t heures de traitement

D_0 = taille des grains à l'origine

b_0 = constante

t = temps en heures

Q = énergie d'activation

T = température absolue

D'après cette loi la variation de $\text{Log}(D^2 - D_0^2)$ en fonction de $\text{Log } t$ est linéaire pour une température donnée.

Cette relation a été sensiblement vérifiée pour 1800° C: à cette température les variations de taille de grains sont plus fortes et par là même mieux connues.

L'indice n varie de 0,8 à 1,3 suivant la nature de l'échantillon (figure 35).

D'après cette même relation la variation de $\text{Log } (D^2 - D_0^2)$ en fonction de $1/T$ est linéaire: ceci n'a pu être vérifié que très grossièrement pour l'échantillon LIL 140: en effet la taille des grains varie peu à 1400° C pour cet échantillon et reste pratiquement stable pour les autres variétés. L'énergie d'activation ainsi évaluée serait de l'ordre de 85 K calories par mole.

b) *Sous-stoechiométrie*

Enfin dans tous les échantillons traités à 1800° C, apparaît une phase dispersée, d'éclat métallique, (figure 36) brunissant rapidement au contact de l'air. Cette phase présente d'autre part certains caractères micrographiques de l'uranium. De plus l'analyse spectrographique ne décèle pas de tantale, seul métal étranger dont on pourrait ici soupçonner la présence.

L'hypothèse généralement admise est la suivante: l'uranium formé proviendrait de la dismutation de UO_2 devenu hypostoechiométrique à haute température. La phase précipitée est généralement localisée aux joints de grains (figure 36): dans les cas moins fréquents où elle est dans un site intragranulaire, elle est associée à un pore qui proviendrait de la dismutation de UO_2 donnant de l'uranium plus dense.

C. — Mesure du coefficient de diffusion des gaz de fission (*)

Dans chaque catégorie d' UO_2 et pour chaque traitement thermique deux échantillons ont été recuits à 1400° C après irradiation et le coefficient D' a été mesuré sur le ^{133}Xe . Des échantillons témoins n'ayant subi aucun traitement ont également été analysés. Des examens micrographiques ont été effectués après l'irradiation et la diffusion pour essayer d'expliquer les écarts observés.

Nous allons reprendre uniquement les conclusions que l'on peut tirer des résultats qui ont déjà été exposés [36, 37].

— Une très grande dispersion a parfois été observée entre deux échantillons ayant subi les mêmes traitements, sans que l'examen micrographique ne révèle de variation de la taille des grains.

— Des valeurs identiques de D' ont été obtenues pour des échantillons dont les tailles de grain étaient très sensiblement différentes.

Si l'on rassemble sur un seul graphique (figure 37) la totalité des résultats obtenus pour D' en fonction de la dimension moyenne des grains, on constate qu'il n'est pas possible d'établir une relation simple entre ces deux grandeurs. Ceci ne signifie pas qu'une telle relation n'existe pas, mais, plutôt, que l'influence de la taille du grain sur le coefficient de diffusion apparent D' n'est pas prépondérante par rapport à d'autres facteurs tels que l'état de la surface, les fissurations de l'échantillon, l'hétérogénéité du fritté, le degré d'oxydation ou le taux d'irradiation.

(*) Voir page 33: de Bernardy de Sigoyer et al: Etude du dégagement des gaz de fission hors de l'oxyde d'uranium.

Comportement de l'UO₂ fritté sous irradiation

(Etude globale)

par B. DE BERNARDY DE SIGOYER, M. BRUN, E. GUILLOUX,
P. VALLAIS, J.C. JANVIER

But de l'étude

Cette étude a pour but la mesure des quantités de gaz de fission accumulés après une irradiation à un taux de combustion donné, pour une température centrale donnée dans des éléments de caractéristiques technologiques variables.

On cherche en particulier à évaluer le phénomène de « rentrée » des gaz dans le réseau [38] [39] lorsque le taux de combustion croît.

A. — Programme initial

1. — Paramètres fixés

L'irradiation doit avoir lieu dans EL3 (réseau) dans les dispositifs directement refroidis par l'eau lourde.

a) Température de surface de l'UO₂:

comprise entre 450 et 600° C ce qui entraîne l'obligation d'avoir des cartouches à gaine épaisse.

b) Pour des raisons neutroniques le zircaloy 2 a été adopté.

c) Diamètre maximum des pastilles d'UO₂: 24 mm (limite pratique de fabrication).

d) Jeu diamétral entre UO₂ et gaine: le plus faible possible (0,04 mm), pour réduire l'incertitude sur la température superficielle du combustible.

2. — Paramètres variables - objet de l'étude

a) Température centrale:

— de l'ordre de 1800° C (cartouches extrêmes)

— de l'ordre de 2500° C (cartouches centrales) obtenues en faisant varier le diamètre des pastilles.

b) *Densité de l'UO₂ fritté*

— 10,2

— 10,4

— 10,6

c) *qualité de l'UO₂ fritté*

Comparaison de deux variétés différant par le mode opératoire de frittage:

— en laboratoire sous hydrogène

— industriel sous ammoniac craqué.

d) *Taux de combustion visés*

5 tranches: 12 000 - 8 000 - 4 000 - 2 000 - 1 000 MWJ/T.

3. — *Conditions d'irradiation*

a) *Nombre de cartouches*

L'étude systématique de l'influence de tous ces paramètres sur le dégagement des gaz de fission avait conduit à prévoir 20 cartouches à 3 éléments, soit l'occupation de 5 cellules du réseau d'EL3 suivant la figure 38.

Chacun des 3 éléments indépendants de chaque cartouche contient un empilement d'UO₂ d'environ 70 mm de long.

b) *Durée de l'irradiation*

de l'ordre d'un an, en utilisant deux enrichissements différents 1,6 % et 4 %.

B. — Evolution du programme

Des expériences réalisées à la même époque, notamment les 2 cartouches instrumentées CC2 irradiées en décembre 1960 et janvier 1961, ont mis en évidence un écart de l'ordre de 30 %, par défaut, entre les puissances spécifiques évaluées expérimentalement et celles prévues par le calcul.

Le programme proposé sous contrat comportant la mise en pile de 16 à 20 cartouches spéciales, il a paru imprudent de figer l'ensemble du projet sans avoir acquis une connaissance plus précise de l'origine de ces divergences.

L'exécution de ce programme a donc été subordonnée à l'irradiation préliminaire de 4 cartouches pilotes munies de thermocouples et réalisées dans la même géométrie.

Le but de ces essais était de mesurer simultanément la distribution de température dans l'UO₂ et la puissance thermique dégagée, de façon à aboutir à la connaissance de la conductibilité thermique apparente de l'UO₂ dans les conditions de ces expériences, et de permettre ainsi la mise en pile ultérieure de cartouches équipées uniquement de dispositifs de mesure de puissance, les distributions de température dans l'oxyde étant alors déduites des expériences précédentes.

1. — Réalisation des cartouches pilotes

a) Mise au point

La liaison métallique étanche entre la gaine en zircaloy et les sorties de thermocouples avait été réalisée par l'emploi de joints tubulaires mixtes zircaloy-acier inoxydable préparés par diffusion directe et spécialement mis au point pour ces cartouches [6,40] (fig. 39).

b) Description des cartouches

1 — Gaine

Chaque cartouche est constituée par l'assemblage de 3 étages en zircaloy 2 déhafnié de diamètre intérieur 17,7 mm et de diamètre extérieur 31 mm réunis bout à bout par vissage, puis par soudage sous vide par bombardement électronique. Le têtou de centrage du bouchon supérieur est constitué par un tube mixte zircaloy/acier inoxydable fermé par un petit bouchon en acier inoxydable où sont brasés les thermocouples.

Seuls les étages supérieur et médian contiennent des empilements d'UO₂ fritté. L'étage inférieur est rempli de pastilles d'acier inoxydable servant d'entretoises à 6 moniteurs de flux en cobalt.

2 — Thermocouples

Les mesures de température sont faites dans une même section droite de la cartouche à 21 mm de l'extrémité supérieure de l'empilement d'UO₂ de l'étage supérieur. Elles intéressent:

- le centre du combustible (platine rhodié 10 % — platine)
- la périphérie du combustible
- la gaine au voisinage de l'UO₂.

Ces deux derniers thermocouples, en Chromel-Alumel sont gainés en acier inoxydable.

3 — Combustible.

UO₂ fritté de densité apparente 10,48/10,51 et d'enrichissement 1,67 %. Il y a 2 empilements de 61,8 mm par cartouche. Le jeu diamétral moyen à froid entre combustible et gaine est de 0,04 mm. L'isolement thermique de ces empilements est assuré par une pastille d'alumine frittée de 10 mm de hauteur à chaque extrémité.

2. — Conditions d'irradiation et résultats

La première irradiation (CC4) de courte durée avait pour but d'éprouver l'appareillage dans les conditions de fonctionnement en pile.

Deux autres cartouches (CC5 et CC5 bis) ont été irradiées respectivement en mai-août 1963 et octobre 1963 - janvier 1964 [36, 41, 42].

Au cours de ces irradiations, la puissance du réacteur a été élevée par paliers, chacun d'eux étant poursuivi jusqu'à stabilisation des indications de température.

3. — Exploitations des valeurs relevées

Les relevés de température pour chaque état stable permettent la détermination des puissances spécifiques, des intégrales de conductibilité et des résistances thermiques au contact combustible/gaine suivant une méthode de calcul exposée par ailleurs [43].

Ces résultats sont groupés dans le tableau XII, les valeurs de $\int_{T_3}^{T_2} k_a dT$ aux différentes températures T_3 et T_2 (à la périphérie et au centre de l'UO₂) permettent l'établissement d'une courbe

$$\int_{T_0}^T k_a dT = f(T)$$

Les figures 40 a et b représentent les tracés ainsi obtenus dans les expériences CC5 et CC5bis.

4. — Discussion des résultats

a) *Tracé des courbes* $\int_{T_0}^T k_a dT = f(T)$ - Effet des contraintes

Les points représentatifs des états de puissance élevée se décalent vers le haut par rapport au tracé basé sur les premiers points expérimentaux (figure 40 a et b). Ces décalages traduisent l'effet des contraintes développées dans le combustible fretté par la gaine qui tendent à restaurer la conductibilité thermique lorsque la puissance calorifique croît, suivant une constatation déjà faite et analysée en détail au cours des mesures faites hors-pile (*).

Cet effet est mis en évidence par les valeurs sensiblement constantes de la conductibilité thermique moyenne entre T_3 et T_2 pour les états n° 9 à 13 dans le cas de la Cartouche CC5 (tableau XII).

b) *Conductibilité thermique moyenne entre 300 et 1250° C*

En tenant compte des tracés intéressant les états de puissance élevée (combustible fretté par la gaine épaisse) les mesures sont en bon accord dans le cas des deux expériences, comme le montre la figure 41, elles sont également très proches des valeurs mesurées hors-pile dans des conditions de frettage analogues.

(*) Voir page 23: Hairion et al: Conductibilité thermique de l'UO₂ fritté hors-pile.

Étude du dégagement des gaz de fission hors de l'oxyde d'uranium

par

B. DE BERNARDY DE SIGOYER
G. DETIFFE (*)
A. SCHÜRENKÄMPER (*)
R. SOULHIER

A.M. TACHIS (*)
C. BAUDUSSEAU
P. CAHOUR
M. DESPLACE

R. DUPONT
J. FOURNIE
J. JULIEN
P. VALLAIS

Les recherches sur le dégagement des gaz de fission hors de l'UO₂ ont été menées en deux étapes:

Tout d'abord nous avons réalisé une installation hors-pile destinée à étudier le dégagement des gaz lors d'un recuit après irradiation. Cette boucle a également permis de mettre au point les techniques de prélèvement et de comptage des gaz actifs. Nous avons ensuite réalisé une installation en pile, dite « boucle MEDICIS » pour l'étude du dégagement des gaz de fission pendant l'irradiation.

A. — Dégagement des gaz de fission après irradiation

1. — Boucle sur table - Technique expérimentale

La boucle est représentée fig. 42 et 43. Dans sa version définitive elle comprenait un four d'extraction dont le tube-laboratoire et le résistor étaient en molybdène.

La purification était assurée par deux pièges à tamis moléculaire refroidis à l'azote liquide placés en série. La quantité d'oxygène dans le gaz porteur était inférieure à la sensibilité limite de l'appareil, soit 1 ppm. Après piégeage sur charbon actif refroidi à - 80° C les gaz recueillis sont comptés par spectrométrie γ .

Les échantillons étudiés étaient prélevés par carottage dans les pastilles d'UO₂ fritté, leur poids était d'environ 50 mg.

Les mesures du coefficient de diffusion D' ont été faites à partir de courbes $f(\sqrt{t})$. Nous avons en effet remarqué [8] que dans le cas où le dégagement des gaz débute

(*) Agents Euratom.

par une bouffée les courbes $f^2(t)$ ne conduisent pas simplement à la valeur de D' . Cette remarque a également été faite par Lagerwall et Schmeling [44] qui ont étudié les diverses formes de courbes possibles.

2. — Principaux résultats

a) Les premiers essais ont permis d'évaluer l'influence d'un traitement préliminaire sur le dégagement des gaz de fission. Les points suivants ont été mis en évidence:

— les traitements à l'issue desquels les coefficients de diffusion présentent les valeurs les plus élevées sont ceux qui ont pu entraîner une oxydation superficielle de l' UO_2 . Une réduction ultérieure de cette couche oxydée par un traitement sous hydrogène conduit également à des valeurs de D' élevées, ceci étant vraisemblablement dû à une augmentation de la surface réelle de l'échantillon (tableau XIII).

— les traitements sous hydrogène à 1600° C ou 1770° C provoquent une densification de la pastille et une diminution de la surface spécifique, ce qui conduit, pour les échantillons dont la densité au départ était la plus faible, à une diminution de D' d'un facteur 10^2 à 10^3 (tableau XIV).

b) Des essais systématiques ont été entrepris sur des échantillons de même provenance (UO_2 CICA, frittage industriel) de façon à évaluer la reproductibilité des mesures de D' .

Les résultats sont rassemblés dans le tableau XV. On constate que, d'une manière générale, les valeurs de D' diminuent lorsqu'on augmente le nombre de fissions/cm³ subi par l'échantillon. Cette observation rejoint les remarques faites par d'autres auteurs [45, 46, 47].

La figure 44 montre l'emplacement des valeurs de D par rapport aux courbes de MacEwan et Stevens. Ces points ont été calculés en prenant pour la surface des échantillons une valeur uniforme de 0,5 cm², moyenne de mesures effectuées sur des échantillons identiques (*). Certains points restent à l'écart de la courbe moyenne ainsi obtenue; il semble que dans ces cas la dispersion soit due à des surfaces spécifiques différentes, ou à une oxydation superficielle de l'échantillon.

c) Nous avons essayé de déterminer les constantes de l'équation

$$D' = D'_0 e^{-Q/RT}$$

pour la diffusion du xénon hors de l' UO_2 fritté industriel CICA entre 1000° C et 1400° C. Nous avons obtenu, d'après la courbe de la figure 45

$$D' = 6,4 e^{-92000/RT}$$

En prenant la surface des échantillons égale à 0,5 cm², moyenne des mesures effectuées sur plusieurs échantillons identiques, on aurait:

$$D = 5,2 \cdot 10^{-3} e^{-92000/RT}$$

(*) Voir page 37: P. Chênebault et al: Mesure de faibles surfaces d'échantillons d' UO_2 fritté.

Une valeur identique de l'énergie d'activation, 92 Kcal/mole, a été trouvée par Berry [48] pour la diffusion sous vide du xénon hors d'échantillons provenant du même lot de frittage CICAF que les nôtres.

B. — Dégagement des gaz de fission pendant l'irradiation. Boucle MEDICIS

1. — *Dispositif expérimental*

Ce dispositif expérimental utilisé dans le réacteur Mélusine du CEN-G est représenté par le schéma de la figure 46. Il se compose d'une partie hors-pile et de deux fours d'irradiation.

La partie hors-pile réalisée par SERAI, à Bruxelles [49] comporte les dispositifs de prélèvement des gaz radioactifs et de circulation et de purification du gaz porteur. Les techniques de prélèvement et de comptage sont analogues à celles utilisées dans la boucle sur table.

L'échantillon est chauffé soit, jusqu'à 1400° C, à l'aide d'un four à résistance de molybdène (RM1) que nous avons construit en collaboration avec les Ateliers de Mécanique et d'Entretien du CEN-G, soit, de 1400° C à 2000° C, par un four à chauffage par induction haute-fréquence qui a été réalisé par le Service des Piles du CEN-G [50].

La gammagraphie de la figure 47 représente les parties principales du four RM1. De l'intérieur vers l'extérieur on peut distinguer:

- le porte échantillon en molybdène
- le résistor en fil de molybdène de diamètre 1,6 mm
- un écran thermique en molybdène
- deux écrans en acier inoxydable.

La température de l'échantillon est repérée par un thermocouple Pt-Pt Rh placé dans le support du porte-échantillon. Un thermocouple Chromel-Alumel logé également dans le support et décalé vers le bas assure la régulation de la température du four à $\pm 1^\circ$ C près. La figure 48 représente une vue éclatée du prototype sur lequel ont été réalisés les principaux essais avant la construction de la capsule d'irradiation elle-même.

Le flux neutronique reçu par l'échantillon est enregistré d'une manière continue en mesurant l'activation d'un courant d'argon circulant dans un serpentin enroulé autour du four [51]. La valeur moyenne du flux mesuré dans le four à résistance est ainsi de $2,25 \cdot 10^{12}$ n.cm⁻².sec⁻¹; dans le four H.F. cette valeur est de $2,95 \cdot 10^{12}$ n.cm⁻².sec⁻¹, les emplacements d'irradiation étant différents. La durée de chaque expérience est d'environ cinq jours, ce qui correspond à un cycle de fonctionnement du réacteur.

2. — *Discussion des résultats*

Les premières mesures ont été destinées à étudier l'influence de la température sur le dégagement des gaz de fission hors de l'UO₂ fritté CICAF.

Les résultats détaillés et la discussion de ces premières irradiations ont déjà fait l'objet d'un rapport particulier [52]. Nous allons en reprendre ici les principales conclusions.

Aux températures inférieures à 600° C la plus grande partie des fragments de fission éjectés par recul reste piégée dans le porte-échantillon. Les gaz recueillis sont dégagés

en majeure partie par un mécanisme secondaire d'expulsion dans les trajets de fission, qui fait alors intervenir la surface réelle des échantillons.

Les différentes valeurs de la fraction libérée à 1400° C (tableau XVI) font apparaître un facteur de dispersion inférieur à 2 dans la majorité des cas. Ceci peut être considéré comme une influence de la bonne reproductibilité des conditions neutroniques entre les différentes expériences. Dans la plupart des essais on note une diminution de la fraction libérée f après une certaine durée d'irradiation. Nous n'avons pas encore pu définir si ce phénomène devait être attribué à une érosion de la surface pendant l'irradiation ou à un piégeage dans les lacunes ou les porosités internes du réseau.

A très haute température, au delà de 1800° C, on enregistre une perte de poids due à l'évaporation de l'échantillon (tableau XVII). Nous avons calculé le coefficient:

$$g = -\frac{dr}{dt}$$

r = rayon

t = temps

et, à partir de g , les fractions de gaz libérées par évaporation.

La figure 49 rassemble les résultats obtenus aux différentes températures pour le ^{135}Xe . Pour les essais à 970° C et à 1115° C nous avons également porté les valeurs obtenues en retranchant de la valeur expérimentale la valeur moyenne des expériences à basse température. De même, pour les essais à 1850° C et 2000° C nous avons retranché la fraction due à l'évaporation.

On peut alors tracer une droite reliant les points ainsi trouvés et les points expérimentaux obtenus à 1400° C.

La variation en fonction de la température de la fraction libérée par des phénomènes autres que recul ou évaporation peut donc se mettre sous la forme:

$$f_1 = f_0 e^{-Q/RT}$$

avec $f_1 = (1,1 \pm 0,1) 10^3$

$$Q = 41 \pm 1 \text{ kcal/mole}$$

Si on assigne au dégagement des gaz un mécanisme de diffusion, on peut définir un coefficient de diffusion équivalent D'_{eq} tel que

$$D'_{eq} = D'_{o\,eq} e^{-Q'/RT}$$

avec $D'_{o\,eq} = 2,8 \pm 0,7 \text{ sec}^{-1}$

$$Q' = 82 \pm 2 \text{ kcal/mole}$$

En réalité d'autres phénomènes que la diffusion hors de l'échantillon peuvent intervenir, c'est le cas pour l'expulsion des atomes le long des trajets de fission ou pour la diffusion hors du porte-échantillon des gaz introduits par recul. La part prise par ces mécanismes dans le dégagement des gaz est encore inconnue.

Mesure des faibles surfaces d'échantillons d'UO₂ fritté

par P. CHÈNEBAULT, A. SCHÜRENKÄMPER (*), P. CAHOUR

Les courbes d'échappement des gaz de fission hors du bioxyde d'uranium irradié permettent de calculer un coefficient apparent de diffusion relié au coefficient de diffusion D par l'équation

$$D' = \frac{1}{9} \left(\frac{S}{V} \right)^2 D$$

où S est la surface réelle de l'échantillon.

La dispersion des résultats obtenus au cours d'expériences de diffusion identiques est telle qu'il est nécessaire d'évaluer la surface de chacun des micro-échantillons utilisés. Leur surface géométrique étant de l'ordre de 0,25 cm² il faut disposer d'une méthode permettant de mesurer des surfaces de l'ordre du cm².

Une méthode permettant une telle évaluation est décrite ci-après.

A. — Principe de mesure — Choix de l'adsorbat

La méthode consiste à adsorber en régime isotherme sur l'échantillon à mesurer un gaz ou une vapeur. Pour un système adsorbant-adsorbat remplissant les conditions d'établissement de la formule B.E.T. [53] le volume adsorbé V_a est relié à la pression p à l'équilibre par l'équation:

$$\frac{P}{V_a (p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{p}{p_0}$$

où V_m est le volume de la couche monomoléculaire adsorbée sur l'échantillon.

p_0 la tension de vapeur de l'adsorbat à la température de l'adsorption.

C une constante dépendant des chaleurs relatives d'adsorption et de condensation.

Cette équation est en général applicable pour $0,05 \leq \frac{P}{p_0} \leq 0,35$.

(*) Agent Euratom.

La surface de l'échantillon est déduite de la valeur de Vm par une relation du type $S = KVm$

K dépendant de la section d'encombrement de la molécule à l'état adsorbé.

Pour mesurer des surfaces de l'ordre du cm^2 il est nécessaire d'utiliser des adsorbats dont les tensions de vapeurs sont de l'ordre de 10^{-4} mm Hg à la température de l'expérience. Les adsorptions ont été suivies en utilisant comme adsorbats des isotopes radioactifs que l'on a mesurés par spectrométrie γ .

Cette remarque nous a conduit à étudier trois types de gaz ou vapeurs:

- la vapeur de mercure à 0°C
- la vapeur de bromonaphtalène à température ordinaire
- un mélange de Xénon naturel et de ^{133}Xe à la température de l'oxygène puis de l'azote liquide.

1. — *L'adsorption de mercure radioactif (isotope ^{203}Hg)* a montré que la quantité adsorbée sur les échantillons était de l'ordre de 1/100 de la couche monomoléculaire lorsque $\frac{P}{p_0} < 1$ [54]; l'étude du système UO_2 - vapeur de mercure a été abandonnée.

2. — *Les essais avec le bromonaphtalène* ont semblé montrer une réaction chimique avec les échantillons d' UO_2 le bromonaphtalène se décomposant partiellement sous irradiation neutronique, il est probable que le brome libre formé réagit chimiquement avec l' UO_2 . L'utilisation de la vapeur de bromonaphtalène n'a donc pas été retenue comme adsorbat.

3. — *Utilisation du Xénon marqué*

Par contre les adsorptions réalisées avec un mélange de Xénon naturel et de ^{133}Xe ont montré que ce gaz s'adsorbe selon des isothermes de type II de Brunauer. La technique et les résultats se rapportant à ces essais sont décrits dans le rapport [54].

B. — Résultats des mesures réalisées avec le Xénon

La figure 50 montre un schéma de l'appareil utilisé. Le ^{133}Xe est préparé par fusion HF d'un fragment d'uranium préalablement irradié 1 semaine dans un flux neutronique de $5.10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{sec}^{-1}$.

La valeur de p_0 trouvée pour le Xénon à température de l'azote liquide est de $2,15.10^{-3}$ mm Hg.

La figure 51 indique la forme de l'isotherme d'adsorption pour une ampoule en verre et pour un échantillon de bioxyde d'uranium pesant 68 mg. Les figures 52 et 53 donnent les tracés des droites BET relatives à l'ampoule de mesure ainsi qu'à divers échantillons de verre et d' UO_2 (p^* = pression de Xénon à l'équilibre corrigée du phénomène de transpiration thermique), le tableau XVIII rassemble les valeurs des paramètres

C et V_m , dont on déduit S en tenant compte d'une surface de 25 \AA^2 pour l'encombrement d'un atome de Xénon à l'état adsorbé.

Conclusion

Nous avons à notre disposition une méthode de mesure de surfaces dans le domaine $1 - 50 \text{ cm}^2$. La connaissance de ce paramètre est susceptible de permettre une meilleure évaluation des mécanismes d'échappement des produits de fission dans les combustibles.

REFERENCES

- [1] A. Bel, Y. Carteret, A/Conf./15/P/1165, Genève, 1958.
- [2] A. Bel, R. Delmas, B. François, *J. Mat. Nucl.*, 1, 259-270, 1959.
- [3] P. Chênebault, R. Delmas, EURAEC-346, 1962 (contrat CEA-EURATOM n° 031.60.10 RDF).
- [4] Y. Carteret, P. Chênebault, R. Delmas, Brevet français PV 833.191, 18 juillet 1960.
- [5] B. François, EURAEC-57, 1961 (contrat CEA-EURATOM n° 031.60.10 RDF).
- [6] B. François, EURAEC-254, 1961; B. de Bernardy de Sigoyer, *ibid.* (contrat CEA-EURATOM n° 031.60.10 RDF).
- [7] R. Caillat, R. Delmas, B. François, Brevet français PV 863.705, 2 juin 1961.
- [8] B. François, EURAEC-646, 1963; R. Soulhier, A.M. Tachis, *ibid.* (contrat CEA-EURATOM n° 031.60.10 RDF).
- [9] A. Porneuf, EURAEC-736, 1963 (contrat CEA-EURATOM n° 031.60.10 RDF).
- [9a] B. Aubry, R. Lepers, EURAEC-737, 1963 (contrat CEA-EURATOM n° 031.60.10 RDF).
- [10] A.M. Ross, AECL-1096, 1960.
- [11] K.E. Zimen, P. Schmeling, *Z. Elektrochem.*, 58, 599-601, 1954.
- [12] R. Lindner, H.J. Matzke, *Z. Naturforsch.*, 14 a, 582-584, 1959.
- [13] K. Hagemark, Kjeller report n° 48, 1963.
- [14] P. Gerdanian, M. Dodé, *CR Ac. Sc.*, 225, 665-667, 1962.
- [15] M. Brandela, R. Delmas, EURAEC 711, 1963 (contrat CEA-EURATOM n° 031.60.10 RDF).
- [16] B.E. Schaner, *J. Mat. Nucl.*, 2, 110-119, 1960.
- [17] B. Belbeoch, C. Piekarski, P. Pério, *J. Mat. Nucl.*, 3, 60-66, 1961.
- [18] M. Brandela, EURAEC 249, 1962 (contrat CEA-EURATOM n° 031.60.10 RDF).
- [19] M. McQuarrie, *J. Am. Cer. Soc.*, 37, 91, 1954.
- [20] W.D. Kingery, *J. Am. Cer. Soc.*, 38, 251, 1955.
- [21] J.C. Jamieson, A.W. Lawson, *J. Appl. Phys.*, 39, 1958.
- [22] J.L. Bates, *Nucleonics*, 10, 83, 1961.
- [23] R.A. Wolf, NUMEC P-46, 1962.
- [24] J.E. May, M.J.F. Notley, R.L. Stoute, J.A.L. Robertson, AECL report 1641, 1962.
- [25] J.P. Stora et al, EURAEC 1095, 1964 (contrat CEA-EURATOM n° 031.60.10 RDF).
- [26] W.D. Kingery, J. Francl, R.L. Coble, T. Vasilos, *J. Am. Cer. Soc.*, 37, 107, 1954.
- [27] W.D. Kingery, *J. Am. Cer. Soc.*, 42, 617-627, 1959.
- [28] J.L. Daniel, J. Matolich Jr., H.W. Deem, HW-69945, 1962.
- [29] T.G. Godfrey, D.L. McElroy, ORNL-3166 et ORNL-3470 (1961-63).
- [30] V.C. Howard, T.F. Gulvin, UKAEA IG report 51 (RD/C), 1960.
- [31] J. Hedge, I. Fieldhouse, ARF project Go 22 DS, final report, 1956.
- [32] R.W. Scott, UKAEA report AERE-M/R 2526, 1958.
- [33] B. François, G. Kurka, EURAEC-734, 1963 (contrat CEA-EURATOM n° 031.60.10 RDF).
- [34] A. Schürenkämper, A.M. Tachis, EURAEC 478, 1962 (contrat CEA-EURATOM n° 031.60.10 RDF).
- [35] J.R. Mc Ewan, *J. Am. Cer. Soc.*, 45, 37-41, 1962.

- [36] A. Biais, A. Schürenkämper, R. Souhler, EURAEC-860, 1963; B. de Bernardy de Sigoyer, R. Delmas, A. Goinguenet, *ibid.* (contrat CEA-EURATOM n° 031.60.10 RDF).
- [37] R. Souhler, EURAEC-1172, 1964 (contrat CEA-EURATOM n° 031.60.10 RDF).
- [38] W.B. Lewis, AECL-964, 1960.
- [39] J.A.L. Robertson, A.S. Bain, G.M. Allison, W.H. Stevens, « Symposium on effects of irradiation on fuel and fuel elements », *Nuclear Metallurgy*, vol. VI, p. 45, Chicago, novembre 1959.
- [40] B. de Bernardy de Sigoyer et al, rapport CEA-2290, 1963.
- [41] B. de Bernardy de Sigoyer, EURAEC-388, 1962 (contrat CEA-EURATOM n° 031.60.10 RDF).
- [42] B. de Bernardy de Sigoyer, EURAEC-933, 1963 (contrat CEA-EURATOM n° 031.60.10 RDF).
- [43] G. Naudet, rapport DPE P-94, 1964 (non publié).
- [44] T. Lagerwall, P. Schmeling, rapport HMI-B-27, 1963.
- [45] J.R. McEwan, W.H. Stevens, *J. Mat. Nucl.*, 11, 77-93, 1964.
- [46] G. Frigerio, T. Gerevini, *J. Mat. Nucl.*, 10, 251-252, 1963.
- [47] J.L. Berry, Communication personnelle, 1963.
- [48] J.L. Berry, B. Roger, H. Chevillard (non publié).
- [49] Société d'Etudes, de Recherches et d'Applications pour l'Industrie, Bruxelles, EURAEC 512, 1963 (contrat CEA-EURATOM n° 031.60.10 RDF).
- [50] P. Milliès, R. Souhler, Rapport USAEC, TID-7697, 1963.
- [51] Y. Droulers, G. Pleyber, P. Sciens, G. Maurin, Rapport CEA 2451, 1964.
- [52] R. Souhler, A. Schürenkämper, EURAEC 1094, 1964 (contrat CEA-EURATOM n° 031.60.10 RDF).
- [53] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309, 1938.
- [54] P. Chênebault, A. Schürenkämper, EURAEC 1177, 1964 (contrat CEA-EURATOM n° 031.60.10 RDF).

Tableau I

Références	Traitement de la poudre	Mise en œuvre	Liant de compactage	Pression de mise en forme t/cm ²	Ø mm	Densité comprimé g/cm ³	Atm. frittage	Frittage	Densité apparente
PC	—	Usine	—	5	17,5	6,1	Ammoniac craqué	1650° C - 6 h	10,65
PD	—	Usine	3 % camphre	5	26	—	Ammoniac craqué	1650° C - 6 h	10,60
PE'	Inhibition par CCl ₄ vap.	Laboratoire	—	5	23	—	H ₂	1600° C - 5 h	10,52
	—	Laboratoire	—	6	23	—	H ₂	1600° C - 5 h	10,66
PF	Inhibition par CCl ₄ vap.	Usine	4 % camphre	6	13	6,6-6,9	Ammoniac craqué	1650° C - 6 h	10,4 -10,5
PI	Inhibition par alcool éthylique + broyage humide	Laboratoire	—	6	23	—	H ₂	1600° C - 3 h	10,6
PL	Inhibition par CCl ₄ vap.	Laboratoire	—	5	23	—	H ₂	1650° C - 5 h	10,64
PP	—	Laboratoire	—	3 à 5 T	10	5,75-6,1	H ₂	1650° C - 5 h	10,65-10,71
				1 T, puis					
				3 à 5 T	10	5,8-6,2	H ₂	1650° C - 5 h	10,65-10,77
				2 T, puis					
				3 à 5 T	10	5,8-6,2	H ₂	1650° C - 5 h	10,72-10,78
				3 à 5 T	10	5,6-6	H ₂	1650° C - 5 h	10,60-10,67
PP'	Inhibition par CCl ₄ vap.	Laboratoire	—	1 T, puis					
				3 à 5 T	10	5,7-6,1	H ₂	1650° C - 5 h	10,68-10,76
				2 T, puis					
				3 à 5 T	10	5,7-5,9	H ₂	1650° C - 5 h	10,68-10,72

Tableau II

Age des UO ₃ en jours	Surface spécif. UO ₃ m ² /g	Nomenclature	Four 1 °C	Four 2 °C	Débit poudre kg/h	Débit NH ₃ craqué l/h	Incandescence à l'entrée four 1	Surface spécif. m ² /g	O/U
9	18-20	GA III	385	600	0,4	600	non	15	2,29
69	18-20	GB	385	600	0,4	480	oui	10	2,15
14	25-30	GI	385	500	0,4	480	non	16,5	2,20
41	25-30	GM	385	600	0,4	480	non	12	2,13
3		GP	385 360	600	0,4	480 puis 360	oui	9,6	

Tableau III

Temp. max. 1 ^{er} pas. °C	25				40				75				100			
	Repère	S. spéc. m ² /g	O/U	Débit stat. g/h	Repère	S. spéc. m ² /g	O/U	Débit stat. g/h	Repère	S. spéc. m ² /g	O/U	Débit stat. g/h	Repère	S. spéc. m ² /g	O/U	Débit stat. g/h
380													Al ₄₀ a b c	20,2 11,2 11,6	2,57 2,015 2,10	496
405					Al ₃₀ a b c	27 11,5 11,7	2,53 2,01 2,19	440	Al ₃₅ a b c	14,5 12,1 13,6	2,31 2,01 2,14	490	Al ₄₁ a b c	8,2 7,0 7,9	2,12 2,05 2,07	526
438	Al ₂₂ a b c	18,8 10,4 10,4	2,40 2,005 2,10	490	Al ₃₁ a b c	16,9 14,4 14,6	2,25 2,005 2,19	475	Al ₃₀ a b c	10,8 9,2 11	2,01 2,01 2,27	485				
460	Al ₂₀ a b c	15,3 12,8 13,8	2,22 2,01 2,10	470	Al ₂₅ a b c	12,9 12,4 12,8	2,04 2,02 2,15	520								

N.B. — Les indices a, b, c situés après le repère de l'échantillon indiquent les valeurs obtenues respectivement après le 1^{er} passage de réduction, après le second passage de réduction à 650° C, et enfin après réoxydation ménagée à température ambiante.

Tableau IV

Repère de l'échantillon	Débit stationnaire g/h	« Température maximale » du 1 ^{er} passage ° C	« Température maximales » du 2 ^e passage ° C	Température du 3 ^e passage ° C	Surface spécifique de l'oxyde m ² /g	O/U	Observations
Al ₁₂ a b c d	254	405	405-405-405	580	25,7 18,2 15,6 15,6	2,615 2,49 2,02 2,10→	Mesure après réoxydation ménagée
Al ₄₃ a b c d	333	405	405-405-405	680	23,5 — 11,1 11,8	2,54 2,42 2,02 2,14→	Après réoxydation ménagée
Al ₄₄ a b	820	405	405-438-438		15,6 16,4	2,72 2,48	Incident électrique faussant la suite de l'essai
Al ₄₅ a b c ₁ d ₁ c ₂ d ₂	503	405	405-438-438	la 1 ^{re} moitié du lot à 530° C la seconde moitié du lot à 680° C	17,4 14,9 14 13,8 13 13	2,75 2,34 2,02 2,11→ 2,005 2,12→	Après réoxydation Après réoxydation
Al ₄₆ a b c d	440	405	438-460-480	680	11,6 14,3 7 6,7	2,85 2,63 2,08 2,14→	Passage du gaz réducteur dans le même sens que la poudre Après réoxydation ménagée
Al ₅₀ a b c d	444	400	400-438-438	530	24,9 16,1 14,4 15,2	2,56 2,38 2,02 2,18→	Lot de 5 kg destiné à l'étude de l'aptitude au frittage Après réoxydation ménagée

Poudre				Comprimé			
Lot UO ₂	Lot UO ₂	Surface spécifique m ² /g	O/U	Liant	Pression Mise en forme t/cm ²	Diamètre mm	Densité
15261	Al ₁₉	15	2,16	néant	4	10	5,25-5,35
26661	Al ₁₅	13,8	2,11	néant	4	10	5,4 -5,6
					5	„	5,8 -6
15261	Al ₅₀	15,2	2,18	néant	4	„	5,2 -5,4
					5	„	5,6 -5,85
					4	„	5,4 -5,6
					5	„	5,7 -5,9
					4	„	5,4 -5,6
26661	Al ₅₀	11,5	2,18	néant	4	„	5,4 -5,6
					5	„	5,7 -5,9
					4	„	5,4 -5,6
15261	Al ₅₀	11	2,18	néant (A) ou 3 % béhénate (B) ou 3 % camphre (C)	4	10 ou 14	5,45
					5	10 ou 14	5,75
					6	10 ou 14	6,05

Frittage				Fritté		Observations
Atmosphère	Température °C	Temps de maintien h	Allure de montée dans la zone de frittage	Densité	Porosité	
H ₂	1300	5	100° C/h	10,26	dans les grains	Euraec 254
H ₂ humide	1300	5	100° C/h	10,46		
H ₂	1600	5	100° C/min	10,47	Aux joints des grains	
H ₂ humide	1600	5	100° C/min	10,42		
H ₂	1300	5	80° C/h	10,36	dans les grains	Euraec 388
H ₂	1400	5	80° C/h	10,55		
H ₂	1300	5	80° C/h	10,44	dans les grains	
H ₂	1400	5	80° C/h	10,60		
H ₂	1300	5	80° C/h	10,25	dans les grains	Euraec 388
H ₂	1400	5	80° C/h	10,52		
H ₂	1300	5	80° C/h	10,42	dans les grains	
H ₂	1400	5	80° C/h	10,60		
H ₂	1300	5	100° C/h	10,17-22		Euraec 478
H ₂ humide	1300	5	100° C/h	10,36		
H ₂	1300	5	100° C/h	10,43		
H ₂ humide	1300	5	100° C/h	10,52		
H ₂	1650	1/2	400° C/h	10,62-63	aux joints de grains	} Fissurations des pastilles
H ₂	1300	5	100° C/h	10,20-25		
H ₂ humide	1300	5	100° C/h	10,34		Fissurations des pastilles
H ₂	1300	5	100° C/h	10,43		
H ₂ humide	1300	5	100° C/h	10,43		
H ₂	1650	1/2	400° C/h	10,50	aux joints	
H ₂ humide	1300	5	80° C/h	10	dans les grains	Euraec 646
H ₂	1350	5	80° C/h	10,25-30	au hasard	
H ₂	1650	1/2	400° C/h	10,55		
H ₂ humide	1300	5	80° C/h	10,05-10,15		Fig. 11
H ₂	1350	5	80° C/h	10,3-10,4		
H ₂	1650	1/2	400° C/h	10,55		présent rapport
H ₂ humide	1300	5	80° C/h	10,26-30		Fissurations (A) Fissurations (A) et (C)
H ₂	1350	5	80° C/h	10,45		
H ₂	1650	1/2	400° C/h	10,60		

Tableau VI
MISE EN FORME « SIMPLE CYCLE » OU « DOUBLE CYCLE »
DENSITES OBTENUES APRES FRITTAGE A 1650° C SOUS AMMONIAC CRAQUE

Lot	Surface m ² /g	% lubrifiant	Mise en forme	Pression compactage t/cm ²						
				1,5	2	2,5	3	4	5	6
42 A	3,5	0,1	s. cycle	10,55	10,60	10,61	10,66	**	**	**
			d. cycle	10,61	10,65	10,64	10,65	**	**	**
		0,2	s. cycle	10,53	10,56	10,59	10,64	10,66	10,68	10,70
			d. cycle	10,57	10,59	10,63	10,65	10,65	10,66	10,68
		0,4	s. cycle	10,47	10,51	10,55	10,57	10,53	10,63	10,60
			d. cycle	10,52	10,54	10,55	10,56	10,58	10,58	10,57
42 B	3,4	0,1	s. cycle	10,57	10,61	10,64	10,67	10,69	10,75	10,74
			d. cycle	10,61	10,65	10,67	10,69	10,71	10,76	10,79
		0,2	s. cycle	10,54	10,55	10,62	10,65	10,66	10,71	10,71
			d. cycle	10,60	10,62	10,63	10,66	10,68	10,72	10,73
		0,4	s. cycle	10,49	10,53	10,57	10,57	10,60	10,63	10,64
			d. cycle	10,55	10,59	10,61	10,62	10,62	10,62	10,64

** Pastilles fissurées

Tableau VII

DENSITE MOYENNE APRES FRITTAGE DE RANGEES DE PASTILLES
 DISPOSEES DANS UNE MEME NACELLE PARALLELEMENT AU SENS DE DEFILEMENT
 UO₂ lot DEG 64

N° rangée	Densité moyenne g/cm ³
1	10,48
2	10,47
3	10,47
4	10,49
5	10,47
6	10,47
7	10,46
8	10,47
9	10,48

Tableau VIII

FLUCTUATION DES DENSITES MOYENNES
 APRES FRITTAGE EN FOUR CONTINU (600 mm/heure)
 UO₂ lot 64 - densité en cru = 5,60 g/cm³

Date de défournement	Densité moyenne g/cm ³
26/2	10,47
27/2	10,48
28/2	10,48
1/3	10,49
2/3	10,50
3/3	10,46
4/3	10,47
5/3	10,45
6/3	10,49
7/3	10,48
8/3	10,48
9/3	10,48
10/3	10,48
11/3	10,48
12/3	10,47
13/3	10,49
14/3	10,48
15/3	10,48
16/3	10,49
17/3	10,50

Tableau IX

N°	Vitesse du gaz (cm/sec)	O ₂ %	Refroidissement (h)	O/U global	Examen micrographique	Examen radiocristallographique
1	0,7	0,5	24	2,020	Fig. 20: aspect de la pastille Fig. 21: surface de l'échantillon massif situé au dessous de la couche pulvérulente; décohésion due à l'augmentation de volume correspondant à l'oxydation d'UO ₂ en U ₃ O ₈ .	L'oxyde pulvérulent est U ₃ O ₈
2	0,7	0,1	48	2,001	Analogue au suivant	La phase secondaire est U ₃ O ₈
3	0,7	0,1	24	2,001	Fig. 22: oxydation nette en surface	La phase secondaire est U ₃ O ₈
4	0,7	0,01	48	<2,001	Fig. 23: oxydation encore visible en surface	La phase secondaire est U ₃ O ₈
5	5,1	0,1	6	2,007	Pénétration de l'oxydation: 240μ	1) Traces d'U ₃ O ₈ , raies situées entre 2θ = 20° et 2θ = 28° 2) Phase quadratique bien cristallisée correspondant à O/U voisin de U ₃ O ₇ 3) Réseau cubique distordu correspondant à oxydation faible d'UO ₂
6	5,1	0,01	6	2,001	Pénétration de l'oxydation: 130μ	1) Pas d'U ₃ O ₈ 2) Phase quadratique 3) Spectre normal de l'UO ₂
7	5,1	0,001	6	<2,001	Aucune phase oxydée décelable	Réseau cubique distordu spectre comparable à celui de la fig. 19

Tableau X

Densité		Mode de mise en forme	Ø en mm des éprouvettes	Moyenne des Températures de fracture ° C
g/cm ³	% de 10,97			
9,96	90,8	extrusion	14	1175
			10	1160
			8	1300
			4	1460
9,97 à 10,16	91,1	extrusion	10	800
10,02	91,3	compression	8	1360
10,29	93,8	compression	14	1000
			10	1109
			8	1100
			4	1300
10,33	94,2	extrusion	14	1000
			10	1100
			8	1200
			4	1400
10,36	94,4	compression	8	1260
10,64	97,0	compression	14	950
			10	1150
			8	1200
			4	1500

Tableau XII

Etat n°	T ₁ (° C)	T ₂ (° C)	$\int_{T_1}^{T_2} k_a dT$ w.cm ⁻¹	Q w.cm ⁻³	k _a moyen (entre T ₁ et T ₂) w cm ⁻¹ ° C ⁻¹
CC5					
6	307	542	11,53	76,88	0,0490
7	330	722	16,73	111,51	0,0426
8	335	769	17,59	117,24	0,0428
9	350	862	18,68	124,5	0,0364
10	362	897	20,03	133,54	0,0374
11	398	1027	22,20	147,98	0,0352
12	402	1019	22,90	152,64	0,0370
13	412	1050	23,09	153,90	0,0361
CC5 bis					
1	210	404	10,27	68,45	0,0529
2	259	570	13,74	91,6	0,0441
3	361	940	20,36	135,7	0,0351
4	419	1167	24,19	161,24	0,0324
5	453	1280	26,34	175,6	0,0319

Tableau XI

Nature de l'UO ₂	Traitement thermique		Taille moyenne des grains (μ)	
	Durée (h)	Temp. (° C)	Norme française	Comptage linéaire
ICL 165 (variété industrielle)	témoin		5,5	5,6
	8 128	1400 1400	5,5 5,5	5,2 5,5
	8 128 512	1600 1600 1600	5,5 à 7,75 5,5 à 7,75 15	6,7 6,25 14 à 15
	8 128 512	1800 1800 1800	5,5 à 7,75 22 à 31,25 63	6,5 22 65
LIL 140 (frittage lent de 5 heures à 1400° C)	témoin		2,75	2,7
	8 128	1400 1400	2,75 3,87	2,7 4,3
	8 128 512	1600 1600 1600	3,87 à 5,5 11 15	5 10 12 à 13
	8 128 512	1800 1800 1800	5,5 à 7,75 15,5 à 22 31	6,8 17,5 40
LCA 165 (frittage accéléré 30 minutes à 1650° C)	témoin		3,87 à 5,5	4,8
	8 128	1400 1400	3,87 à 5,5 3,87 à 5,5	5,04 5,1
	8 128 512	1600 1600 1600	5,5 5,5 11 à 15	5,17 5,3 15
	8 128 512	1800 1800 1800	5,5 à 7,75 15,5 à 22 43	7,4 22,5 45

Tableau XIII

N° Echantillon	Réf. pastille	d	Traitement préliminaire	D' sec ⁻¹	Flux intégré nvt
27 28	FPI 21 FPI 21	10,42 10,42	Etuvage de 24 h à l'air à 110° C Etuvage de 24 h à l'air à 110° C	1,2.10 ⁻¹² 3,6.10 ⁻¹²	1,2.10 ¹⁸ 1,2.10 ¹⁸
29 30 31 32	FPI 21 FPI 21 FPI 21 FPI 21	10,42 10,42 10,42 10,42	Etuvage de 24 h à l'air à 110° C, 24 h à 1500° C sous H ₂ Etuvage de 24 h à l'air à 110° C, 24 h à 1500° C sous H ₂ Etuvage de 24 h à l'air à 110° C, 24 h à 1500° C sous H ₂ Etuvage de 24 h à l'air à 110° C, 24 h à 1500° C sous H ₂	8,0.10 ⁻¹³ 2,6.10 ⁻¹³ 9,1.10 ⁻¹³ 1,75.10 ⁻¹³	1,3.10 ¹⁸ 1,3.10 ¹⁸ 1,3.10 ¹⁸ 1,8.10 ¹⁸
34 36	FPI 14 FPI 14	10,37 10,37	Pas de traitement Pas de traitement	3,2.10 ⁻¹³ 1,6.10 ⁻¹³	1,7.10 ¹⁸ 1,7.10 ¹⁸
38 39	FPI 14 FPI 14	10,37 10,37	Stockage à l'air humide Stockage à l'air humide	1,2.10 ⁻¹³ 3,1.10 ⁻¹³	1,2.10 ¹⁸ 1,2.10 ¹⁸
42 43	FPI 14 FPI 14	10,37 10,37	24 h sous vide, 5,5.10 ⁻⁵ mm Hg 24 h sous vide, 5,5.10 ⁻⁵ mm Hg	9,3.10 ⁻¹⁴ 4,5.10 ⁻¹³	1,4.10 ¹⁸ 1,4.10 ¹⁸
48 49	FPI 14 FPI 14	10,37 10,37	2 h à 600° C, sous vide, 2.10 ⁻⁴ mm Hg 2 h à 600° C, sous vide, 2.10 ⁻⁴ mm Hg	5,5.10 ⁻¹³ 5,5.10 ⁻¹³	1,4.10 ¹⁸ 1,4.10 ¹⁸

Tableau XIV

N° Echantillon	Réf. pastille	d	Traitement préliminaire	D' sec ⁻¹	Flux intégré nvt
62P	FPI 14	10,37	24 h sous hydrogène à 1500° C	3,4.10 ⁻¹³	1,3.10 ¹⁸
62MP	FPI 14	10,37	24 h sous hydrogène à 1500° C	1,2.10 ⁻¹³	1,7.10 ¹⁸
67MT	FPI 10	10,01	24 h sous hydrogène à 1500° C	6,3.10 ⁻¹²	1,3.10 ¹⁸
68MT	FPI 10	10,01	24 h sous hydrogène à 1500° C	5,1.10 ⁻¹²	1,3.10 ¹⁸
69MT	FPI 14	10,37	24 h sous hydrogène à 1600° C	6,8.10 ⁻¹⁴	1,6.10 ¹⁸
70MT	FPI 14	10,37	24 h sous hydrogène à 1600° C	2,7.10 ⁻¹⁴	1,6.10 ¹⁸
75MT	FPI 10	10,01	24 h sous hydrogène à 1770° C	2,3.10 ⁻¹⁴	1,7.10 ¹⁸
76MT	FPI 10	10,01	24 h sous hydrogène à 1770° C	5,5.10 ⁻¹⁵	1,7.10 ¹⁸

Tableau XV

N° Echantillon	Réf. pastille	d	Traitement préliminaire	D' f (√t) sec ⁻¹	Flux intégré nvt
82M	CICAF (1)	10,5	24 h sous hydrogène à 1300° C	5,5.10 ⁻¹³	2,0.10 ¹⁸
83M	CICAF (1)	10,5	24 h sous hydrogène à 1300° C	8,6.10 ⁻¹³	2,0.10 ¹⁸
84M	CICAF (2)	10,5	24 h sous hydrogène à 1300° C	2,4.10 ⁻¹³	1,4.10 ¹⁸
85M	CICAF (2)	10,5	24 h sous hydrogène à 1300° C	2,9.10 ⁻¹³	1,4.10 ¹⁸
86M	CICAF (2)	10,5	15 h sous hydrogène à 1300° C	1,6.10 ⁻¹³	1,8.10 ¹⁸
87M	CICAF (2)	10,5	15 h sous hydrogène à 1300° C	1,8.10 ⁻¹³	1,8.10 ¹⁸
88M	CICAF (2)	10,5	15 h sous hydrogène à 1300° C	4,5.10 ⁻¹³	1,7.10 ¹⁸
90M	CICAF (3)	10,5	15 h sous hydrogène à 1300° C	2,7.10 ⁻¹³	1,6.10 ¹⁸
91M	CICAF (3)	10,5	15 h sous hydrogène à 1300° C	2,8.10 ⁻¹³	1,6.10 ¹⁸
92M	CICAF (4)	10,5	15 h sous hydrogène à 1300° C	4,9.10 ⁻¹³	1,2.10 ¹⁸
93M	CICAF (4)	10,5	15 h sous hydrogène à 1300° C	5,0.10 ⁻¹³	1,2.10 ¹⁸
94M	CICAF (4)	10,5	15 h sous hydrogène à 1300° C	1,0.10 ⁻¹³	1,6.10 ¹⁸
95M	CICAF (4)	10,5	15 h sous hydrogène à 1300° C	4,5.10 ⁻¹³	1,6.10 ¹⁸
99M	CICAF (5)	10,5	15 h sous hydrogène à 1300° C	4,4.10 ⁻¹³	1,2.10 ¹⁸

Tableau XVI

Essai	Nature UO ₂	Température ° C	f ¹³³ Xe (*)	f ¹³³ Xe	f ^{85m} Kr	f ⁸⁷ Kr
M5	fritté	970	8,0.10 ⁻⁴	3,9.10 ⁻⁴	3,8.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻⁴
		1400	1,7.10 ⁻²	5,5.10 ⁻³	6,6.10 ⁻³	1,7.10 ⁻³
M6	fritté	1115	1,3.10 ⁻³	6,5.10 ⁻⁴	5,5.10 ⁻⁴	3,0.10 ⁻⁴
		1400	1,7.10 ⁻²	5,5.10 ⁻³	6,7.10 ⁻³	1,8.10 ⁻³
F5	fritté	1400	6.10 ⁻³	3,7.10 ⁻³	2,6.10 ⁻³	1,0.10 ⁻³

(*) Les valeurs de f ¹³³Xe sont mesurées après 60 heures d'irradiation.

53

Tableau XVII

Essai	Nature de l'échantillon	Température ° C	Durée	$\frac{\Delta p}{p_0}$	$g = \frac{dr}{dt}$	f ¹³³ Xe (*)	f ¹³³ Xe	f ^{85m} Kr	f ⁸⁷ Kr
F3	fritté	1850	5 h 30	7,7.10 ⁻³	1,7.10 ⁻⁸	exp. : 1,25.10 ⁻²	7,5.10 ⁻²	6,5.10 ⁻²	1,3.10 ⁻²
						calc. : 2,55.10 ⁻¹	1,33.10 ⁻²	8,9.10 ⁻³	2,6.10 ⁻³
F4	fritté	2000	6 h 20	9,8.10 ⁻²	2,0.10 ⁻⁷	exp. : 5,5.10 ⁻¹	2,6.10 ⁻¹	2,0.10 ⁻¹	4,5.10 ⁻²
						calc. : 2,74	1,44.10 ⁻¹	9,8.10 ⁻²	2,8.10 ⁻²
F5	fritté	1850	22 h 30	2,2.10 ⁻²	1,2.10 ⁻⁸	exp. : 1,7.10 ⁻¹	8,0.10 ⁻²	7,0.10 ⁻²	1,4.10 ⁻²
						calc. : 1,74.10 ⁻¹	9,2.10 ⁻³	6,0.10 ⁻³	1,8.10 ⁻³

(*) Les valeurs expérimentales données pour f ¹³³Xe correspondent à une durée d'irradiation de 70 h.

Tableau XVIII

	C	V_m cm ³ (T.P.N.)	Surface cm ²	Surface géo- métrique cm ²	Surface cm ² /g
Ampoule	24	$5,95 \cdot 10^{-5}$	4		
Ampoule + échantillon verre d'environ 1 cm ²	21,5	$7,17 \cdot 10^{-5}$	4,8		
Eclat UO ₂ obtenu par fracture densité = 9,92 poids = 68 mg	100	$2,16 \cdot 10^{-4}$	14,5	~ 0,5	213
Eclat d'UO ₂ obtenu par fracture densité = 10 poids = 25 mg	100	$1,54 \cdot 10^{-5}$	1,03	~ 0,5	41
Cylindre d'UO ₂ densité = 10,2 poids = 70 mg ∅ = 1,3 mm hauteur = 5 mm	13	$3,08 \cdot 10^{-5}$	2,24	0,33	32
Parallélépipède UO ₂ densité = 10,5 poids 167 mg 2 × 2 × 4 mm	22	$0,6 \cdot 10^{-5}$	0,4	0,4	2,4

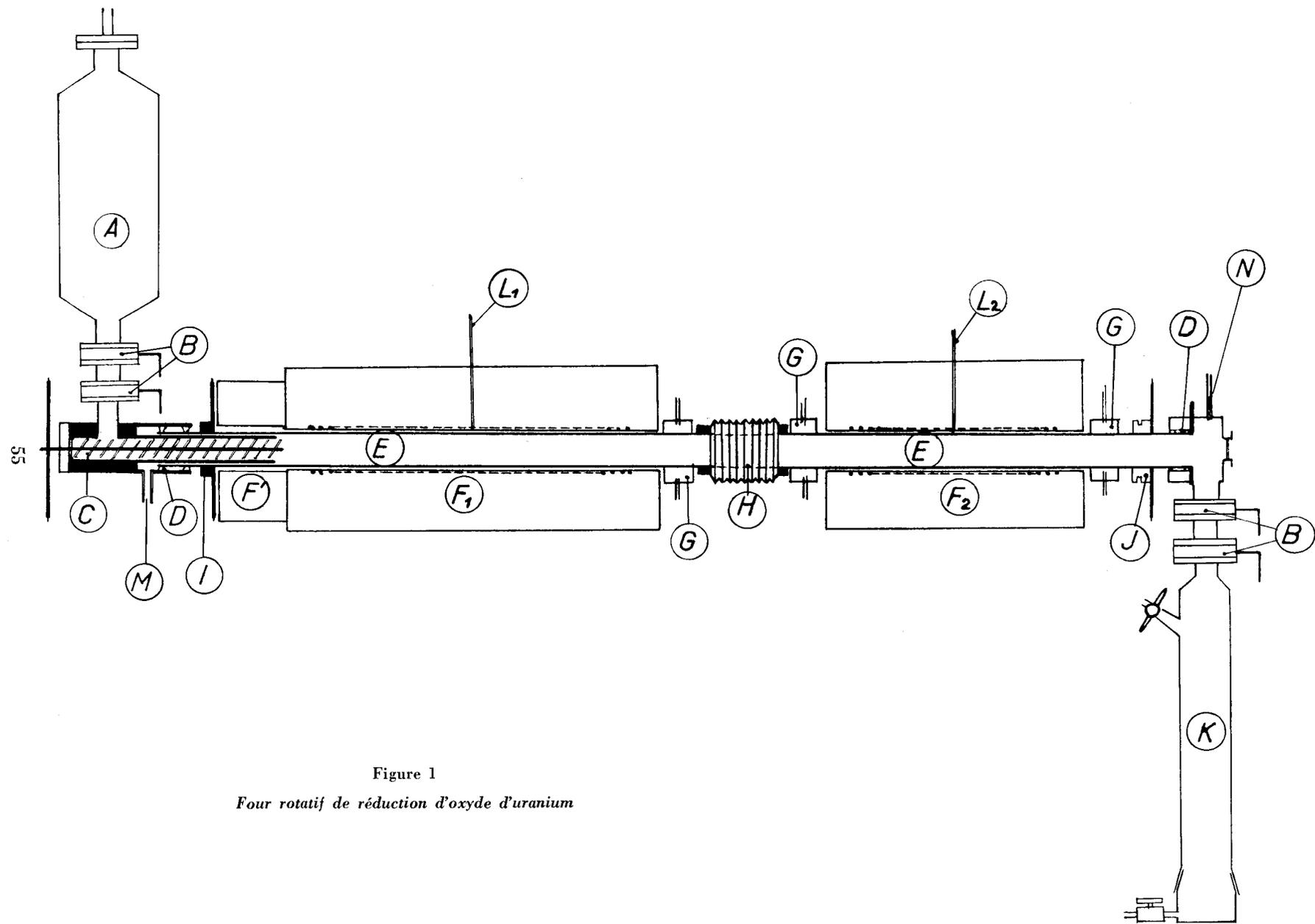


Figure 1

Four rotatif de réduction d'oxyde d'uranium

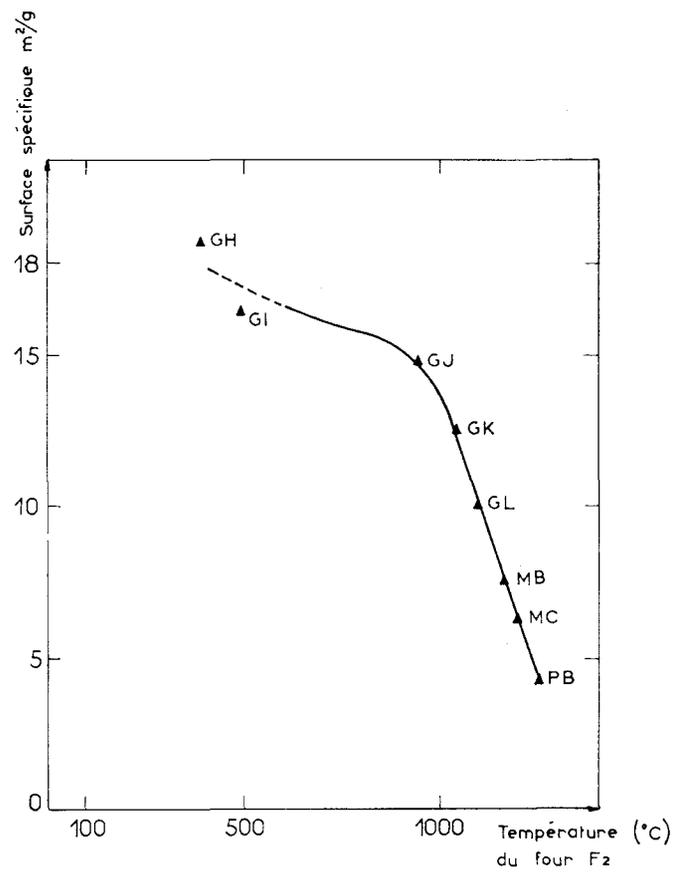


Figure 2

Surface spécifique de UO_2 en fonction de la température de F_2

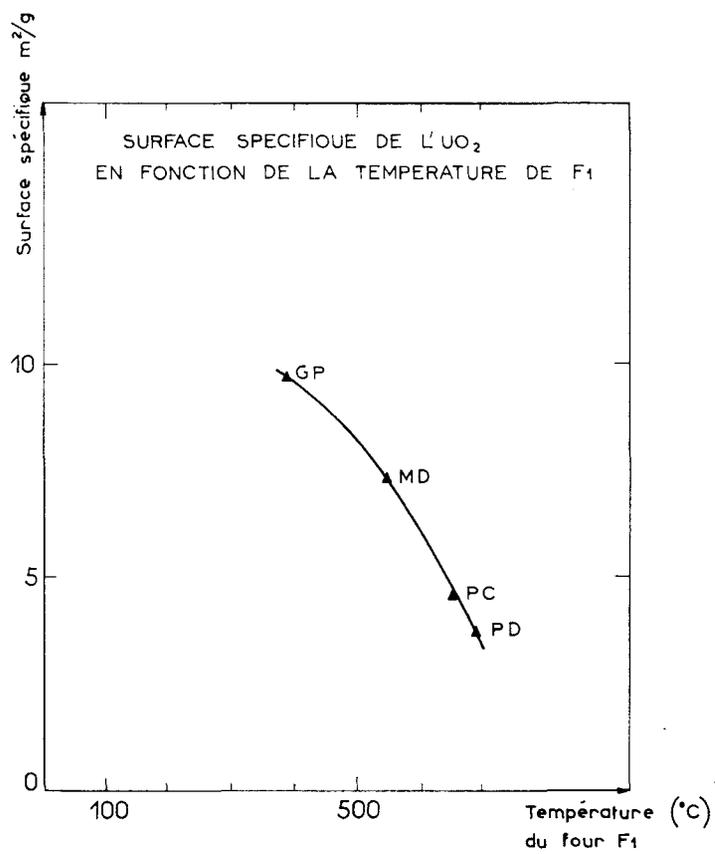


Figure 3

Surface spécifique de UO_2 en fonction de la température de F_1

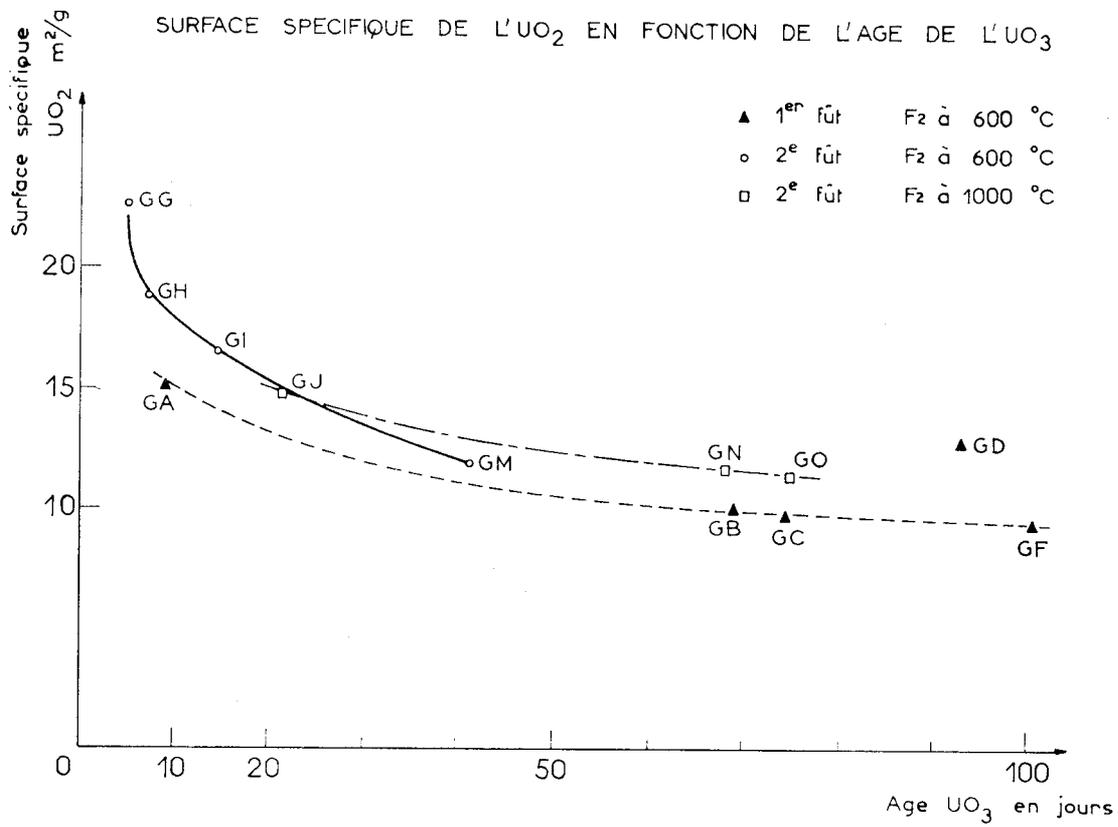


Figure 4

Surface spécifique de l'UO₂ en fonction de l'âge de l'UO₃

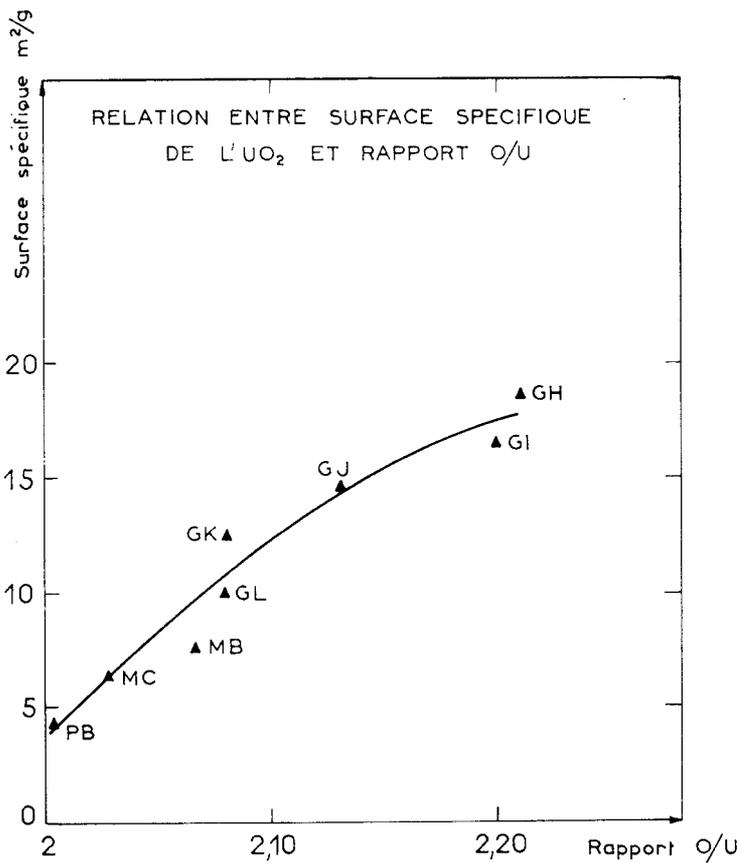


Figure 5

Relation entre surface spécifique de l'UO₂ et rapport O/U

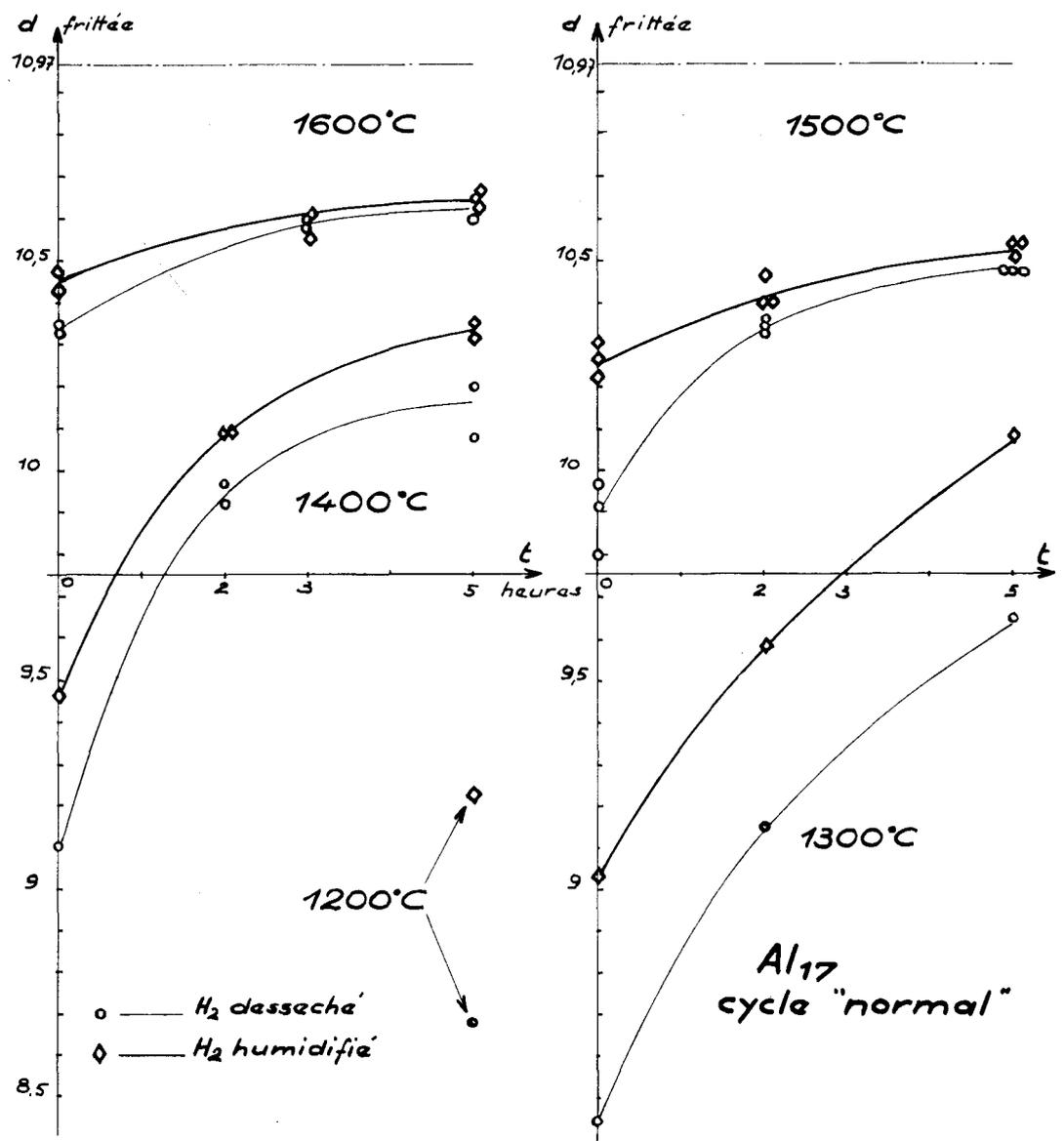


Figure 6

Effet de l'humidification de l'hydrogène sur les cinétiques de frittage d' UO_2 de faible surface spécifique (cycle industriel)

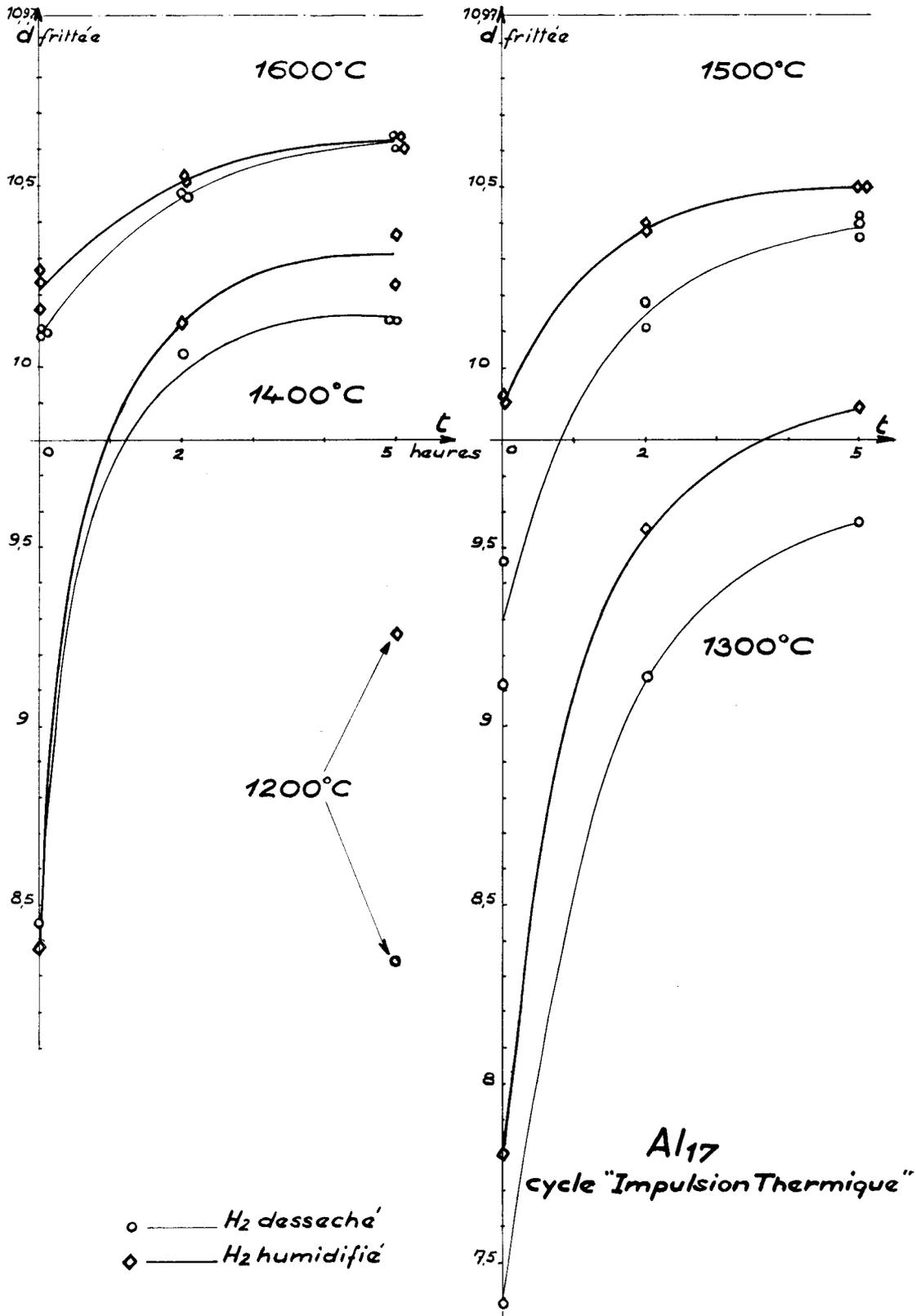


Figure 7

Effet de l'humidification de l'hydrogène sur les cinétiques de frittage d' UO_2 de faible surface spécifique (cycle rapide)

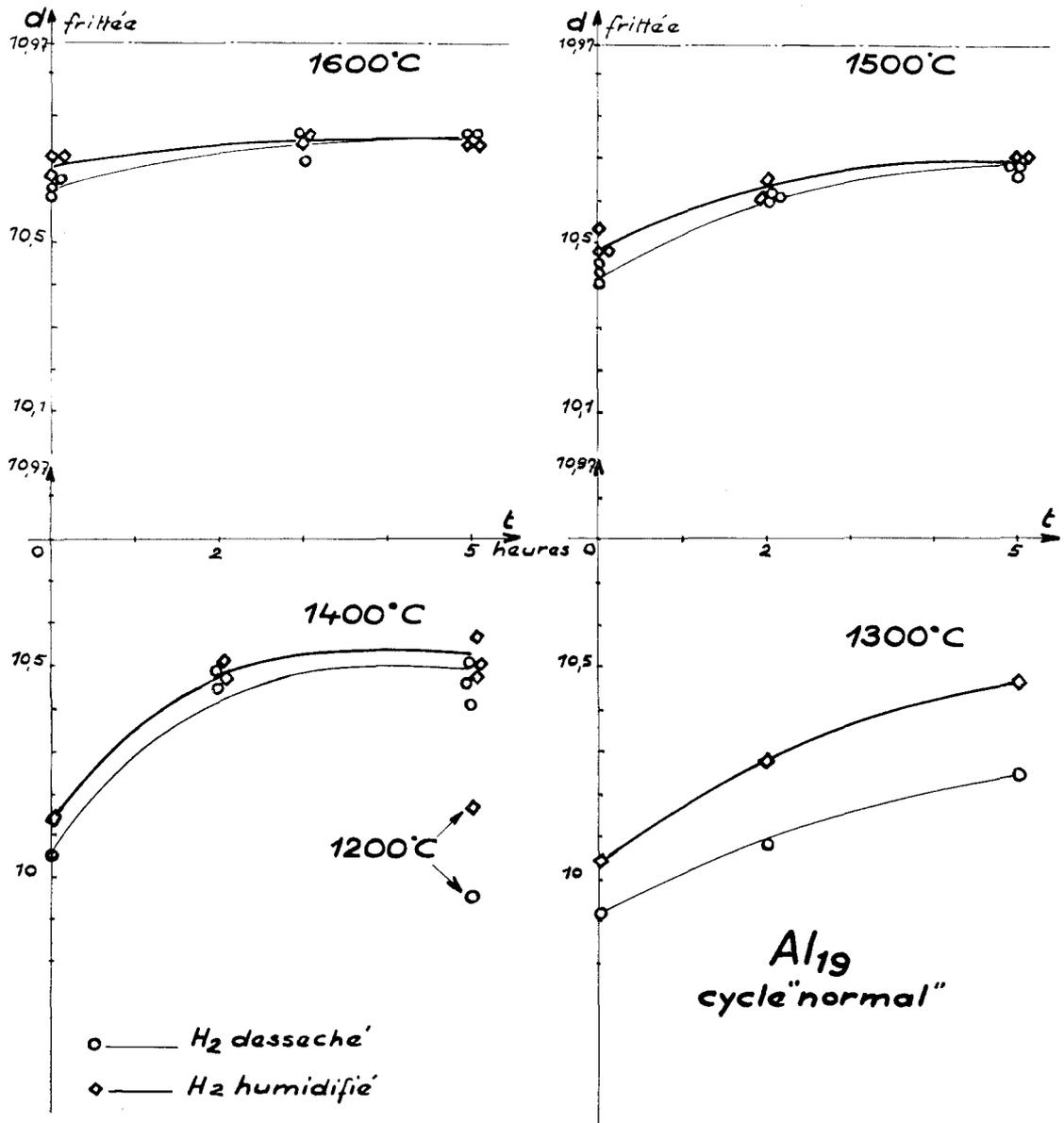


Figure 8

Effet de l'humidification de l'hydrogène sur les cinétiques de frittage d' UO_2 de surface spécifique élevée (cycle industriel)

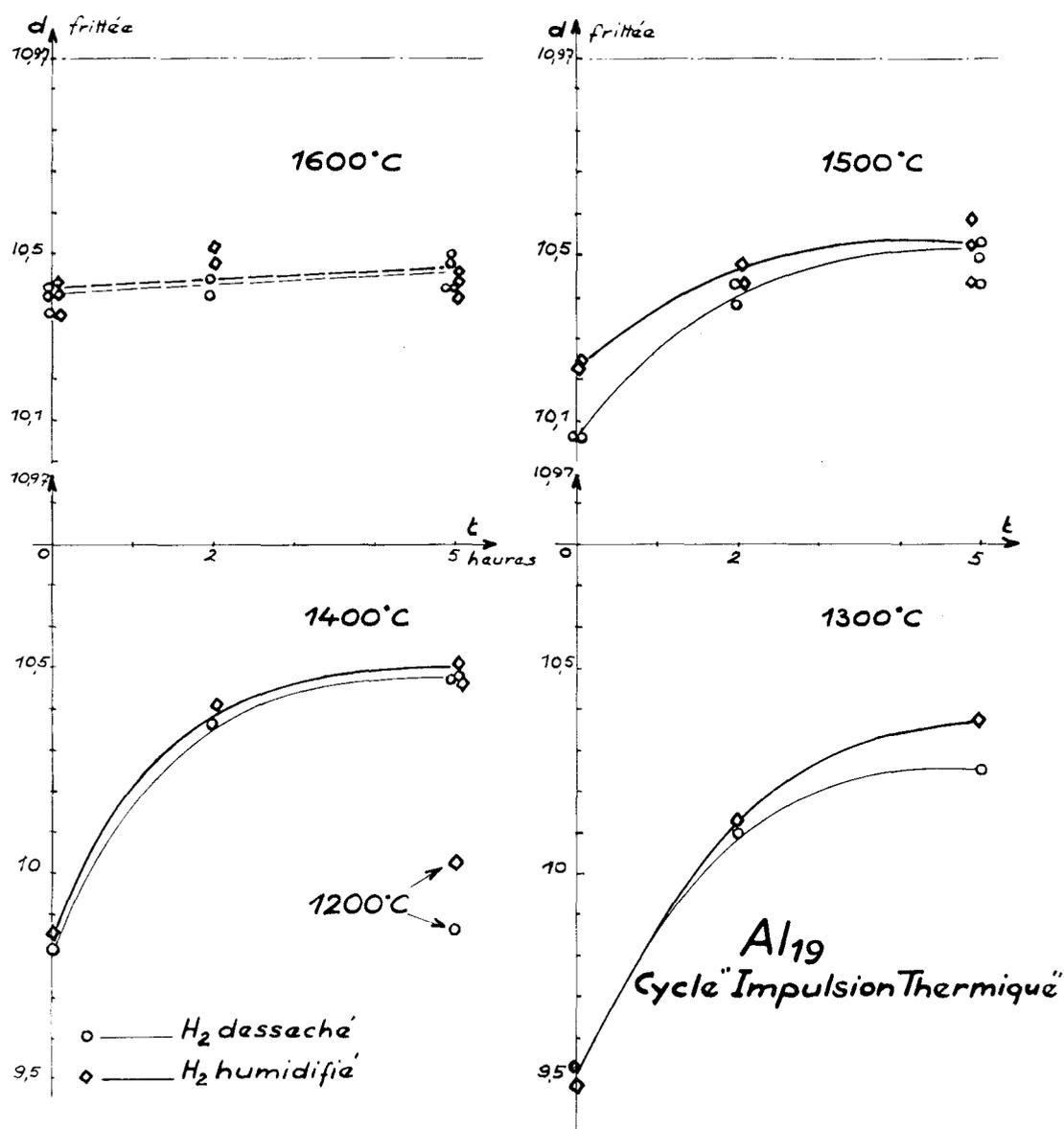


Figure 9

Effet de l'humidification de l'hydrogène sur les cinétiques de frittage d' UO_2 de surface spécifique élevée (cycle rapide)

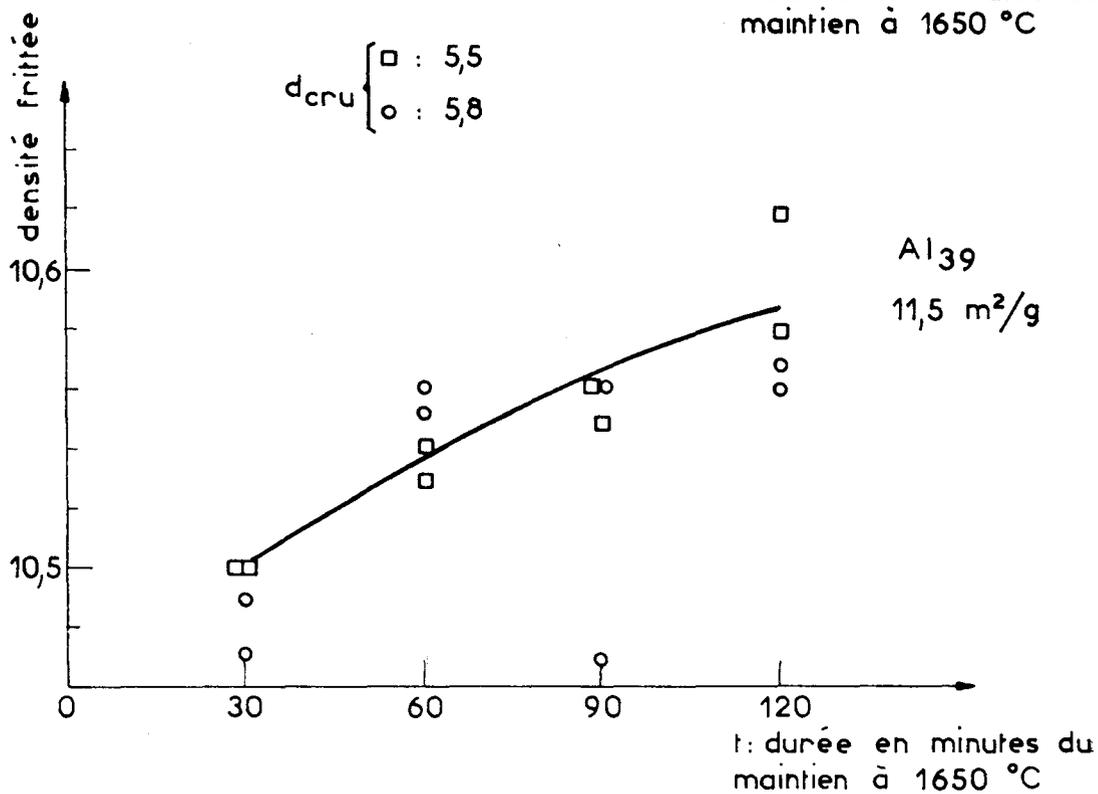
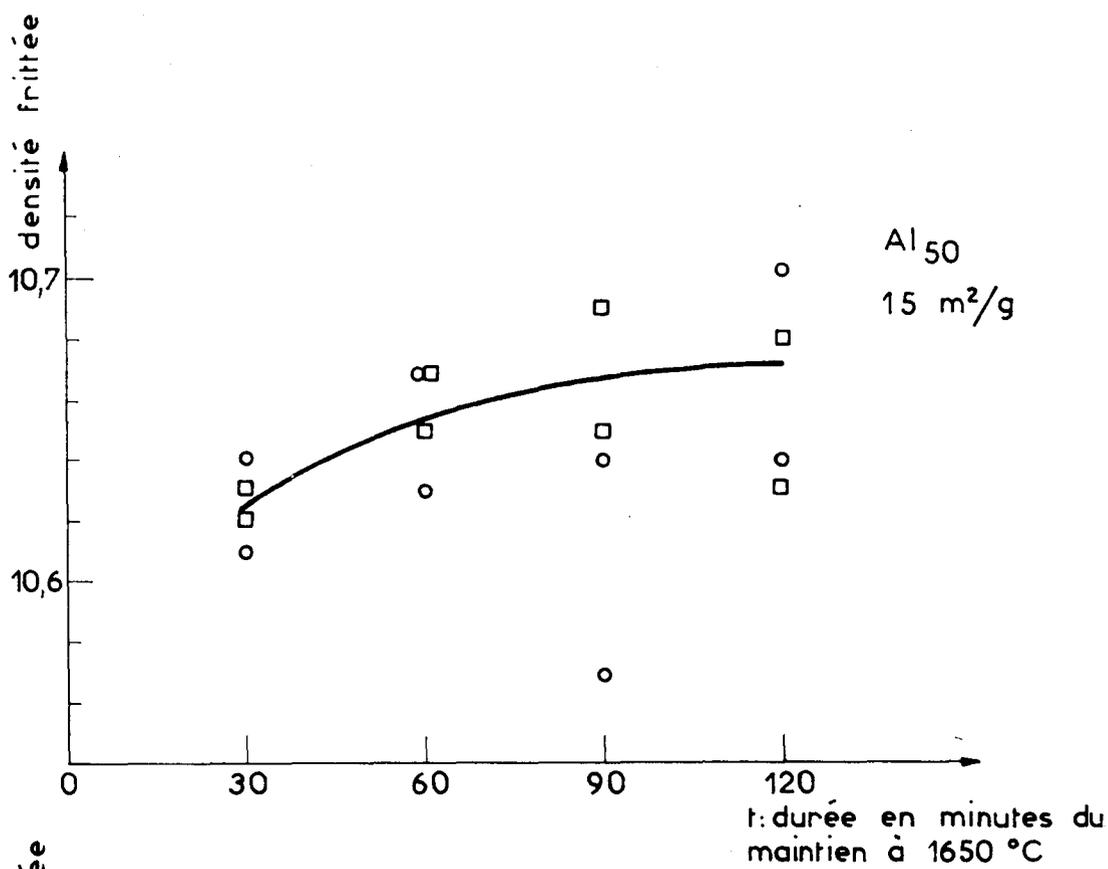


Figure 10
Cinétiques de densification en frittage accéléré à 1650° C
pour un UO₂ de surface spécifique élevée

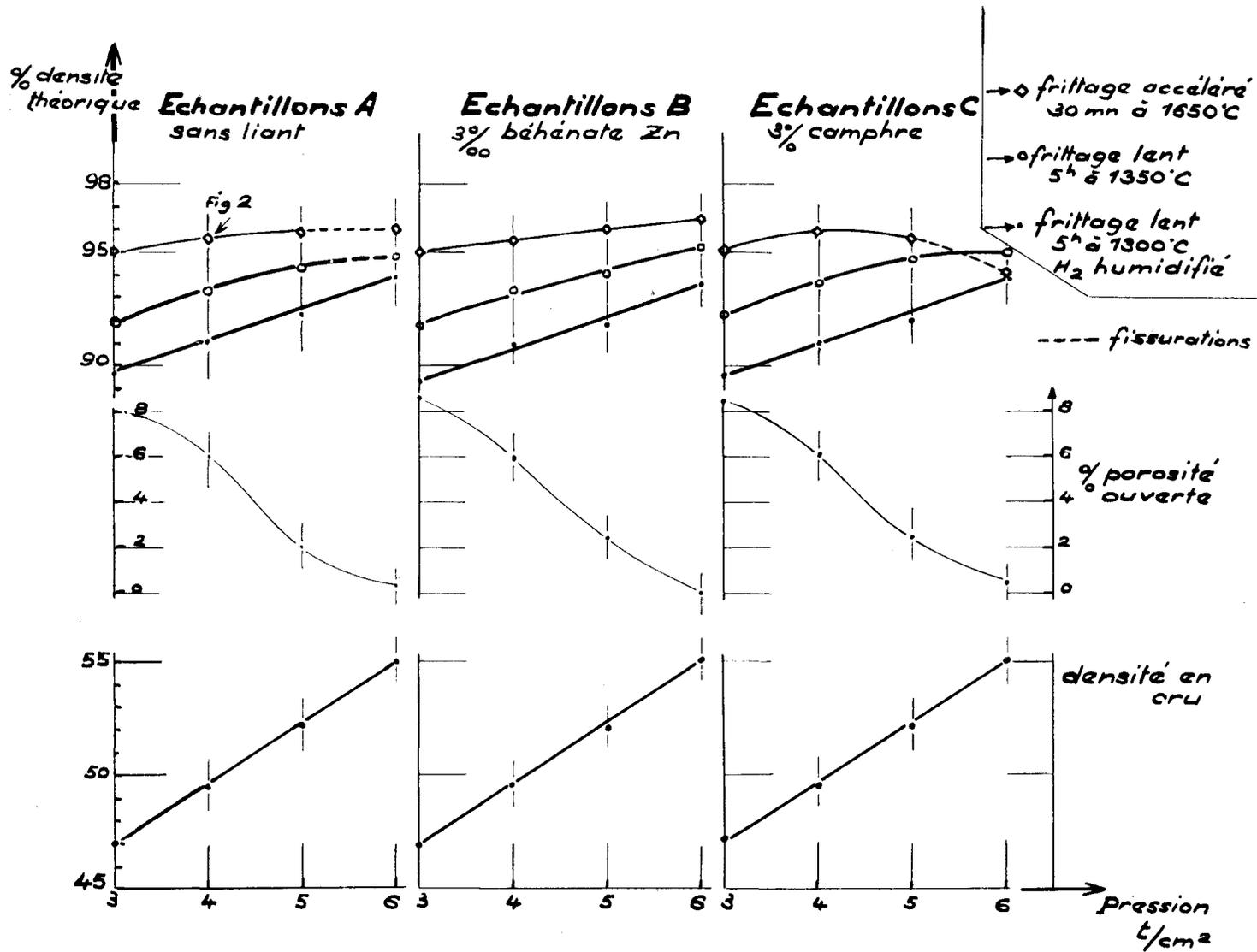


Figure 11

Effet de la pression de mise en forme sur la densité atteinte par frittage lent ou accéléré d'UO₂ de surface spécifique élevée (réf. Al₅₉)

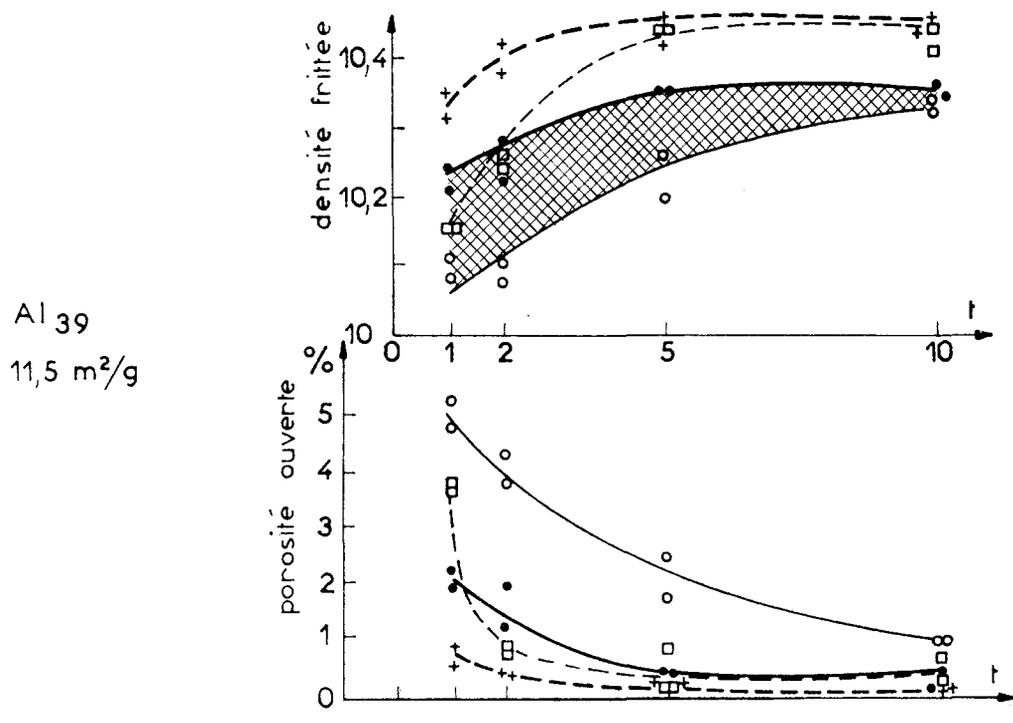
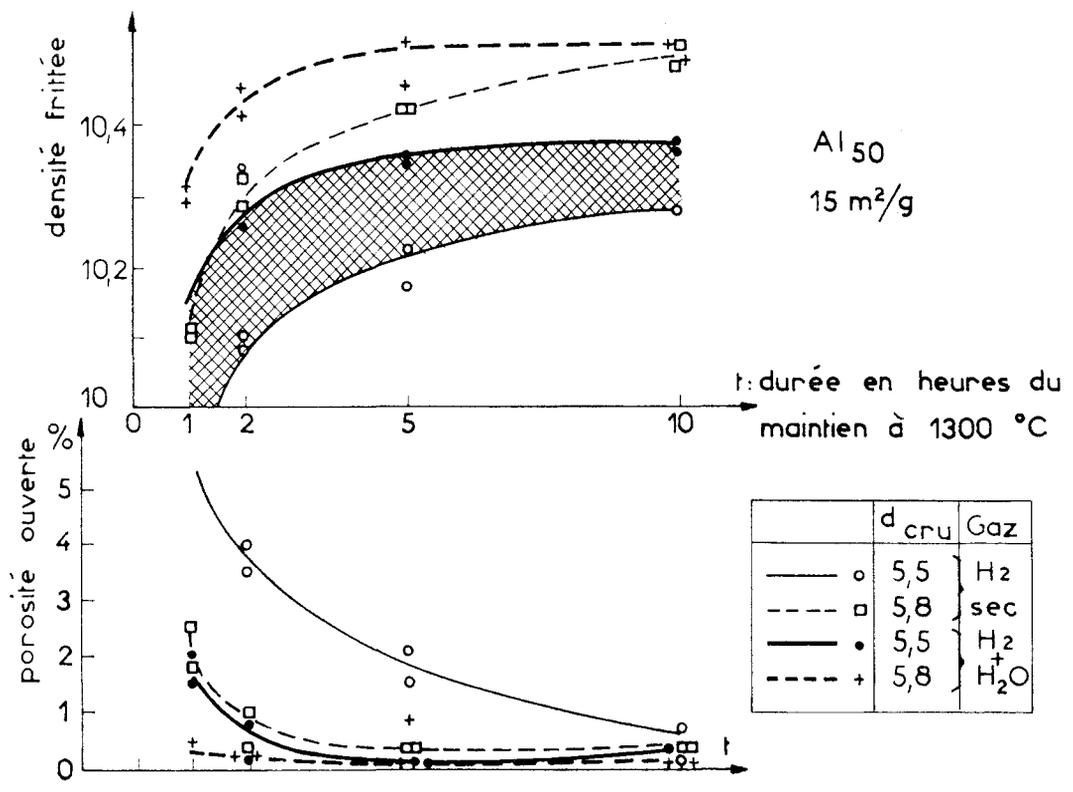


Figure 12
Cinétiques de densification d'UO₂ de surface spécifique élevée en frittage lent

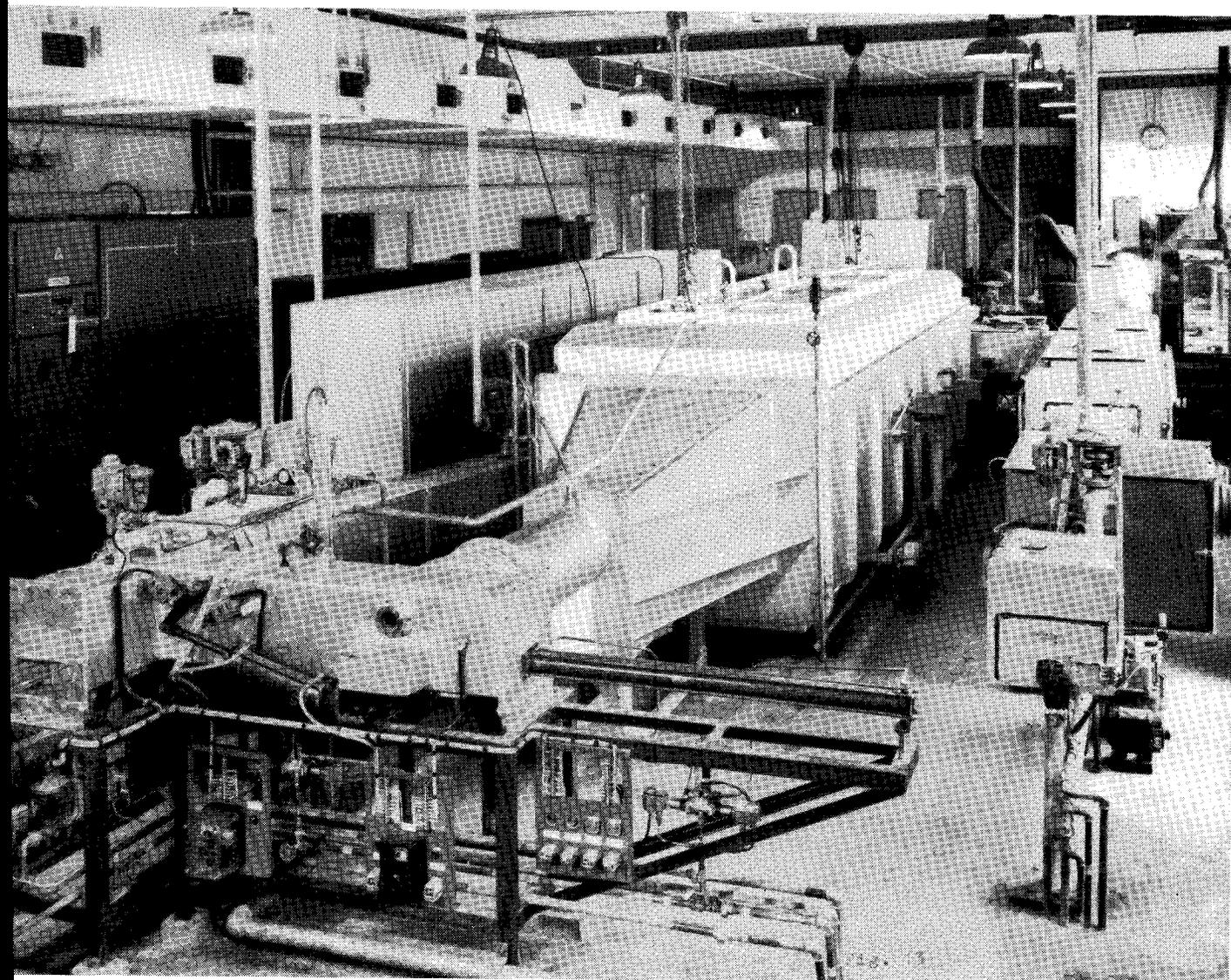


Figure 13

Four continu industriel de frittage



Figure 14

Nacelle de molybdène utilisée pour le frittage continu industriel

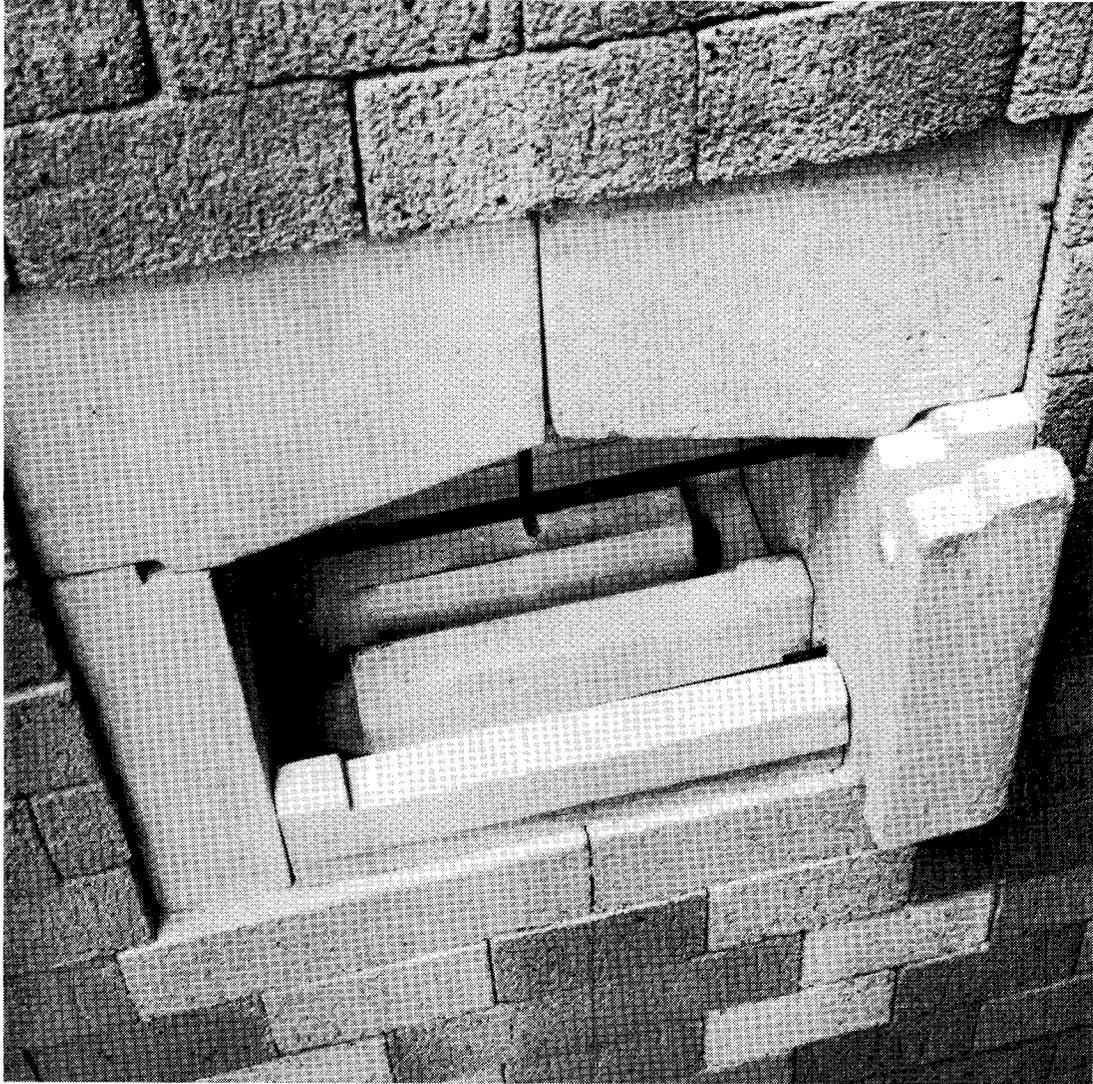


Figure 15

Four continu industriel de frittage: briquetage de la zone de plein feu et résistance chauffante

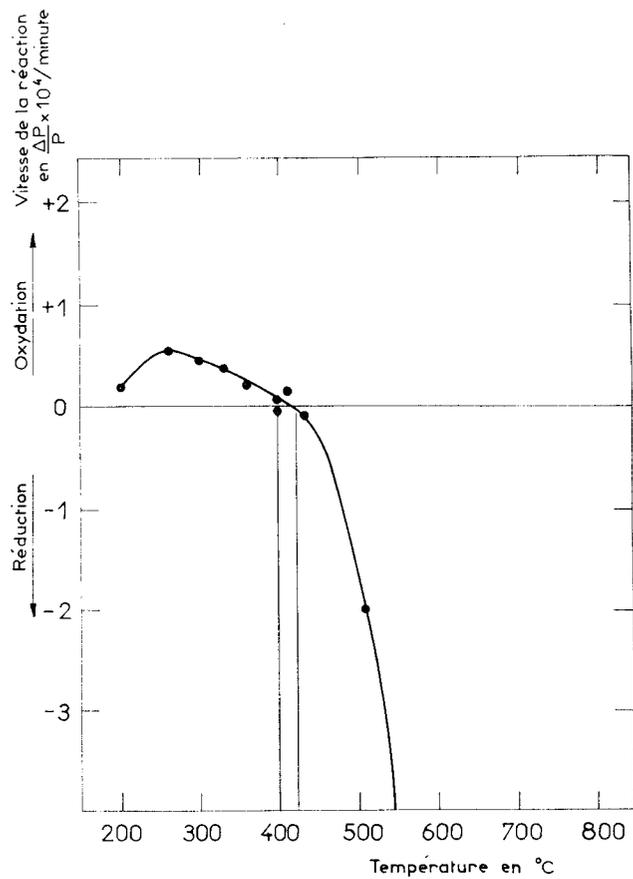


Figure 16
Variation de poids d' UO_{2+x} en atmosphère d'hydrogène contenant 0,5 % d'oxygène

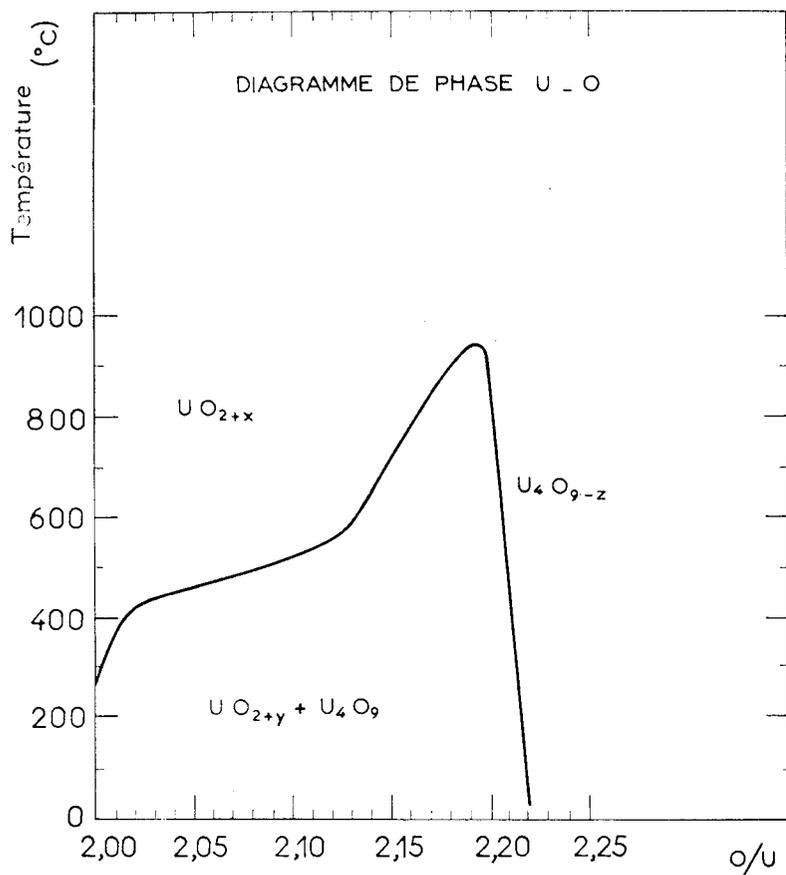


Figure 17
Diagramme de phase U-O



Figure 18

Précipitation d' U_3O_8 dans un grain d' UO_2

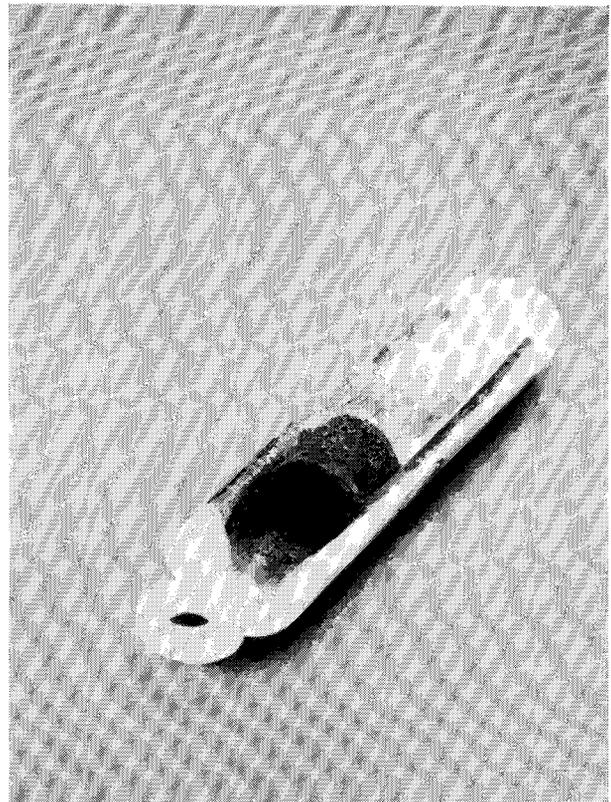


Figure 20

Destruction par oxydation d'une pastille d' UO_2 refroidie dans un mélange hydrogène + 0,5 % d'oxygène

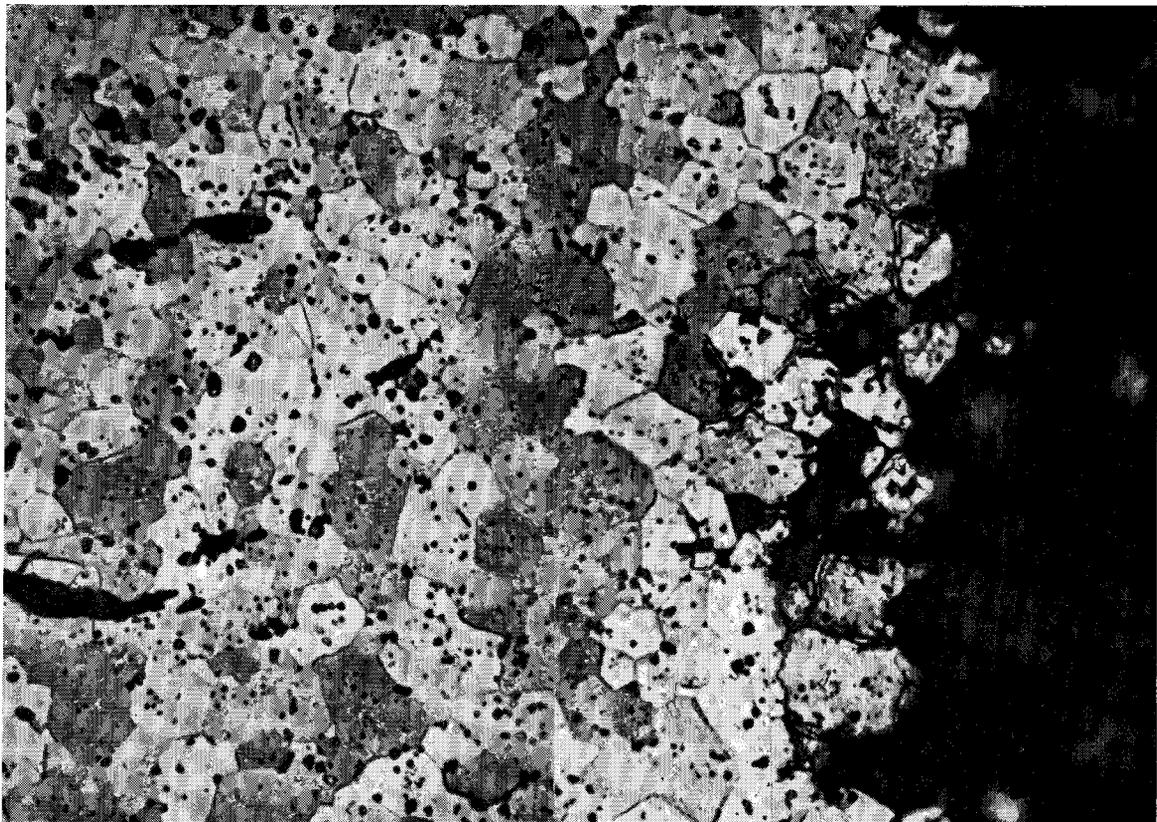


Figure 21

Aspect micrographique de la pénétration de l'oxydation de l' UO_2 fritté refroidi dans un mélange d'hydrogène + 0,5 % d'oxygène

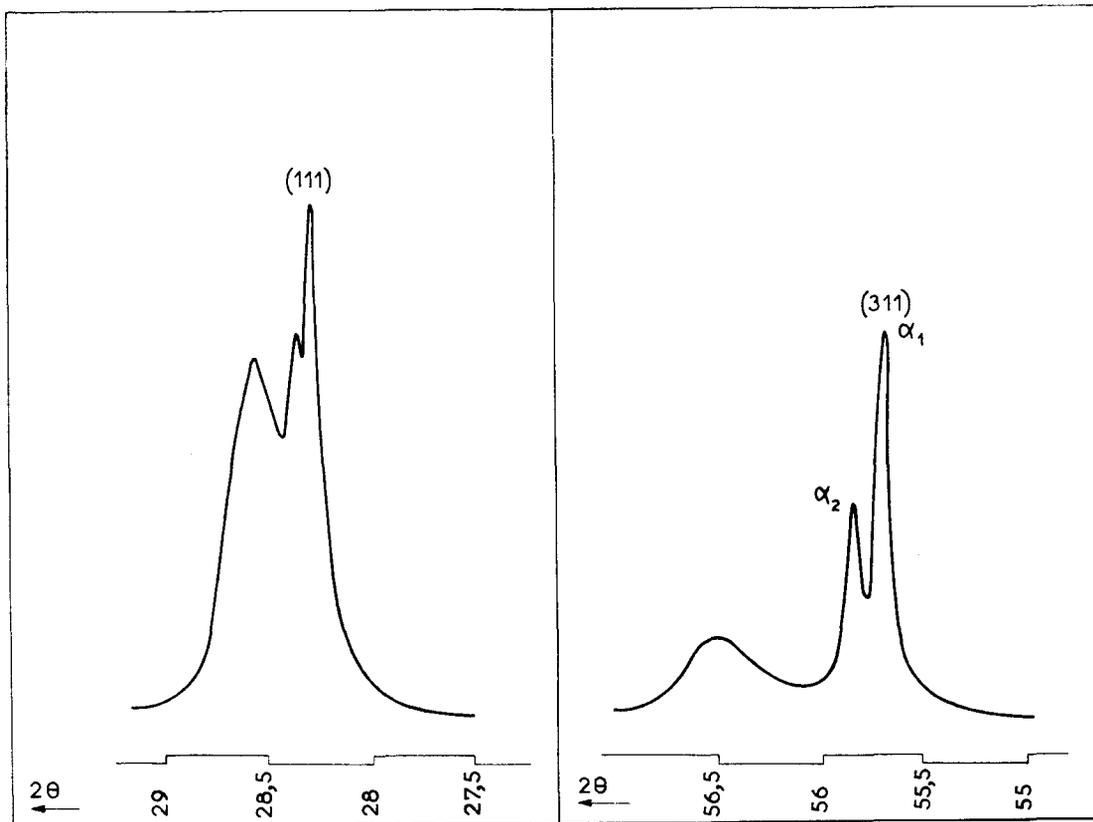


Figure 19

Dédoulement des raies (111) et (311) dû à une faible oxydation superficielle

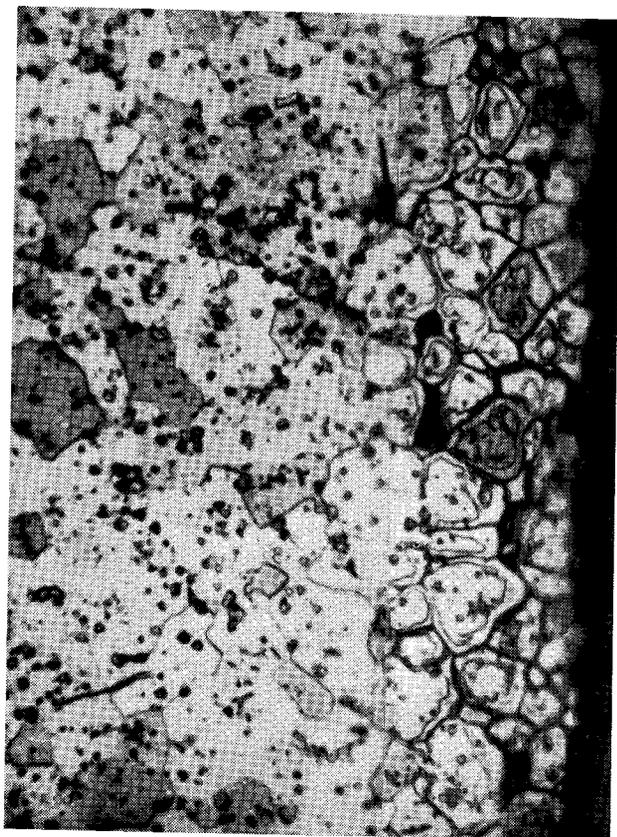


Figure 22

Aspect micrographique de l'oxydation d' UO_2 fritté refroidi dans un mélange hydrogène de + 0,1 % d'oxygène

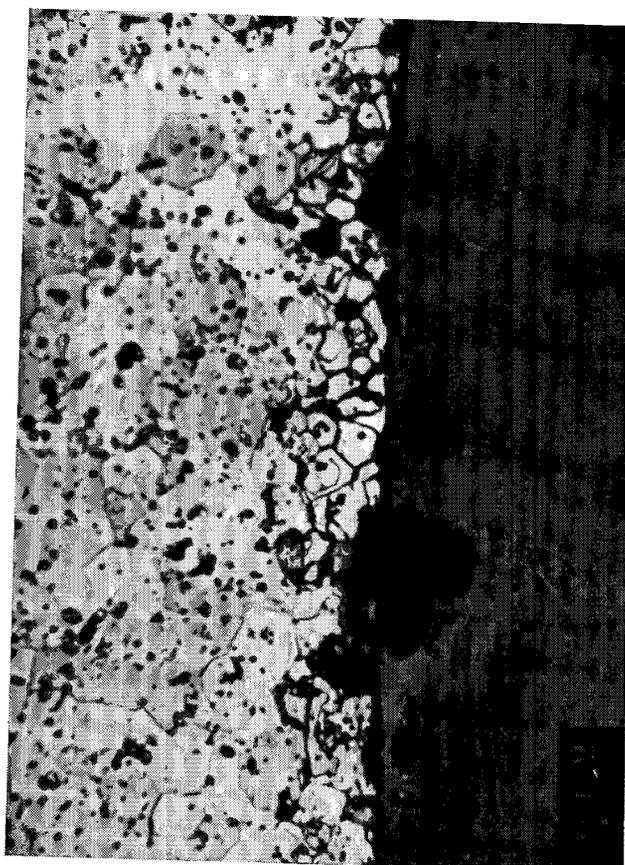


Figure 23

Aspect micrographique de l'oxydation d'une pastille d' UO_2 fritté refroidie dans un mélange hydrogène + 0,1 % d'oxygène

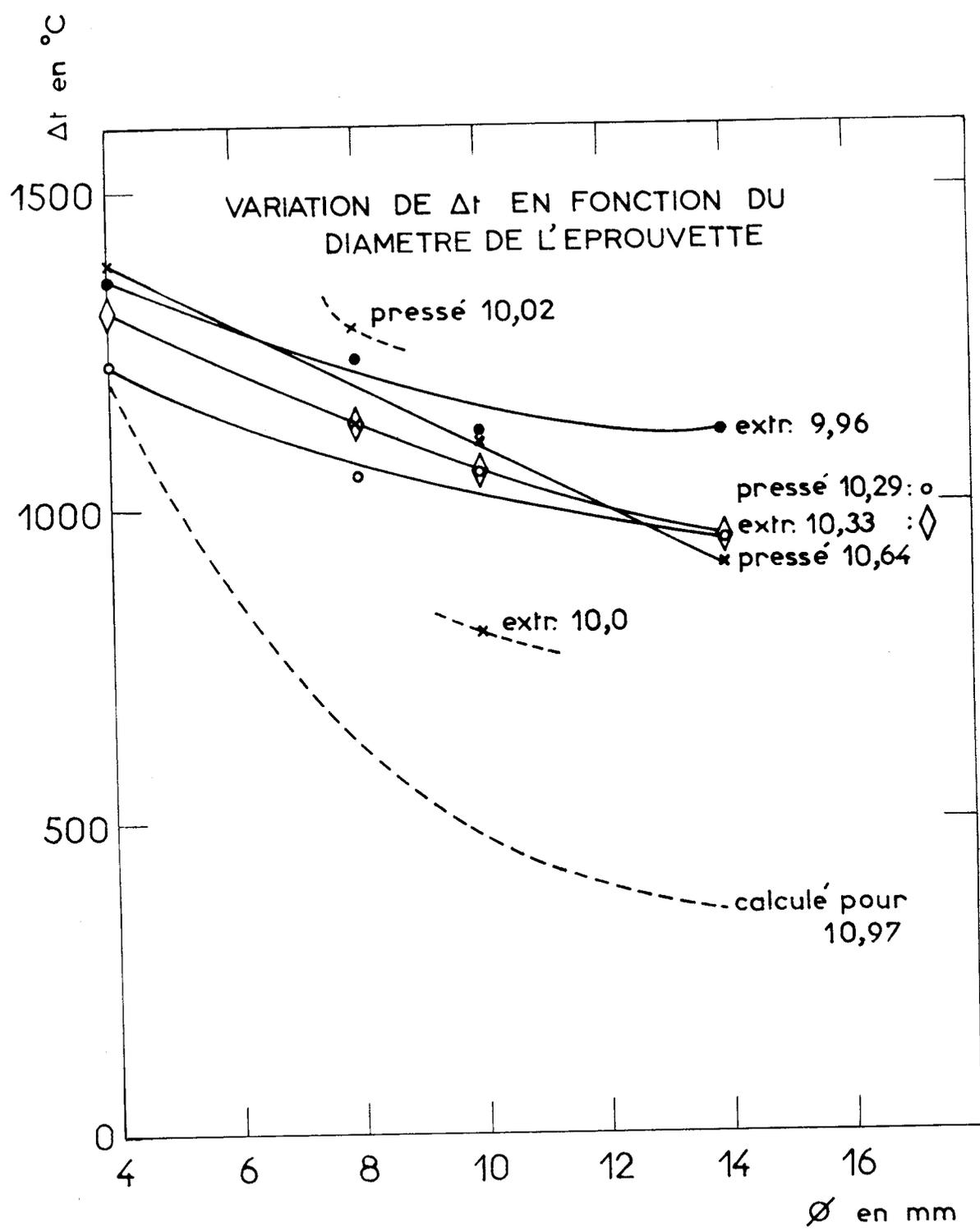


Figure 24

Résistance de l'UO₂ aux chocs thermiques: variation de ΔT en fonction du diamètre de l'éprouvette

SCHEMA GENERAL DE L'INSTALLATION

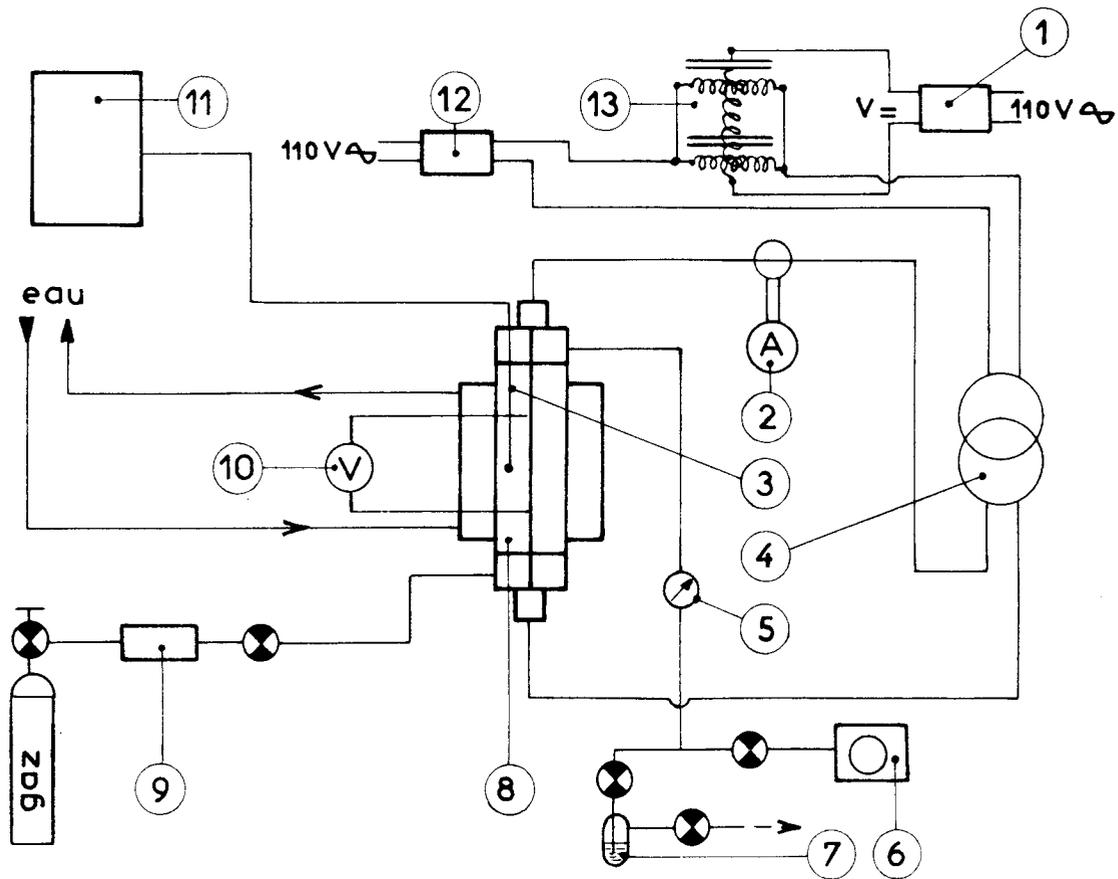


Figure 25

Schéma général de l'appareil de mesure de conductibilité thermique de PUO₂ fritté

- 1 - Alimentation continue stabilisée
- 2 - Transformateur d'intensité et ampèremètre
- 3 - Thermocouple
- 4 - Transformateur de puissance
- 5 - Manomètre
- 6 - Pompe
- 7 - Compte-bulles
- 8 - Cellule de mesure
- 9 - Purificateur de gaz
- 10 - Voltmètre
- 11 - Enregistreurs MECI à tracé continu
- 12 - Stabilisation de secteur
- 13 - Inductance à saturation variable

CELLULE DE MESURE
DE CONDUCTIBILITE THERMIQUE

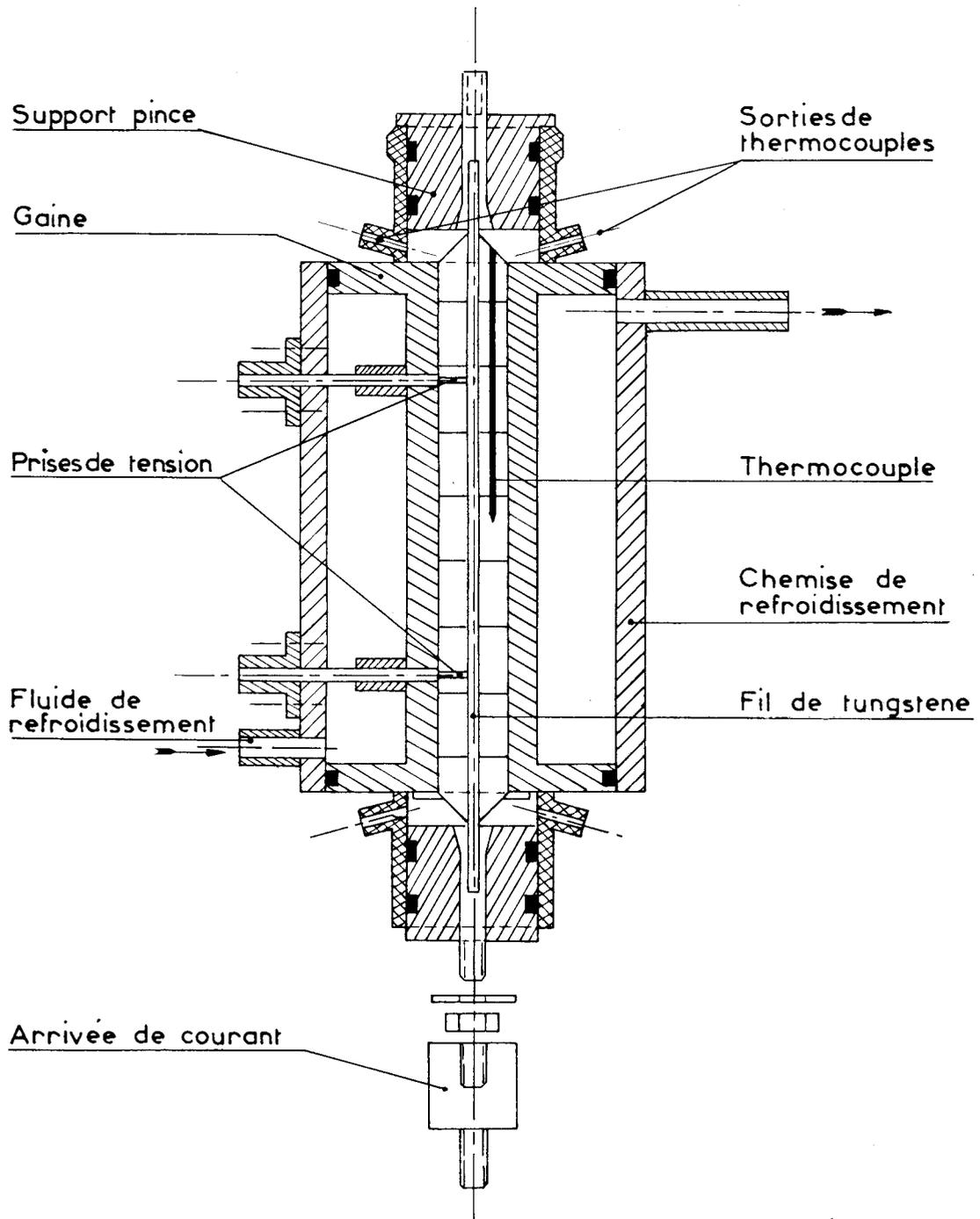


Figure 26

Cellule de mesure de conductibilité thermique

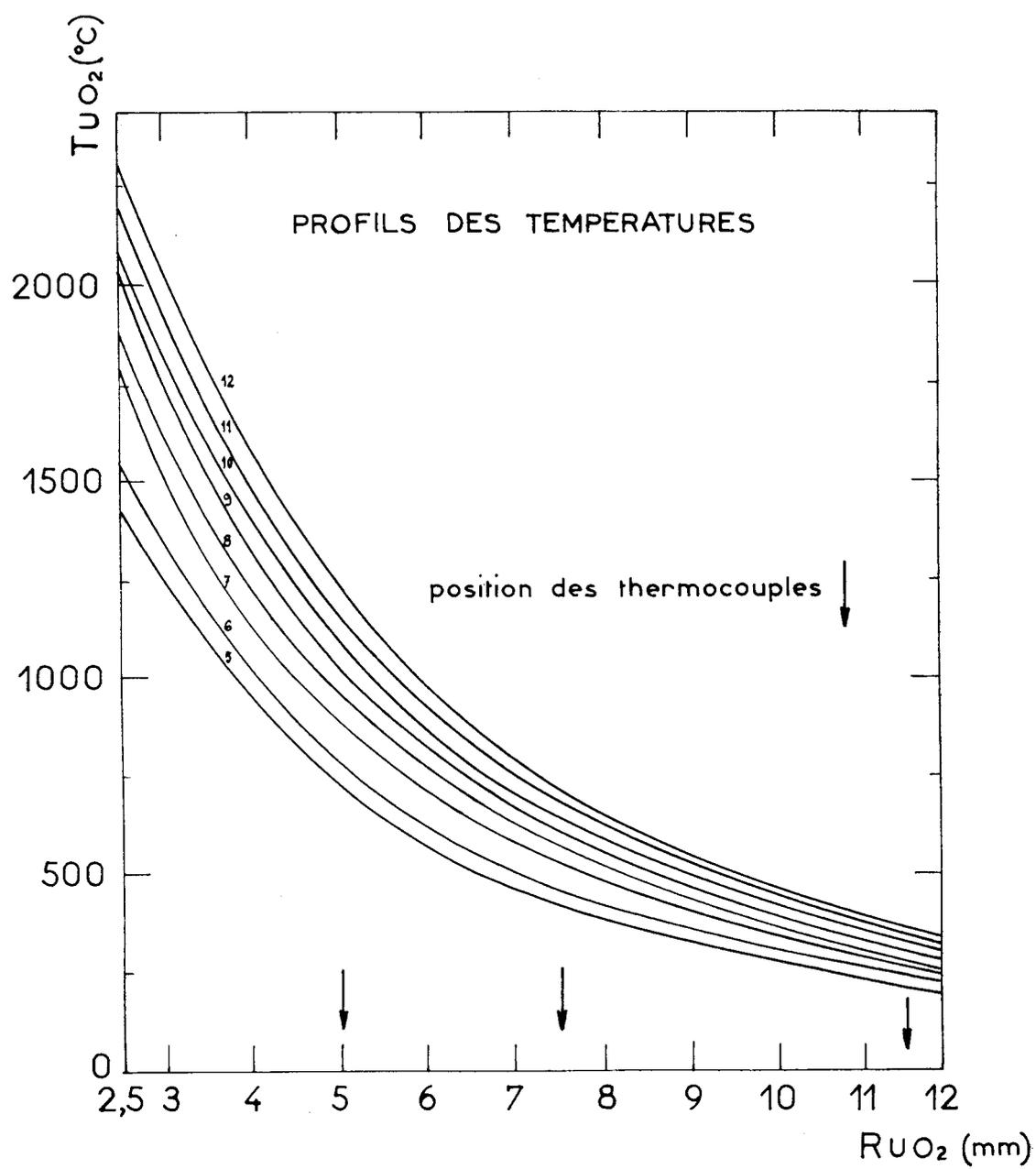


Figure 27

Mesure de conductibilité thermique: profil des températures dans l' UO_2

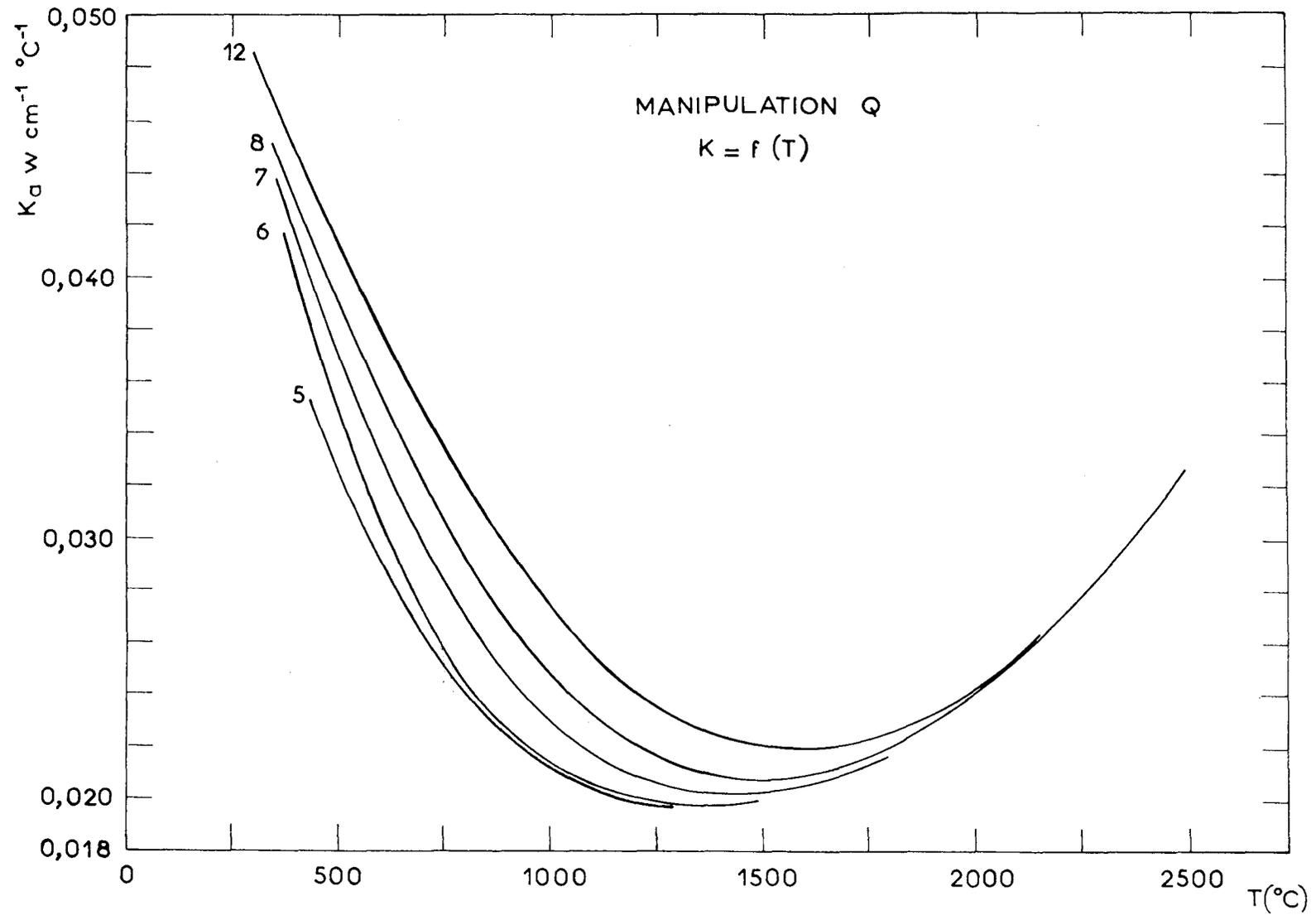


Figure 28

Variation de la conductibilité thermique apparente en fonction de la température à puissance thermique croissante

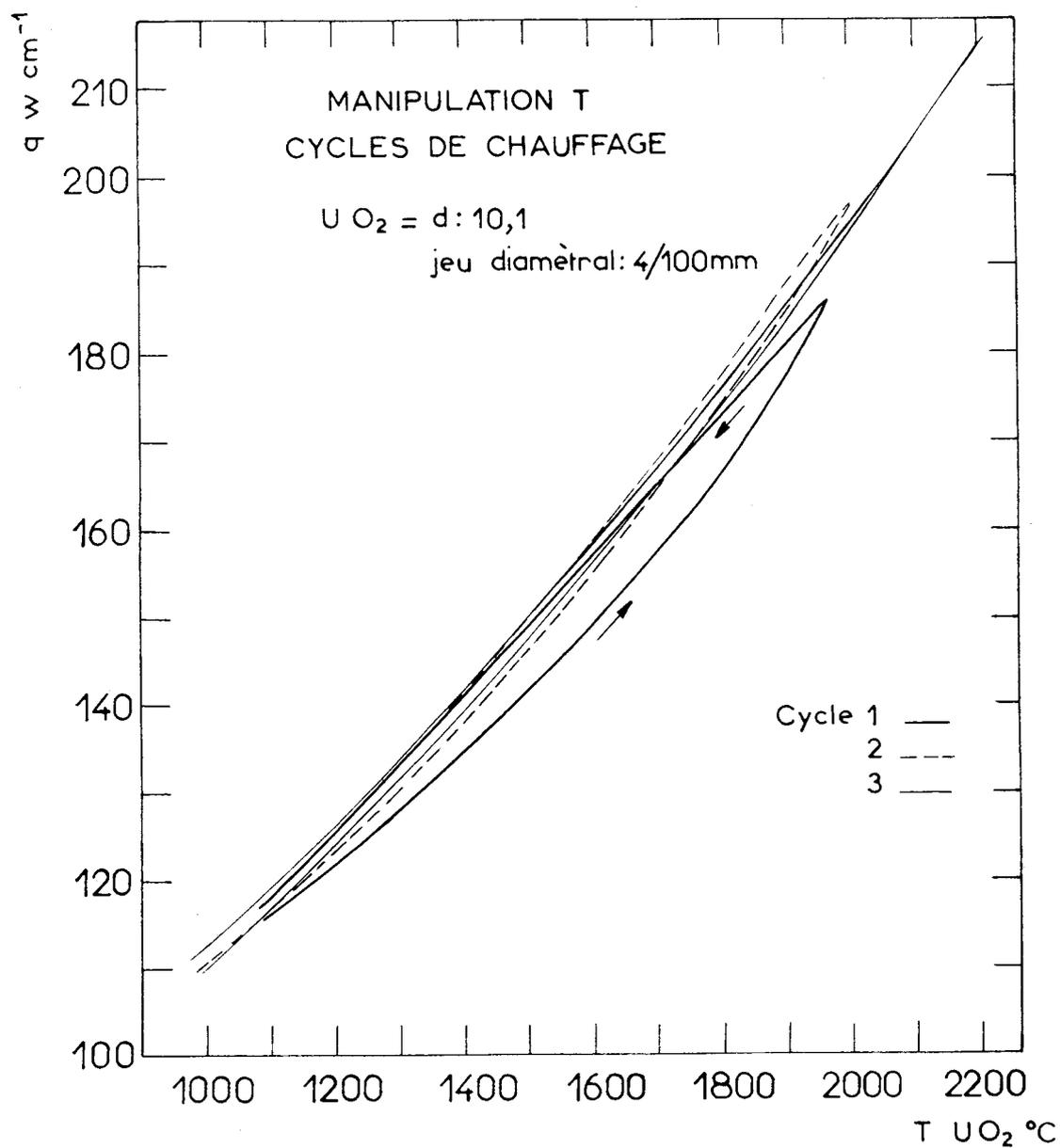


Figure 29

Mesure de conductibilité thermique: variation de la puissance thermique injectée par unité de longueur en fonction de la température de la paroi interne

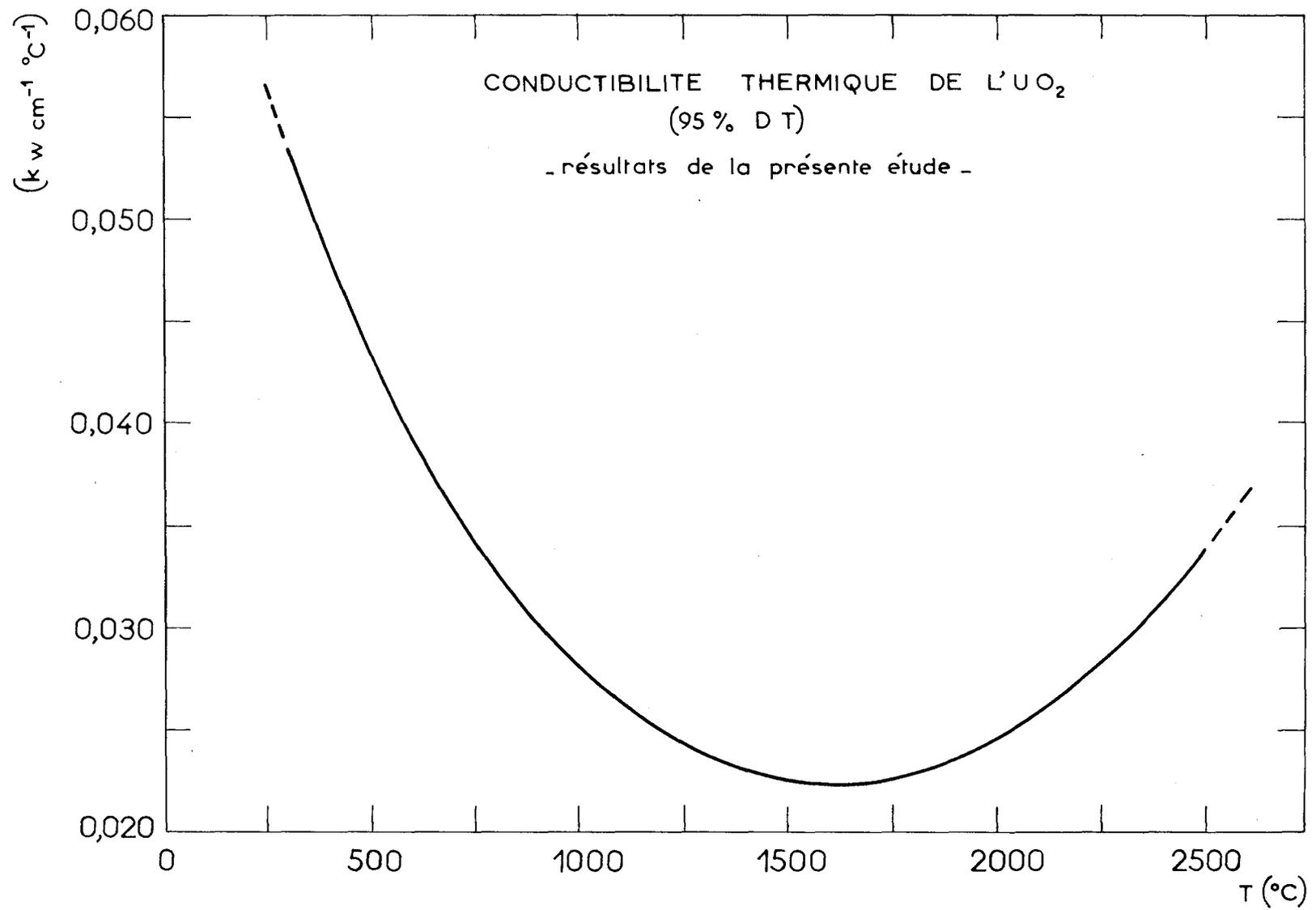


Figure 30

Conductibilité thermique de l'UO₂ (95 % de la densité théorique), résultat de la présente étude

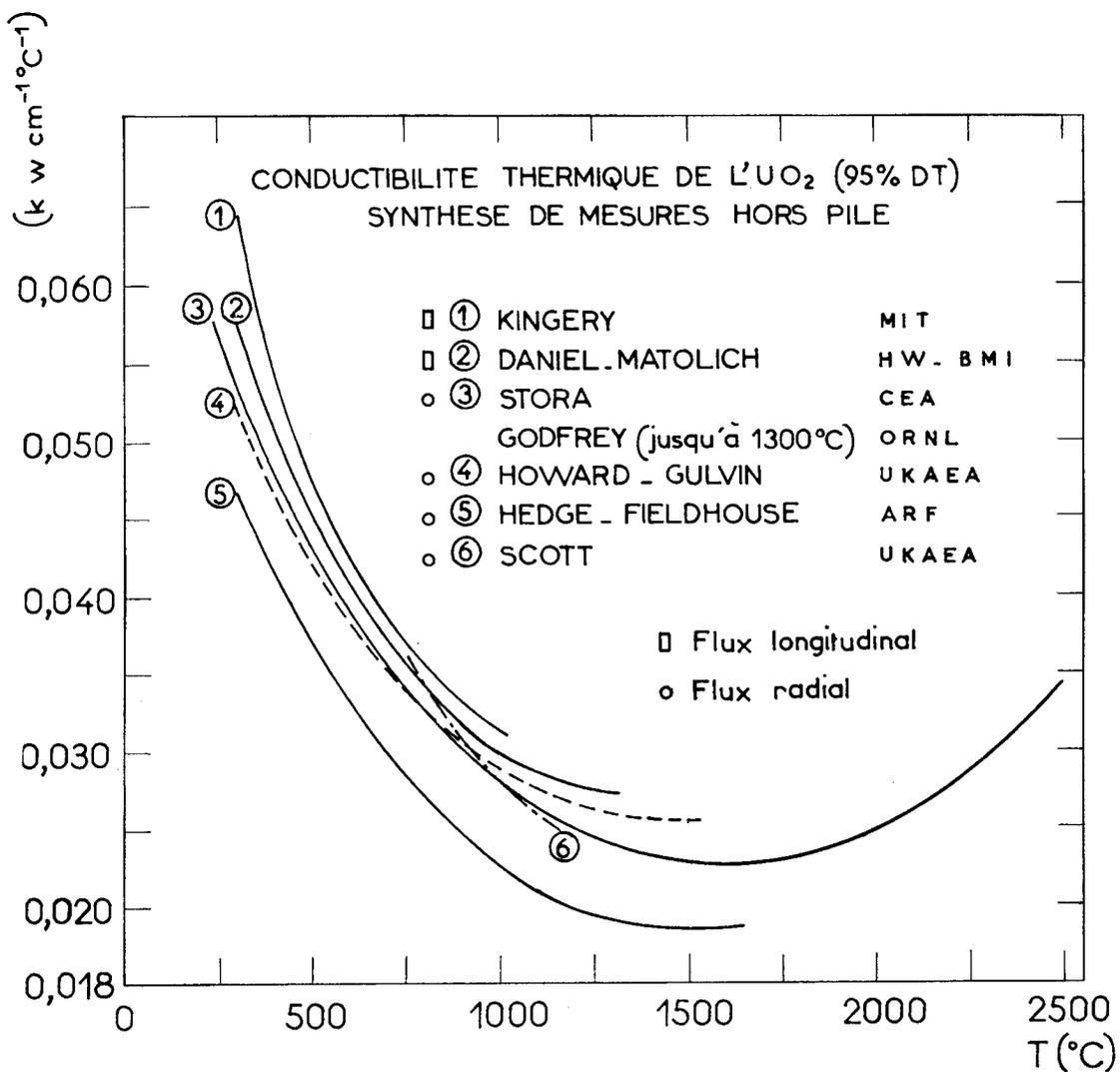


Figure 31

Conductibilité thermique de l'UO₂ (95% densité théorique), synthèse de mesures hors pile (température de frittage 1650° C)

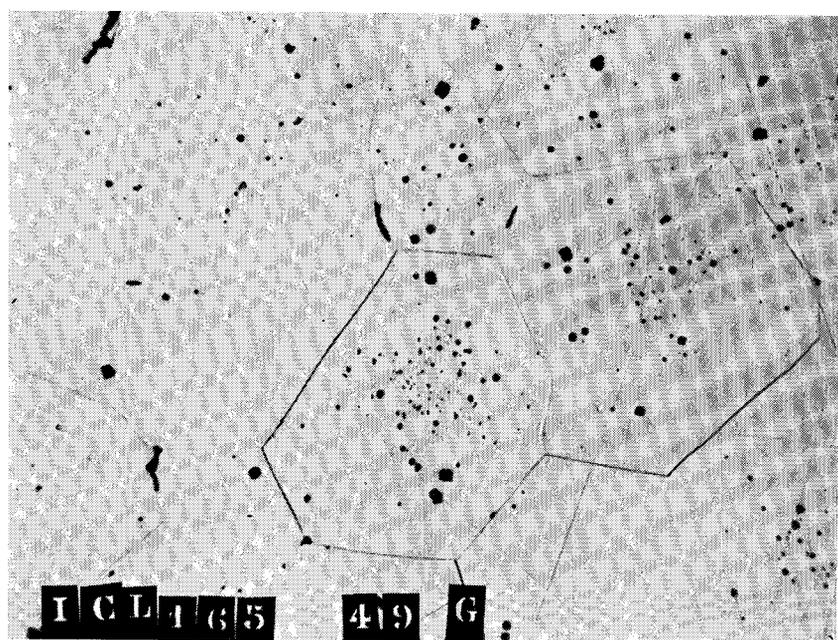
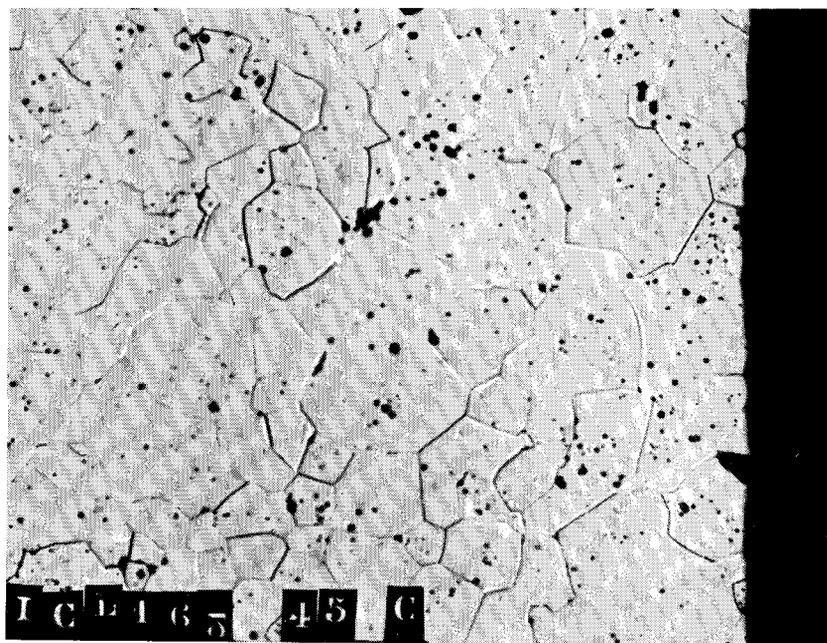
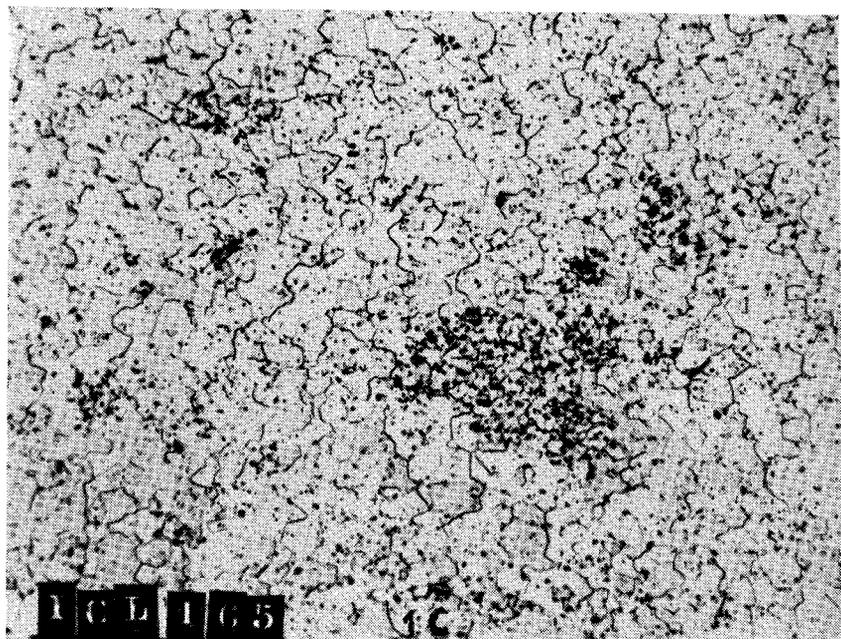


Figure 32
Grossissement de grains à 1600 et 1800° C
d'UO₂ fritté industriel

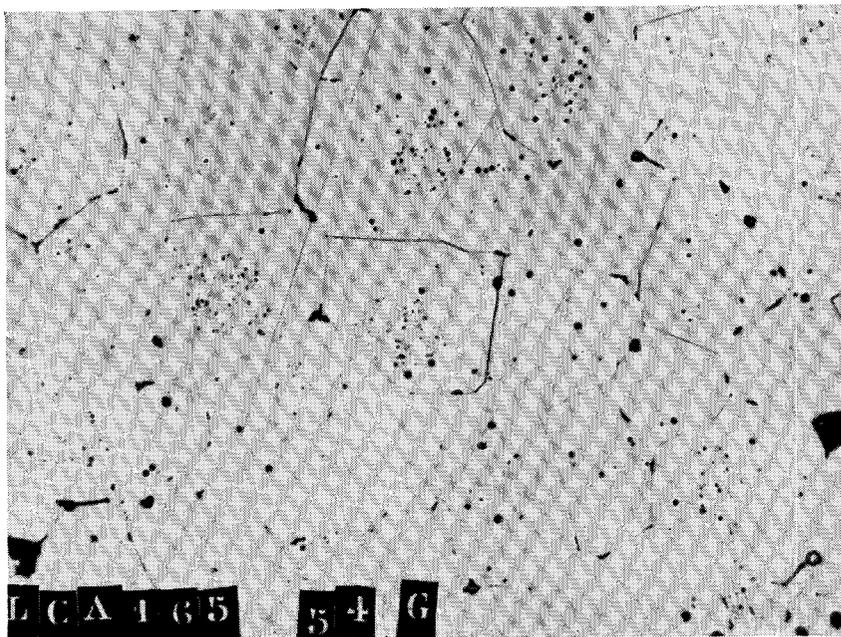
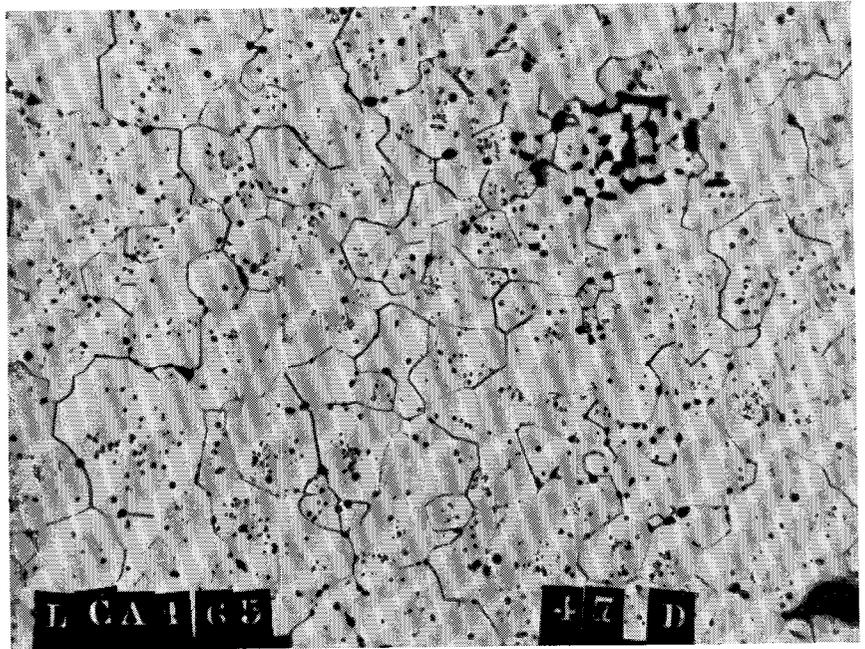
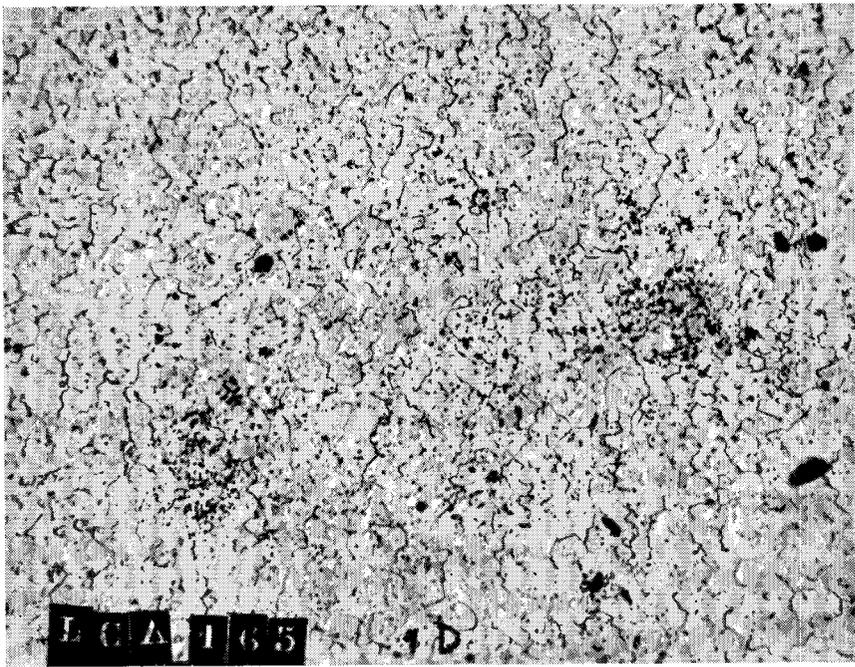


Figure 33
Grossissement de grains à 1600 et 1800° C d'UO₂ de grande surface spécifique fritté suivant un cycle accéléré à 1650° C.

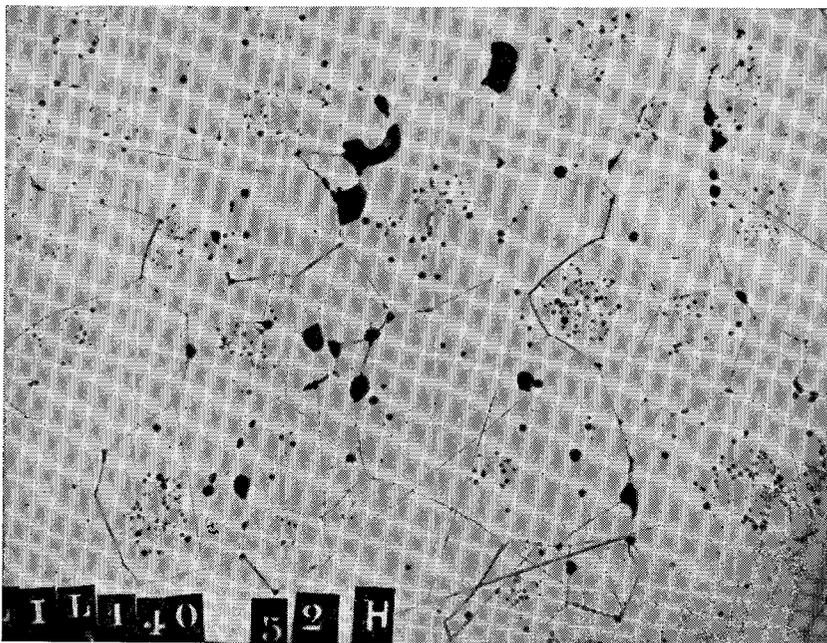
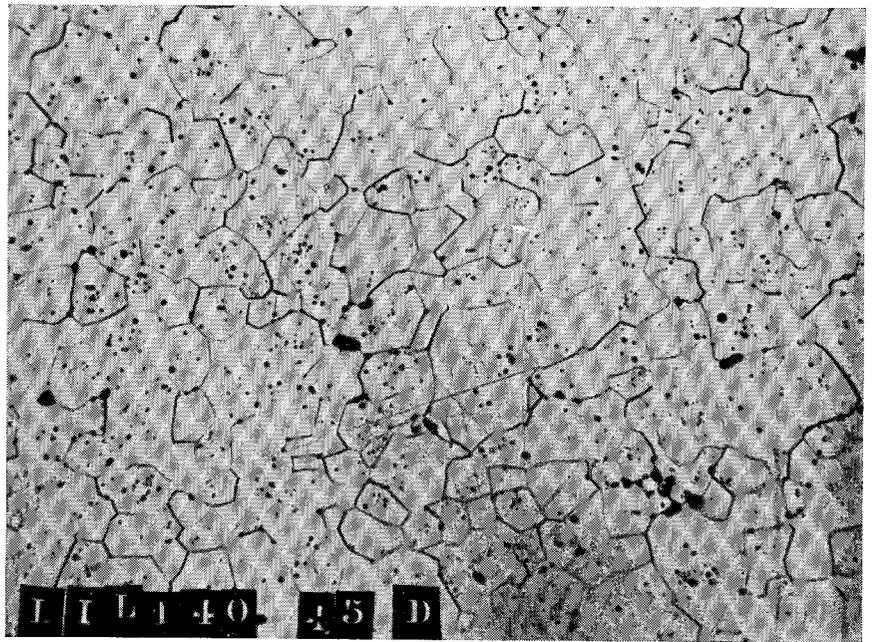
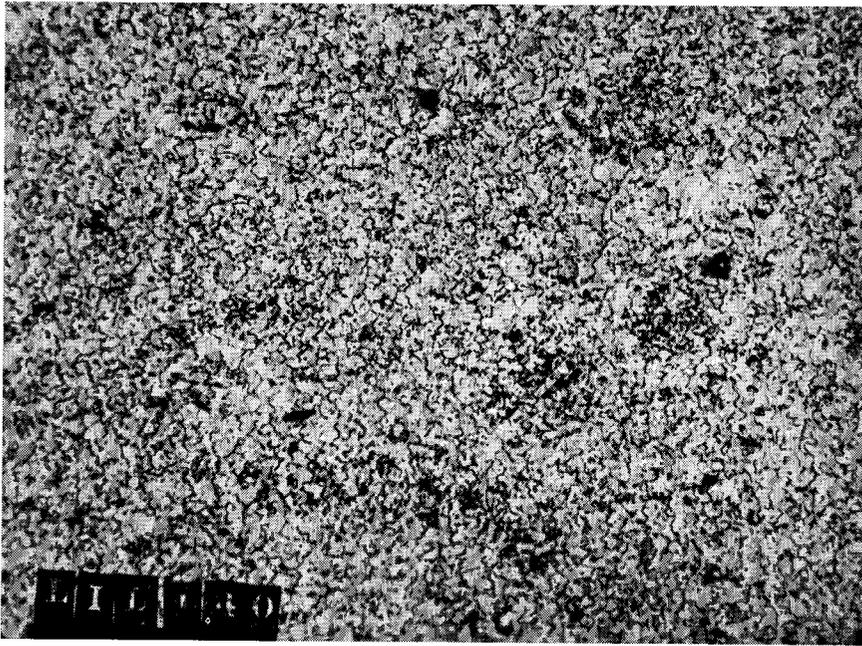


Figure 34
Grossissement de grains à 1600 et 1800° C d'UO₂ de grande surface spécifique fritté suivant un cycle lent à 1400° C.

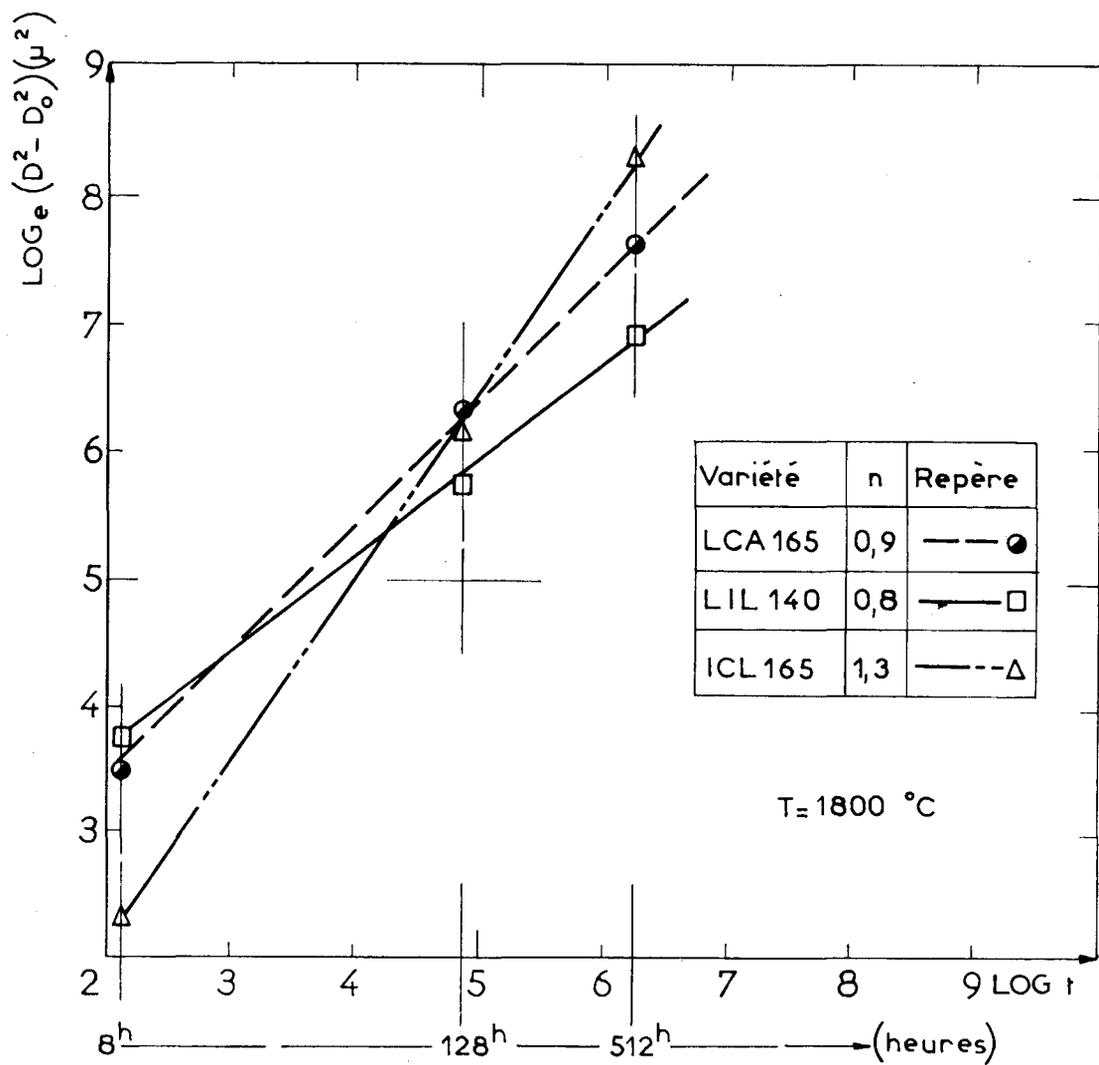


Figure 35

Cinétiques de grossissement de grains de 3 variétés d'UO₂ fritté à 1800° C

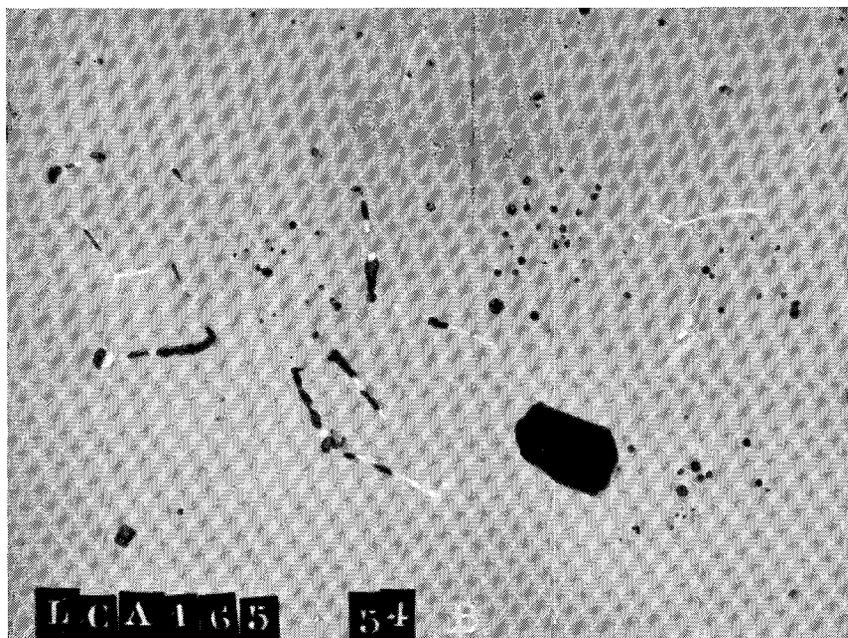


Figure 36

Inclusions d'uranium visible dans PUO₂ fritté après traitement de 512 heures à 1800° C sous argon en présence de tantale

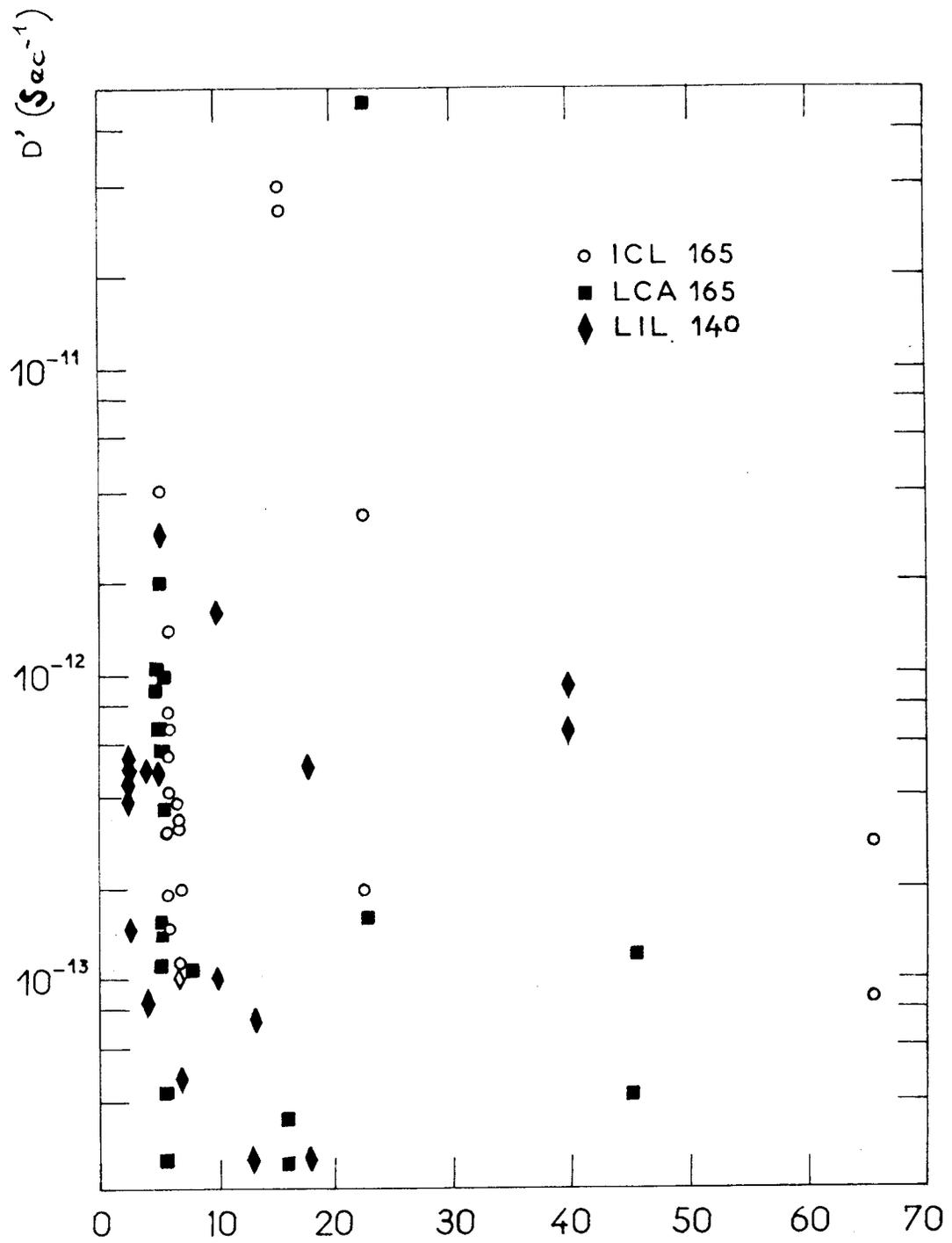


Figure 37

Coefficient apparent de diffusion du ^{133}Xe à 1400°C
 en fonction de la dimension moyenne du grain

PROJET DE SCHEMA DE MONTAGE EN PILE EL3
D'UNE TRANCHE DU PROGRAMME SOUS CONTRAT

densité (g/cm ³)		température à cœur (°C)	qualité
10,2		1800	V ₁
10,4			
10,6			
10,2		2500	V ₂
10,4			
10,6			
10,2		2500	V ₁
10,4			
10,6			
10,2		1800	V ₂
10,4			
10,6			

Figure 38

*Projet initial d'enfournement dans EL3 de cartouches spéciales:
distribution des paramètres étudiés*

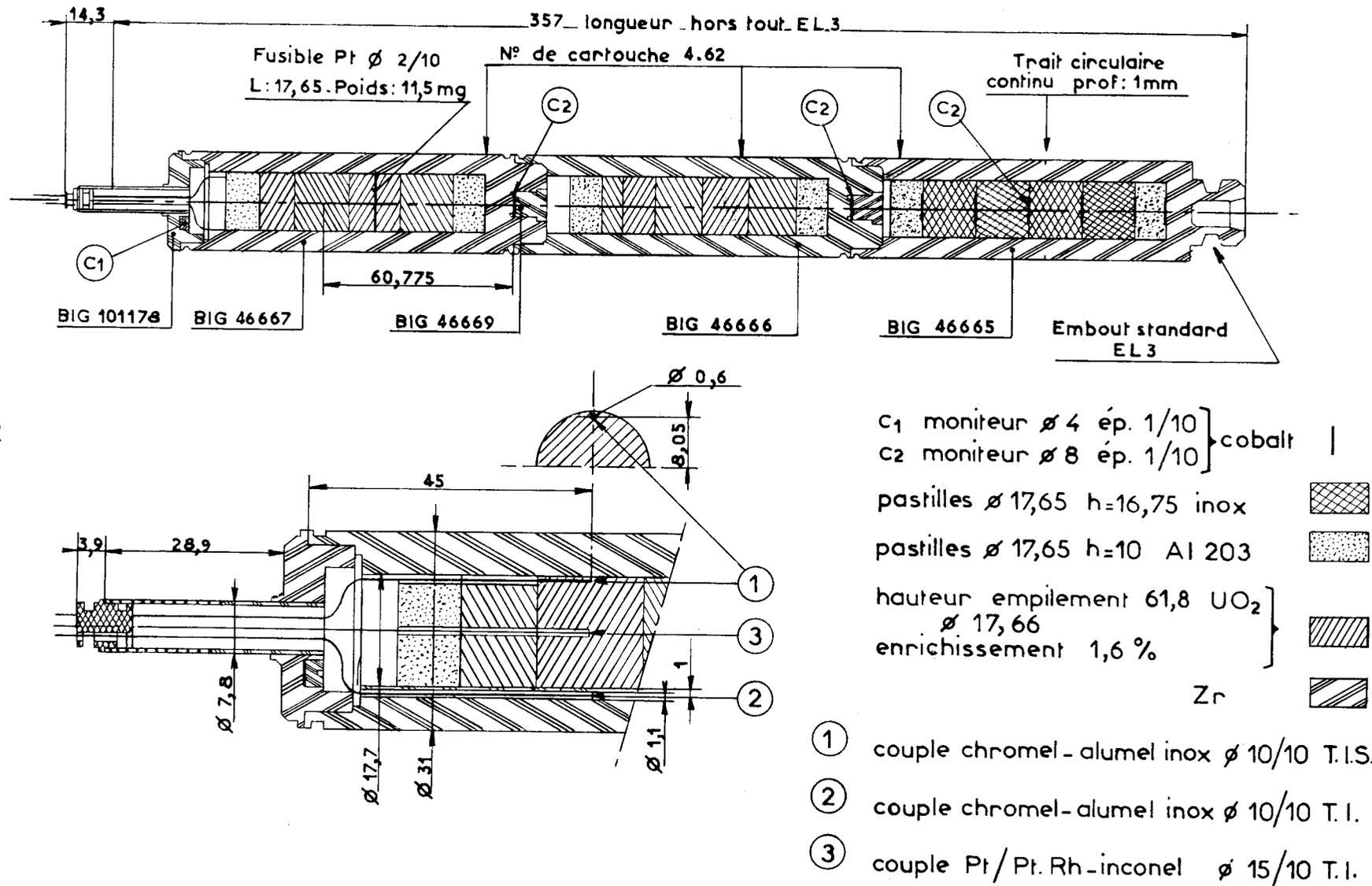
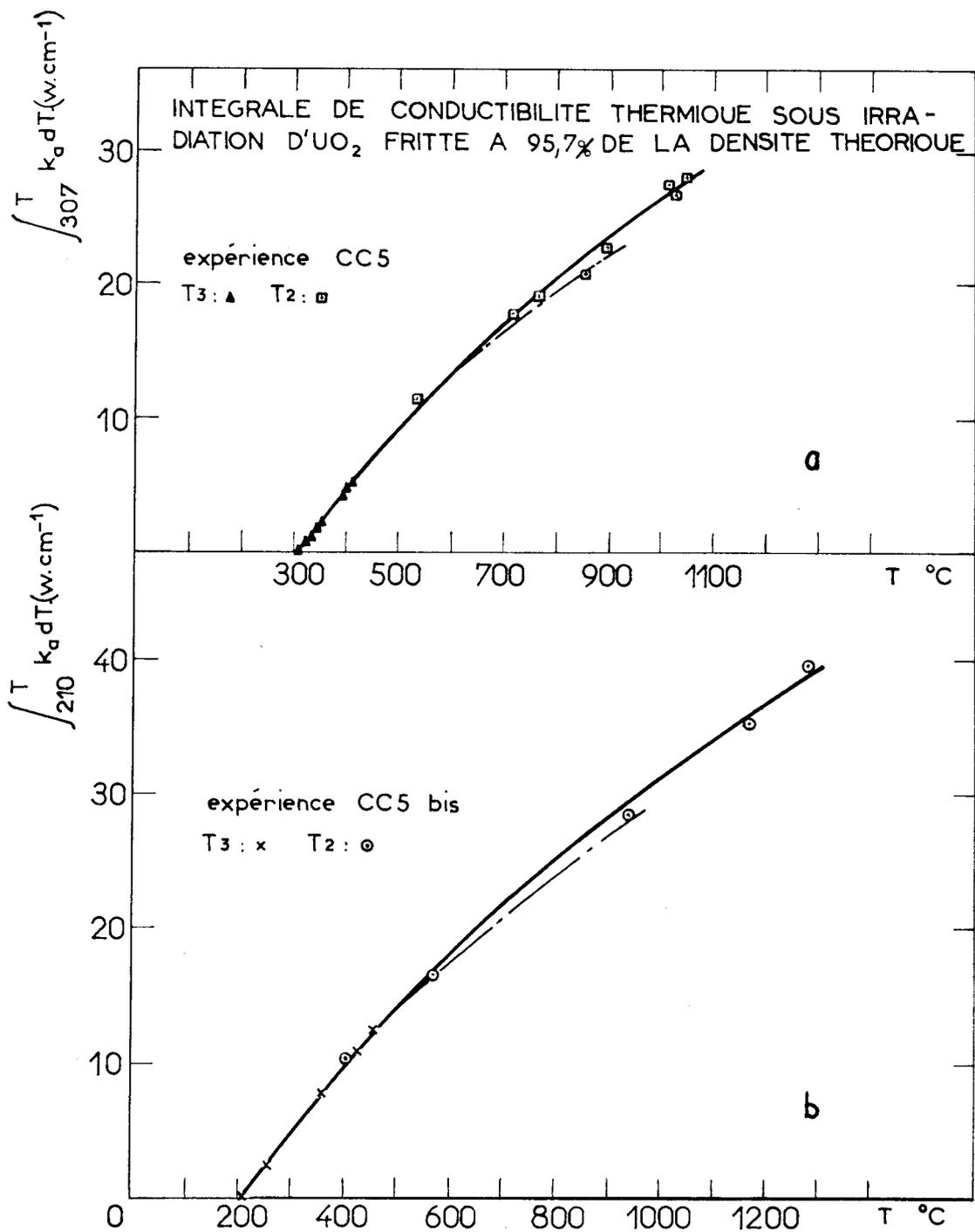


Figure 39

Schéma des cartouches spéciales CC-5 et CC-5 bis



Figures 40 a et b

Intégrale de conductibilité thermique sous irradiation d'UO₂ fritté à 95,7 % de la densité théorique dans la géométrie de la figure 39

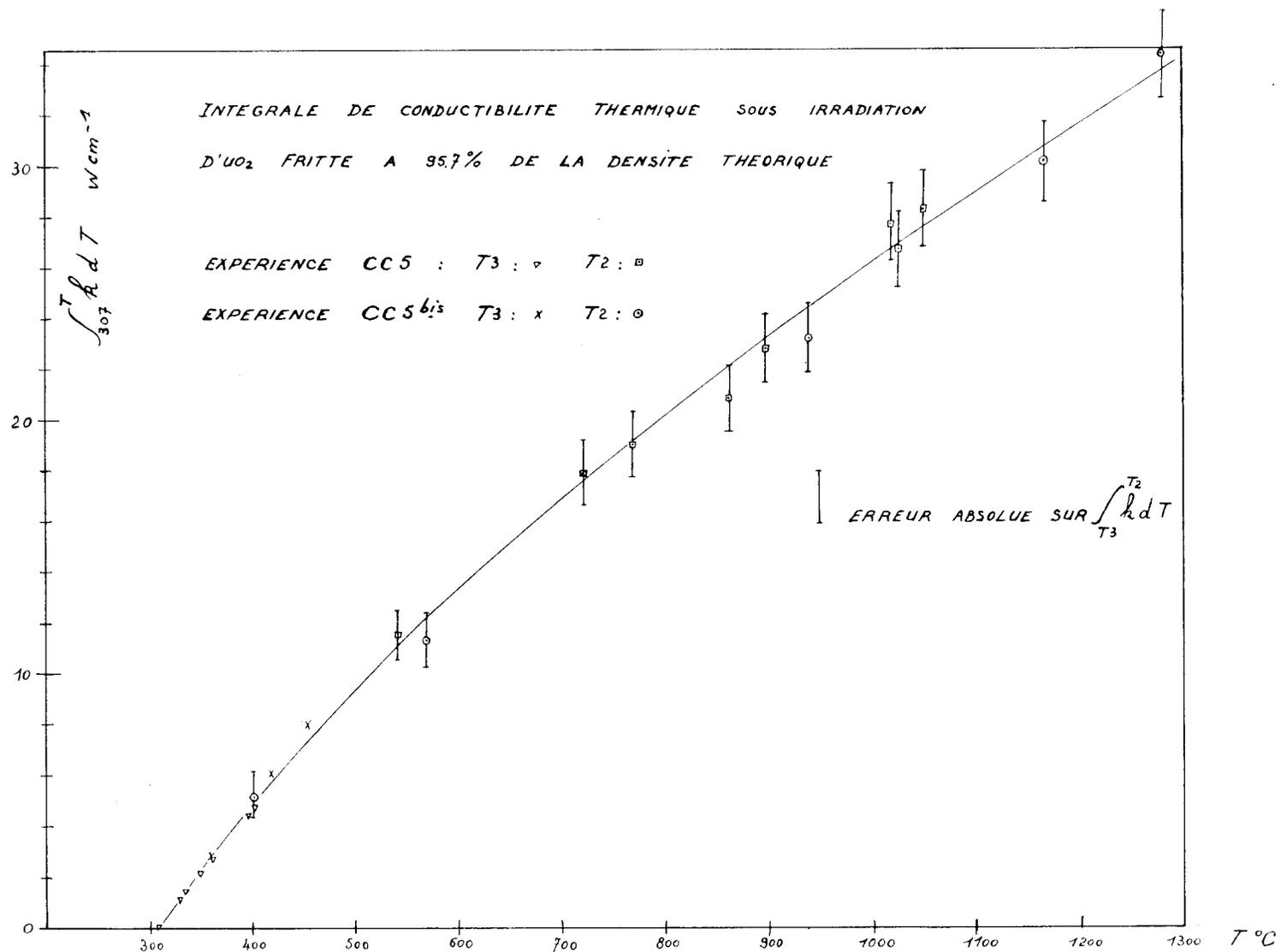


Figure 41

Intégrale de conductibilité thermique sous irradiation d'UO₂ fritté à 95,7% de la densité théorique

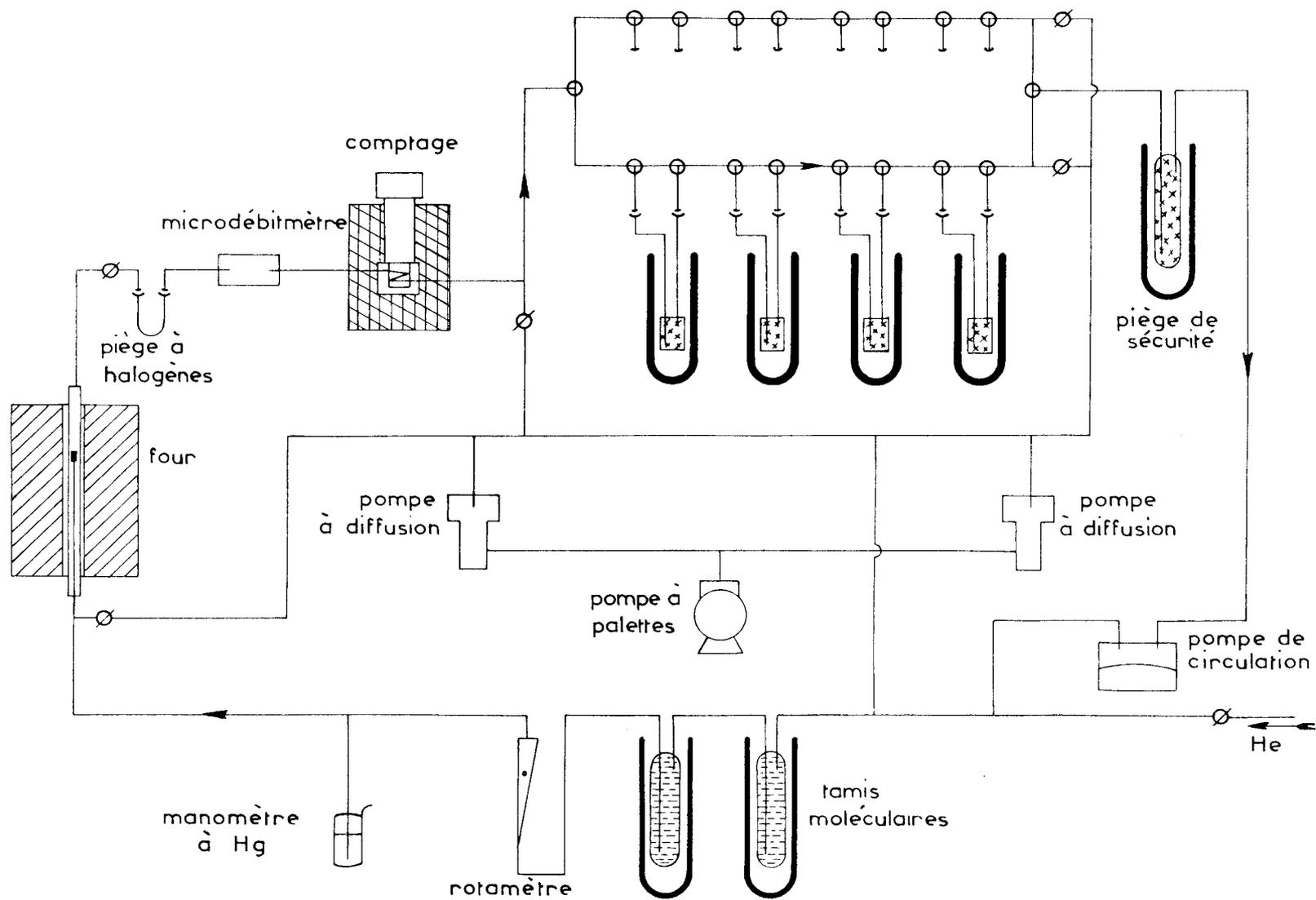


Figure 42

Schéma de la boucle sur table pour la mesure du coefficient de diffusion apparent du xénon après irradiation

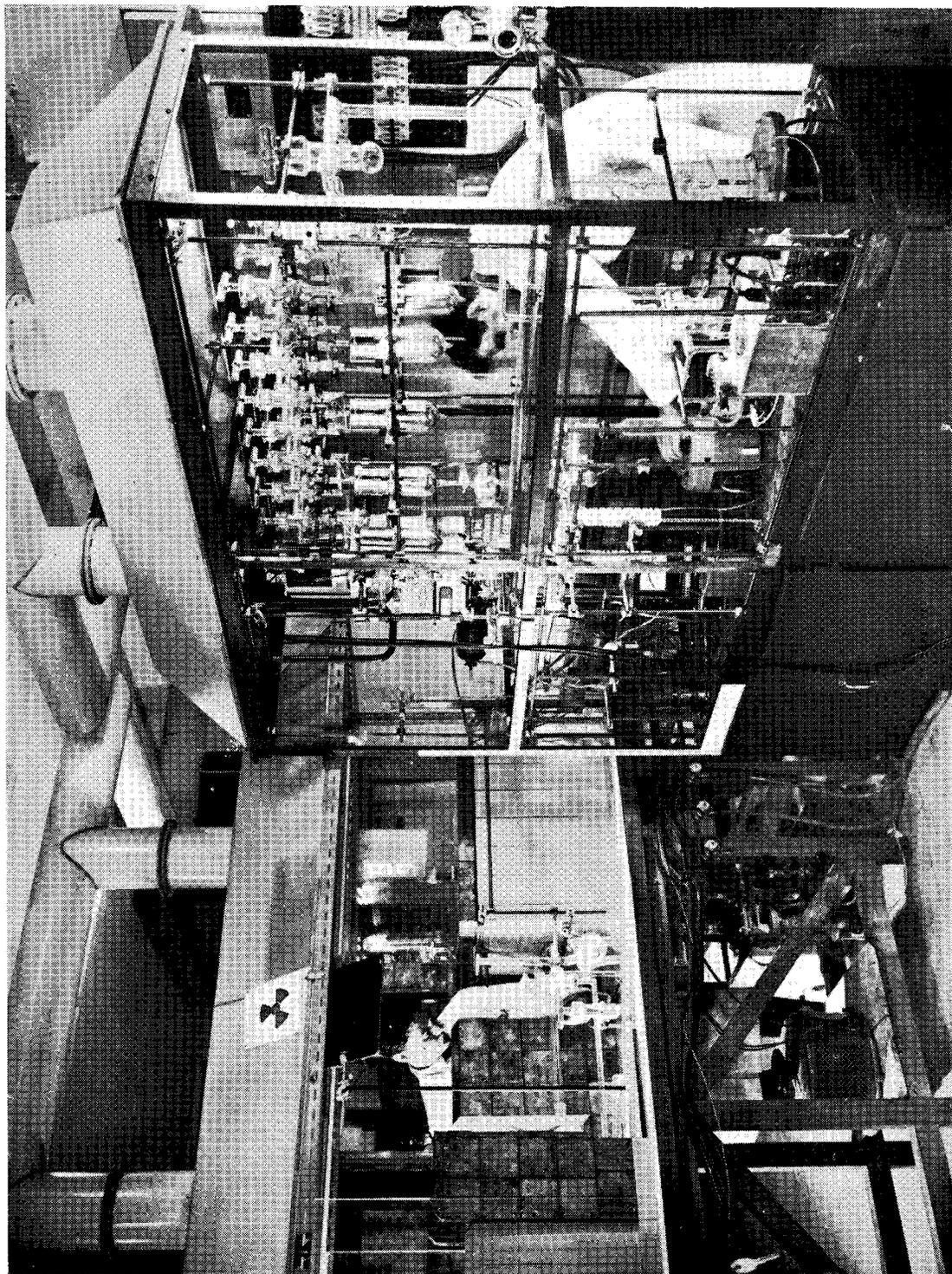


Figure 43
Boucle sur table

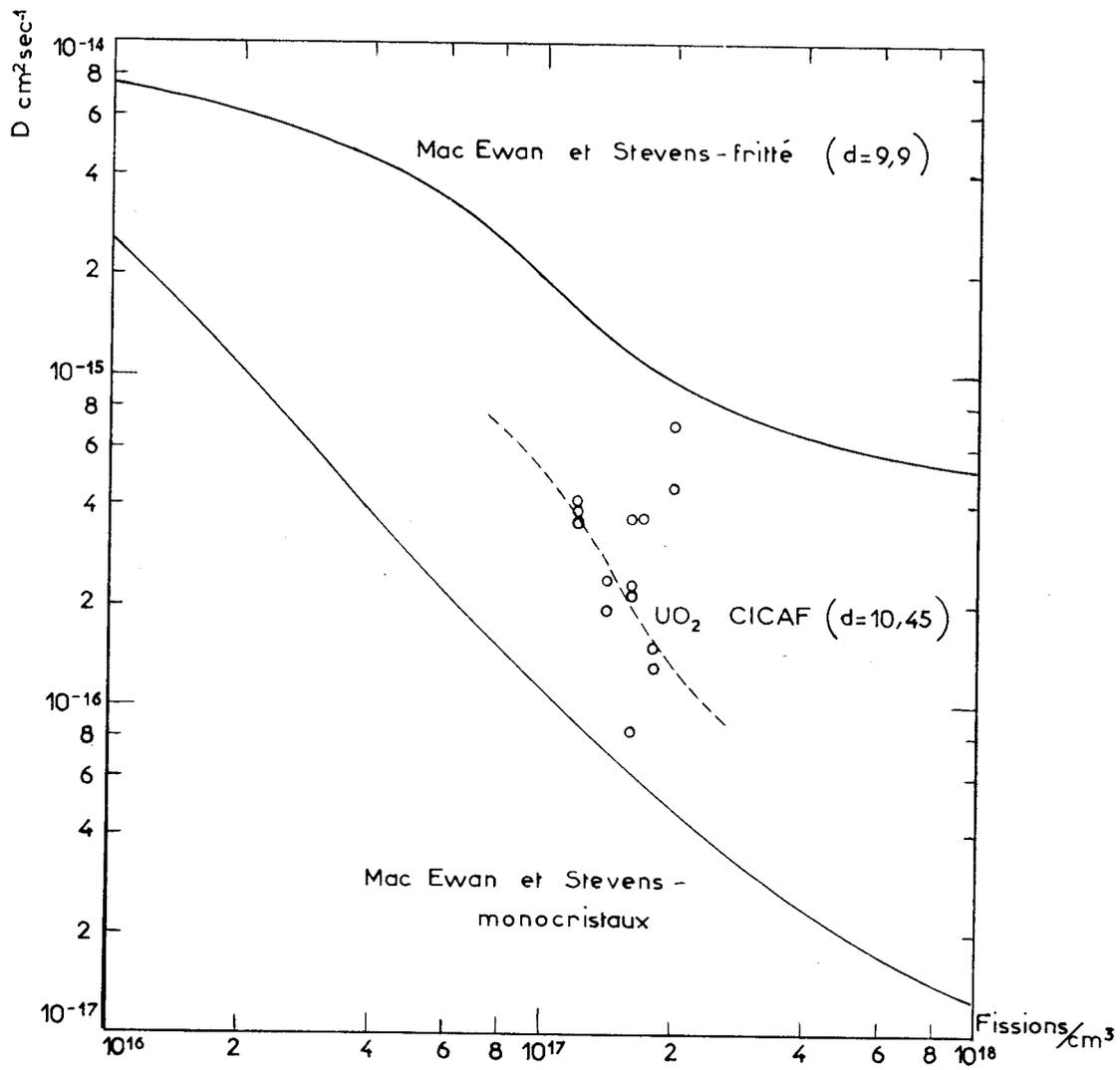


Figure 44

Représentation des points expérimentaux en fonction du taux d'irradiation

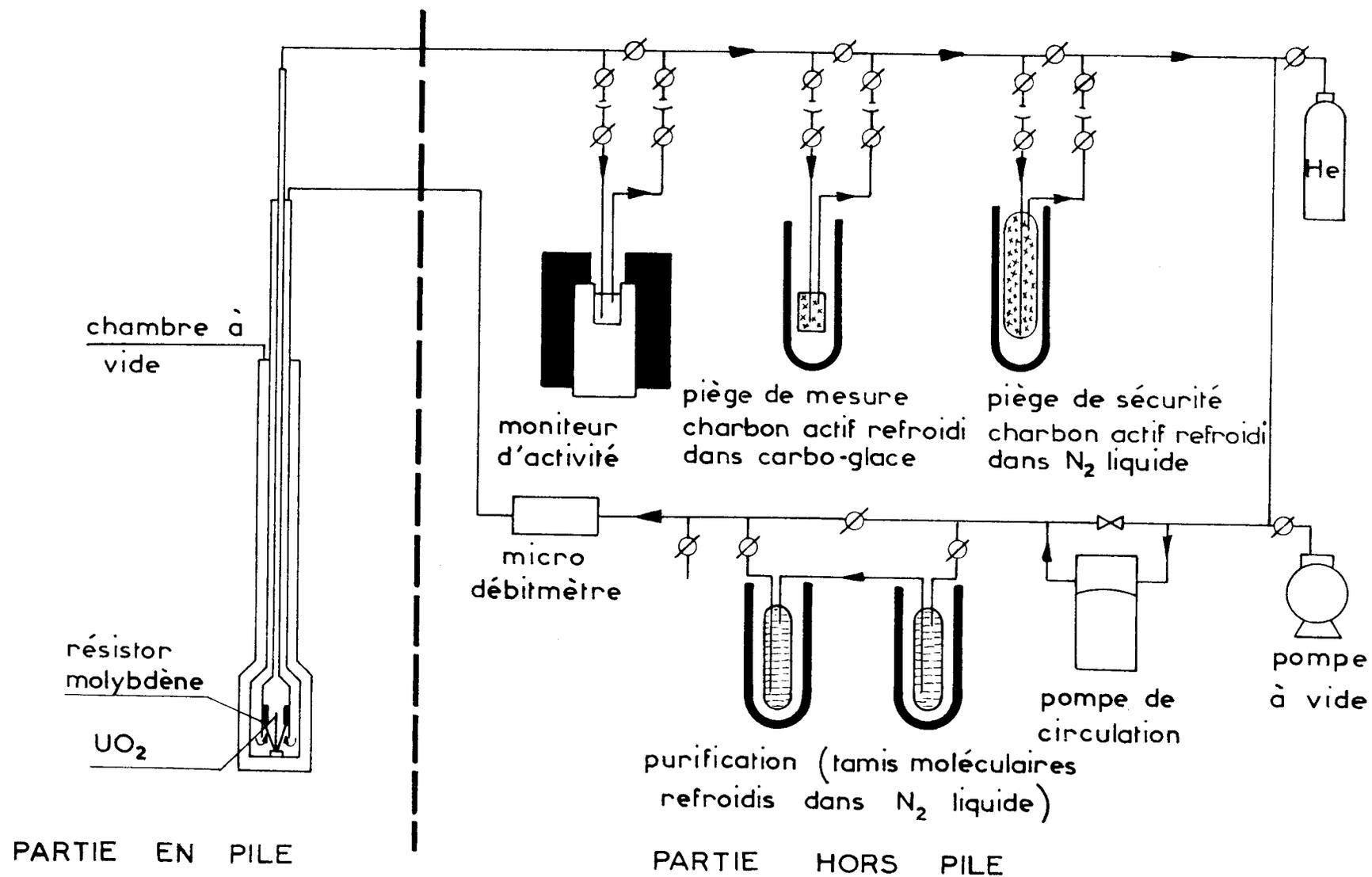


Figure 46

Schéma de la boucle Médicis pour la mesure des coefficients apparents de diffusion pendant l'irradiation

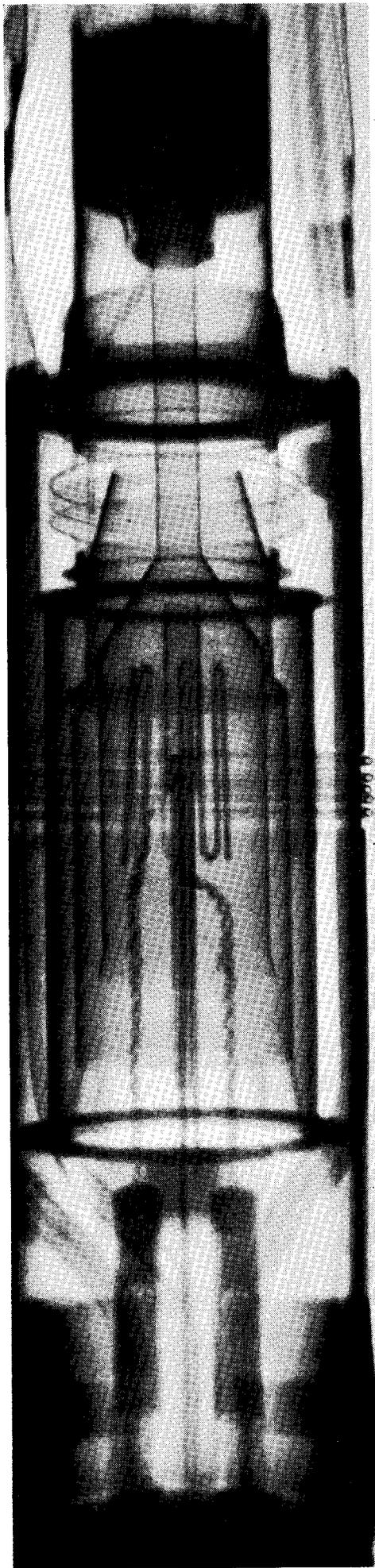


Figure 47

Boucle Médicis: gammagraphie de la capsule 1400° C

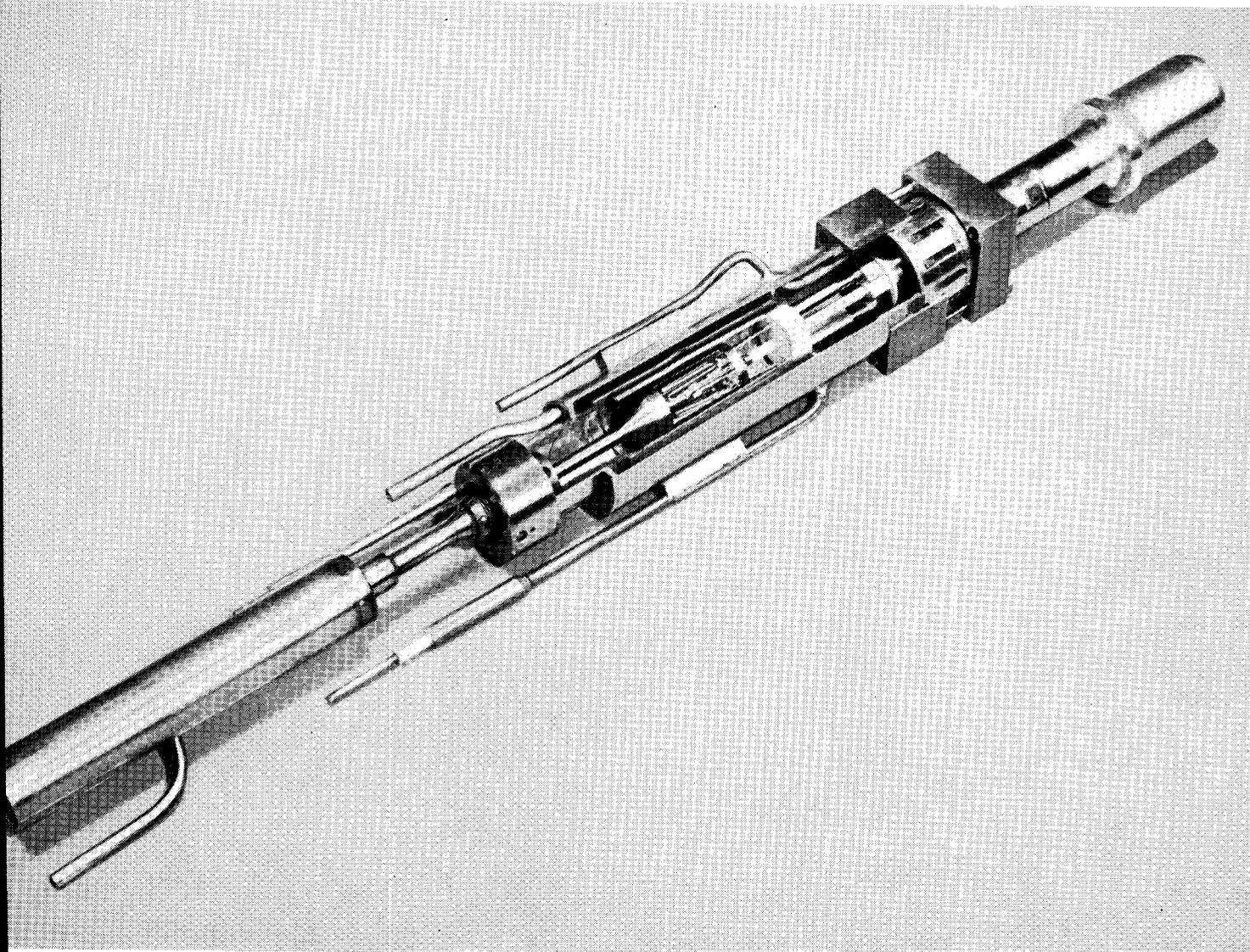


Figure 48

Boucle Médicis: vue éclatée du prototype de la capsule 1400° C

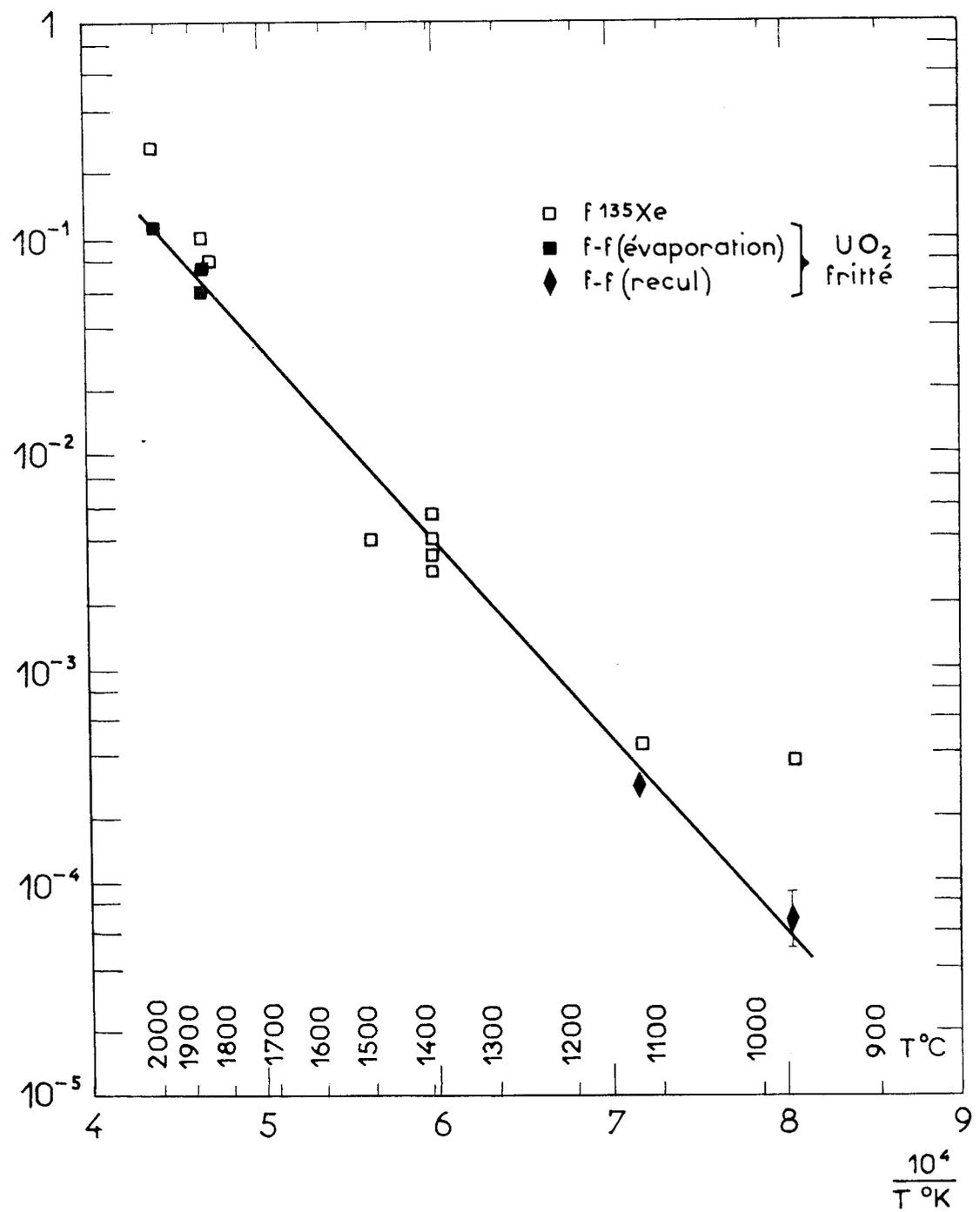
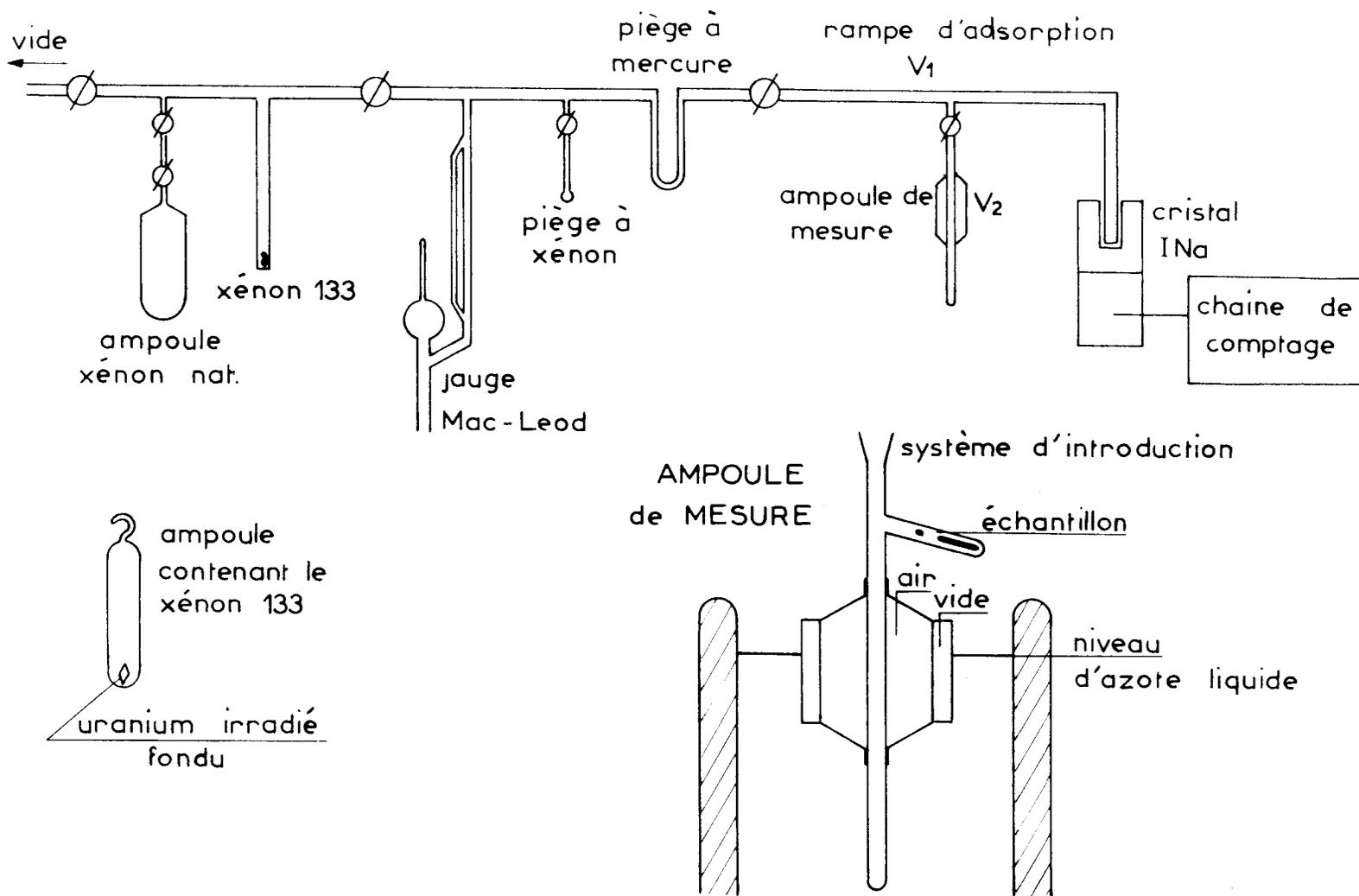


Figure 49

Fraction libérée sous irradiation hors de PUO₂ fritté en fonction de la température: diagramme d'Arrhénius

APPAREIL DE MESURE DE SURFACES



97

Figure 50

Schéma d'un appareil de mesure de très faibles surfaces

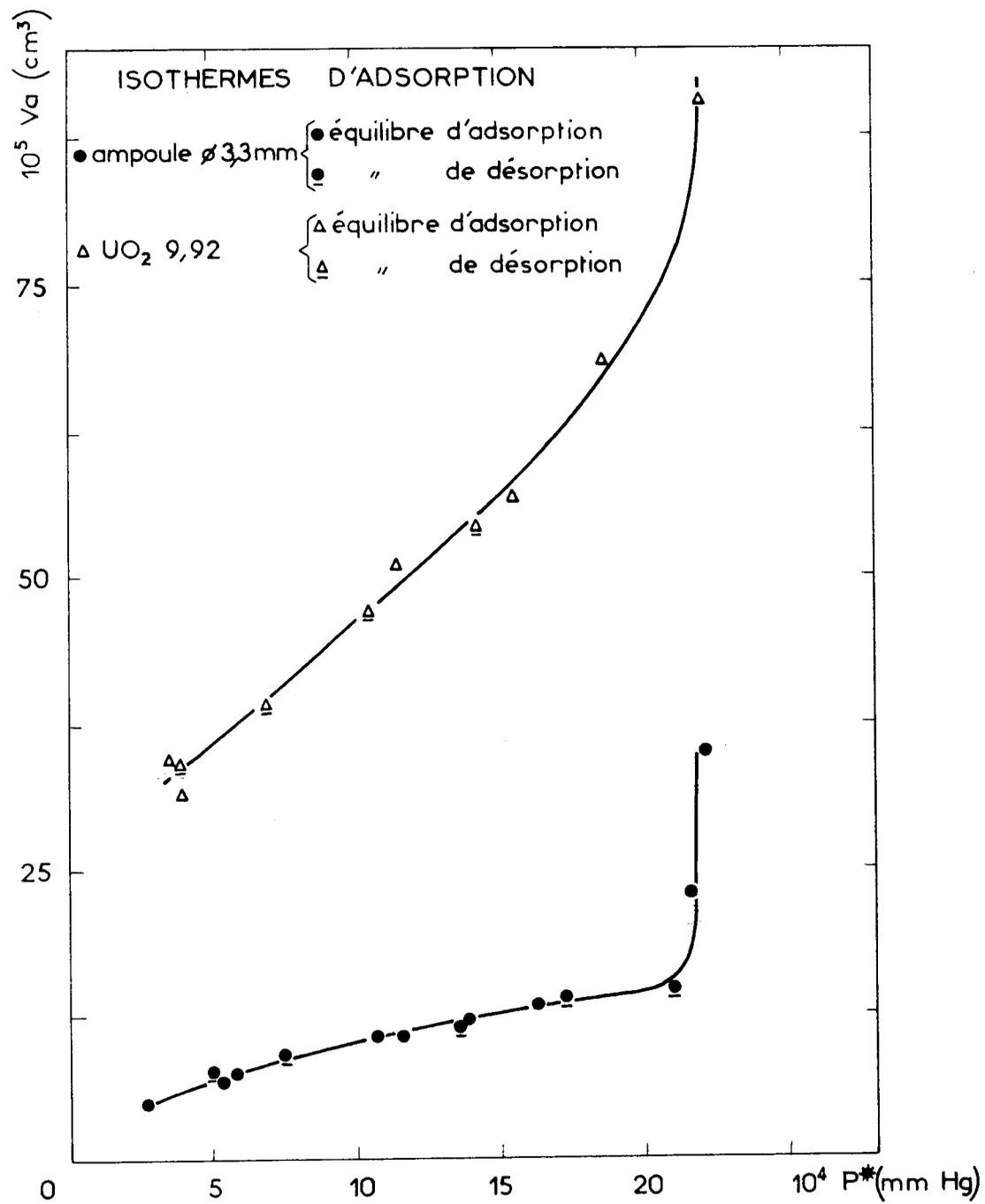


Figure 51

Mesure de très faibles surfaces: isothermes d'adsorption

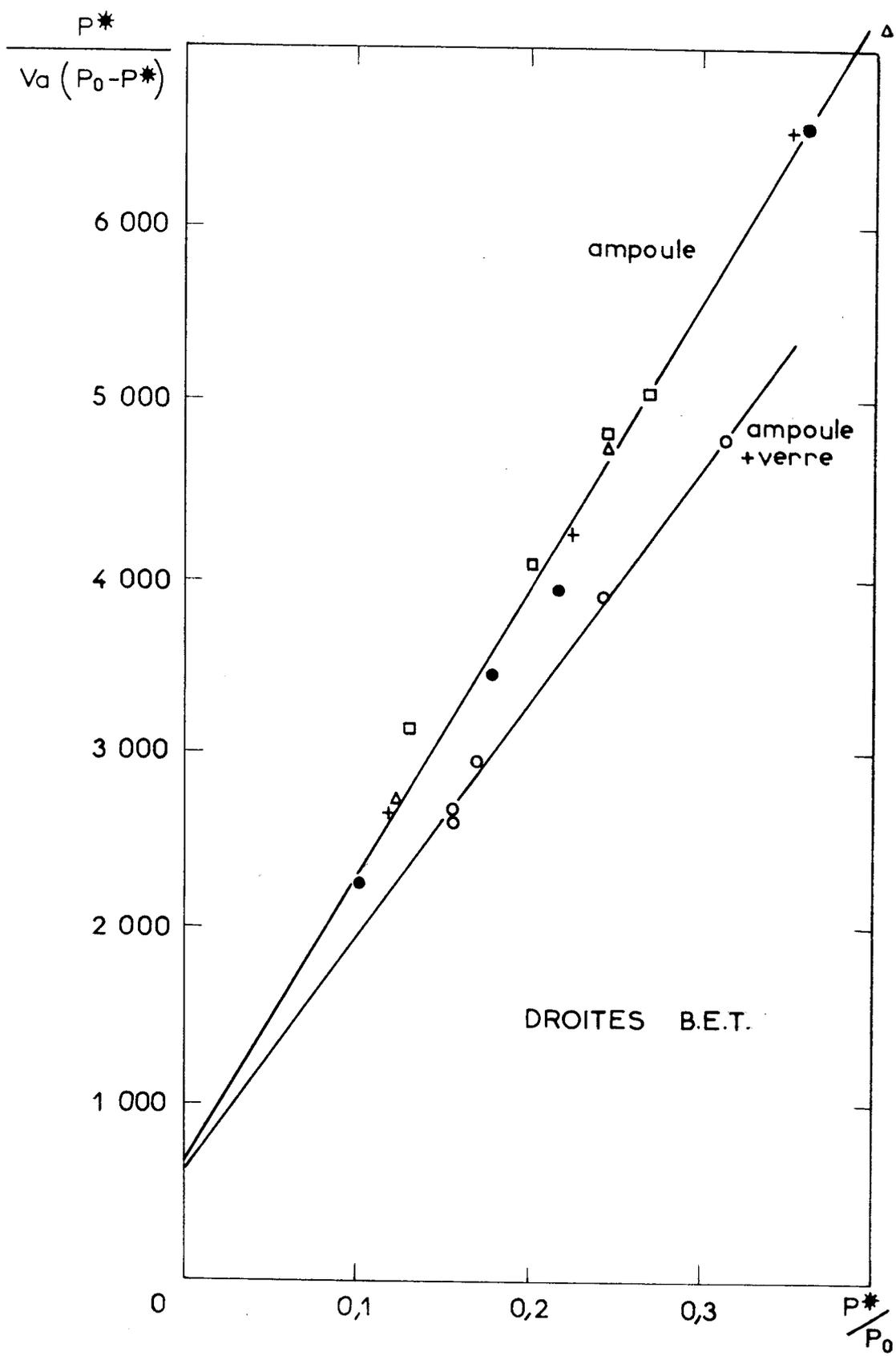


Figure 52

Mesure de très faibles surfaces: droites BET

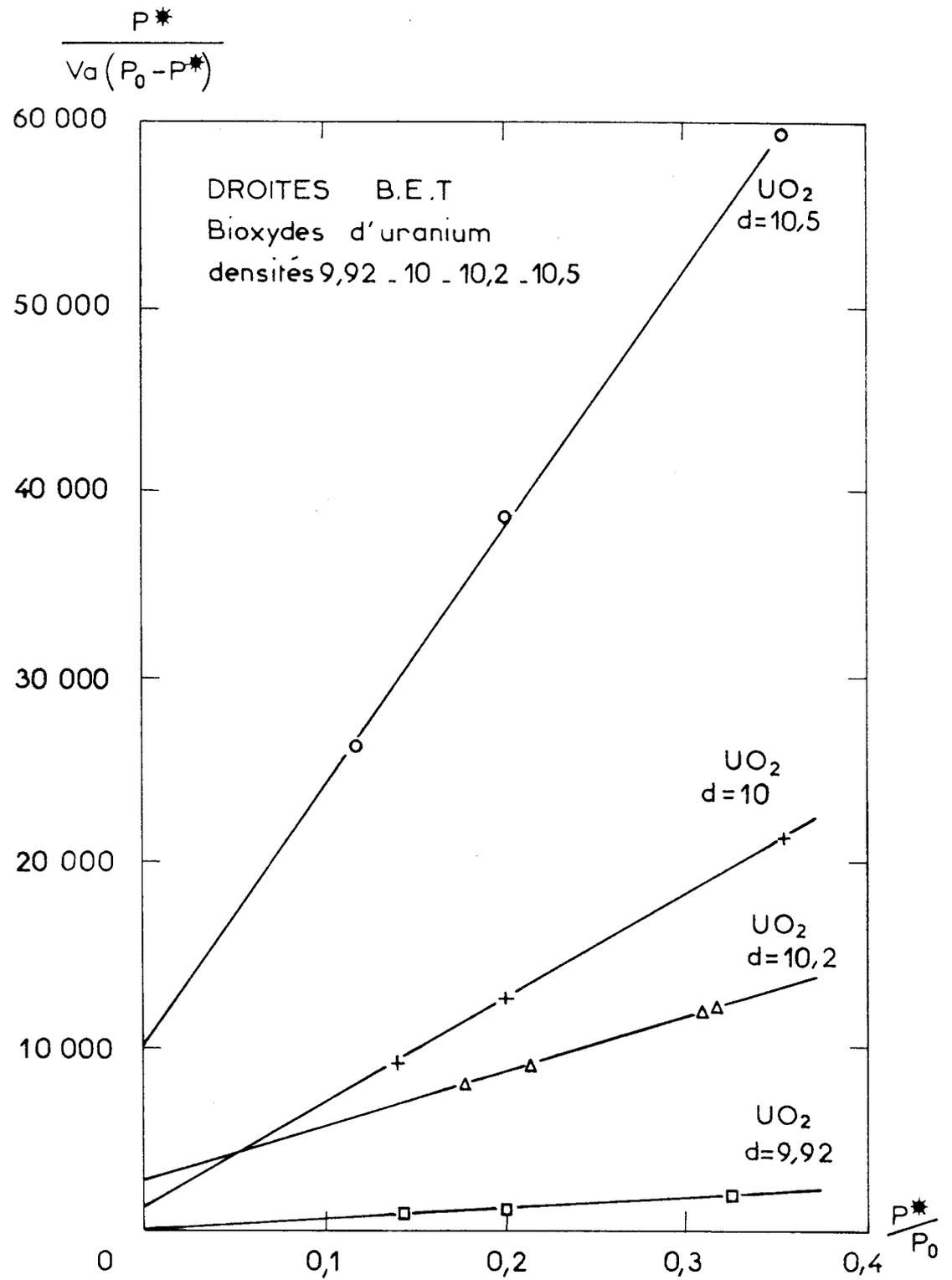
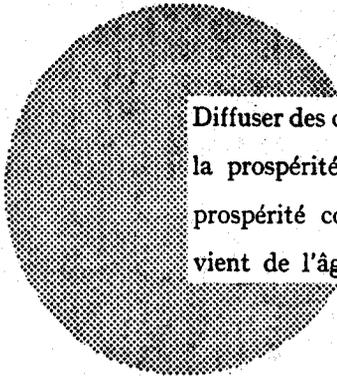


Figure 53

Mesure de très faibles surfaces: droites B E T



Diffuser des connaissances c'est distribuer de la prospérité — j'entends la prospérité collective et non la richesse individuelle — et cette prospérité contribue largement à la disparition du mal qui nous vient de l'âge des ténèbres.

Alfred Nobel

BUREAUX DE VENTE

Tous les rapports Euratom sont vendus dans les bureaux suivants, aux prix indiqués au verso de la couverture (lors de la commande, bien indiquer le numéro EUR et le titre du rapport, qui figurent sur la couverture).

PRESSES ACADEMIQUES EUROPEENNES

98, chaussée de Charleroi, Bruxelles 6

Banque de la Société Générale - Bruxelles
compte N° 964.558,

Banque Belgo Congolaise - Bruxelles
compte N° 2444.141,

Compte chèque postal - Bruxelles - N° 167.37,

Belgian American Bank and Trust Company - New York
compte No. 22.186,

Lloyds Bank (Europe) Ltd. - 10 Moorgate, London E.C.2,

Postcheckkonto - Köln - Nr. 160.861

OFFICE CENTRAL DE VENTE DES PUBLICATIONS DES COMMUNAUTES EUROPEENNES

2, place de Metz, Luxembourg (Compte chèque postal N° 191-90)

BELGIQUE — BELGIË

MONITEUR BELGE
40-42, rue de Louvain - Bruxelles
BELGISCH STAATSBLAD
Leuvenseweg 40-42 - Brussel

DEUTSCHLAND

BUNDESANZEIGER
Postfach - Köln 1

FRANCE

SERVICE DE VENTE EN FRANCE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTES EUROPEENNES
26, rue Desaix - Paris 15^e

GRAND-DUCHE DE LUXEMBOURG

OFFICE CENTRAL DE VENTE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTES EUROPEENNES
9, rue Goethe - Luxembourg

ITALIA

LIBRERIA DELLO STATO
Piazza G. Verdi, 10 - Roma

NEDERLAND

STAATSDRUKKERIJ
Christoffel Plantijnstraat - Den Haag

EURATOM — C.I.D.
51-53, rue Belliard
Bruxelles (Belgique)