Etude thermodynamique et cinétique de la pyrophoricité du carbure d'uranium

Clément Berthinier

▶ **To cite this version:**

Clément Berthinier. Etude thermodynamique et cinétique de la pyrophoricité du carbure d'uranium. Matériaux. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2010. Français. NNT : . tel-00753932

HAL Id: tel-00753932

https://theses.hal.science/tel-00753932

Submitted on 19 Nov 2012

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

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

UNIVERSITE DE GRENOBLE
INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° attribué par la bibliothèque
|__|__|__|__|__|__|__|__|__|__|

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'Université de Grenoble
délivré par l'Institut polytechnique de Grenoble

Spécialité : *« Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie »*

préparée au laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés

dans le cadre de **l'Ecole Doctorale** *« Ingénierie – Matériaux Mécanique Energétique Environnement Procédés Production »*

présentée et soutenue publiquement

par

Clément BERTHINIER

le 01 Octobre 2010

Etude Thermodynamique et Cinétique de la Pyrophoricité du Carbure d'Uranium

Elisabeth BLANQUET
Raphaël BOICHOT

JURY

M.	Fiqiri HODAJ	, Président
Mme.	Michèle PIJOLAT	, Rapporteur
M.	Yves GONTHIER	, Rapporteur
Mme.	Elisabeth BLANQUET	, Directeur de thèse
M.	Cyril RADO	, Co-encadrant
M.	Raphaël BOICHOT	, Co-encadrant

Remerciements

Ce travail a été réalisé au CEA au sein du Service de Développement des Technologies du Cycle (SDTC) dans le Laboratoire des technologies Avancées des Procédés du cycle (LTAP) en collaboration avec le laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMaP) de L'INP Grenoble. Je remercie tout d'abord monsieur Philippe Dehaudt, chef du SDTC, ainsi que monsieur Nicolas Moulin, chef du LTAP, pour leur accueil et pour l'intérêt qu'ils ont porté sur ce travail. Je salue également le personnel du SIMaP, et tout particulièrement Elisabeth Blanquet, Raphaël Boichot et Christian Chatillon qui m'ont guidé et soutenu tout au long de ces trois années depuis la présentation du sujet jusqu'à l'aboutissement de ma thèse.

Je remercie messieurs Francis Rebillat et Fiqiri Hodaj d'avoir participé au jury, ainsi que madame Michèle Pijolat et monsieur Yves Gonthier d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Je tiens à remercier chaleureusement, Cyril Rado, mon responsable de thèse au sein du CEA, pour sa sympathie, ses précieux conseils, son savoir-faire et son savoir scientifique qui font qu'on apprend en permanence à ses côtés.

Je remercie également madame Nadine Laurent ainsi que Gérard Gonzalvez, qui m'ont formé sur les différents appareils que j'ai utilisés, ainsi que pour leur aide durant mes trois années de thèse. Je remercie aussi madame Fabienne Le Guyadec pour m'avoir permis d'utiliser le four multifonction de la plateforme PYRO et pour l'aide apportée lors de la réalisation des essais dans ce four.

Je remercie ensuite le Laboratoire de Métallographie et d'Analyse Chimique (LMAC) et son responsable, monsieur Olivier Dugne, pour le soutien apporté à ma thèse pour les caractérisations au MEB et lors de l'utilisation de la DRX.

Enfin mes remerciements s'adressent à toutes les personnes que j'ai côtoyées au cours de ces trois années tant sur le site du CEA de Pierrelatte que sur celui de Marcoule. Je pense notamment aux « jeunes » : Mathilde, Sébastien, David, Audrey, Abdelhalim mais aussi aux moins « jeunes » : Chantal, Gérard, Gilles, Thierry, Philippe, Pierre, Vincent… pour m'avoir permis de réaliser ma thèse dans les meilleures conditions.

Sommaire

Table des figures 11

Nomenclature 19
1. Constantes mathématiques 19
2. Constantes physiques 19
3. Nomenclature 19

Introduction 25

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique 27
1. Généralités sur la pyrophoricité 29
1.1. Définition 29
1.2. Paramètres principaux 29
1.3. Température d'auto-inflammation ou d'ignition 30
2. Thermodynamique du système U-C-O 31
2.1. Introduction 31
2.2. Système binaire U-C 31
2.3. Système binaire U-O 33
2.4. Détail des limites de phase du composé $UO_{2\pm x}$ 34
2.5. Ternaire U-C-O 35
2.6. Enthalpie de réaction 37
3. Pyrophoricité du monocarbure d'uranium (UC) 40
3.1. Effet de la pression partielle 40
3.2. Effet de la surface spécifique 43
3.3. Conclusions 43
4. Oxydation d'UC par de l'oxygène sec 44
4.1. Effet de la vitesse de chauffe 44
4.2. Effet de la pression partielle d'oxygène 45
4.3. Effet de la masse de l'échantillon 48
4.4. Effet de la granulométrie 49
4.5. Mécanismes de l'oxydation 50
4.6. Cinétique d'oxydation de l'UC 53
4.7. Conclusions 58
5. Oxydation d'autres carbures 59
5.1. Oxydation de poudres d'UC_2 59

5.2. Oxydation de poudres de NbC....60
5.3. Oxydation de poudres de ZrC....62
5.4. Oxydation de poudres d'HfC....63
5.5. Oxydation de TiC et précipitation de graphite....64
5.6. Conclusions....66
6. Détail des lois cinétiques fréquemment utilisées dans le cas des poudres ..67
6.1. Introduction....67
6.2. Cinétique de diffusion selon Valensi et Carter....67
6.3. Cinétique de diffusion selon JANDER....68
6.4. Régime cinétique d'interface interne....69
6.5. Régime cinétique d'interface externe....71
7. Mécanismes de diffusion dans les solides....73
7.1. Introduction....73
7.2. Diffusion dans les solides....73
7.3. Principe de l'auto-diffusion....75
7.4. Auto-diffusion dans les oxydes....75
7.5. De l'auto-diffusion à la diffusion chimique....76
7.6. Conclusion....78
8. Détermination des coefficients de diffusion intrinsèque de l'oxygène et de l'uranium dans l'oxyde $UO_{2\pm x}$....79
8.1. Définition et rappels....79
8.2. Détermination expérimentale des coefficients de diffusion intrinsèque de l'oxygène et de l'uranium dans $UO_{2\pm x}$....79
8.3. Conclusion....81
9. Conclusions du Chapitre 1....82

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales et matériaux....85
1. Introduction....87
2. Principe de la mesure....87
3. Installations expérimentales....88
3.1. Essais en DSC....88
3.2. Essais en Thermobalance....89
3.3. Essais dans le four multifonction de la plateforme PYRO....90
4. Caractérisations....91
5. Elaboration du carbure d'uranium....92
5.1. Elaboration des billes d'UC....92
5.2. Obtention des poudres d'UC et granulométrie laser....93

5.3. Lots de poudre utilisés durant cette étude 93
5.4. Elimination du solvant : séchage de la poudre 94
5.5. Déroulement d'un essai classique 96
5.6. Caractérisation de la poudre sèche 97
6. Conclusions du Chapitre 2 98

Chapitre 3 : Essais d'inflammation de la poudre de carbure d'uranium 99
1. Introduction 101
2. Essais d'inflammation avec de faibles masses 101
2.1. Introduction 101
2.2. Influence du type d'appareil : DSC et ATD/ATG 102
2.3. Dispersion des résultats de Coullomb [09COU] 114
2.4. Influence du débit et de la composition du gaz 116
2.5. Rôle du carbone : essais avec des poudres d'UC_2 119
3. Mise en évidence de l'influence de la hauteur initiale de poudre d'UC sur la température d'ignition 123
3.1. Introduction 123
3.2. Conditions des essais 123
3.3. Essais en DSC 124
3.4. Essais en ATD/ATG 125
3.5. Essais en ATG 129
3.6. Discussion 130
3.7. Lien entre la température d'ignition et la géométrie de la poudre 132
3.8. Limitation théorique de la vitesse d'oxydation 136
4. Essais en four multifonction 140
4.1. Introduction 140
4.2. Conditions expérimentales 140
4.3. Résultats 141
4.4. Bilan des observations 144
4.5. Proposition d'un scénario d'oxydation dans le four multifonction 144
5. Proposition d'un mécanisme d'oxydation commun 146
6. Conclusions du Chapitre 3 147

Chapitre 4 : Cinétique d'oxydation des poudres de carbure d'uranium.....149

1. Introduction 151

2. Conditions expérimentales.....151

3. Présentation des essais en ATD/ATG 152

4. Evolution de la masse au cours du temps.....153

4.1. Rappels sur les prises de masses relatives théoriques 153

4.2. Description de la prise de masse expérimentale.....154

4.3. Influence du lot de poudre d'UC.....155

4.4. Influence de la température et de la pression partielle d'O_2.....155

5. Analyses DRX 158

5.1. Résultats de l'affinement Rietveld du paramètre de maille du carbure d'uranium 160

5.2. Discussion 165

6. Evolution de la morphologie des poudres.....166

6.1. Introduction.....166

6.2. Poudre d'UC broyée puis étuvée durant 24 h à 50℃ s ous air.....166

6.3. Essai TB2-225 mené durant 20 h à 122℃ sous air... 167

6.4. Essai TB2-222 mené durant 20 h à 204℃ sous air... 167

6.5. Essai TB2-219 mené durant 5 h à 235℃ sous air.... 168

6.6. Essai en MEB environnemental.....168

6.7. Conclusions sur l'étude morphologique des poudres.....174

7. Observations au MET des cristallites d'UO_2 et du carbone.....175

7.1. Introduction.....175

7.2. Poudre d'UC broyée puis étuvée durant 24 h à 50℃ s ous air.....175

7.3. Essai TB2-222 mené durant 20 h à 204℃ sous air... 176

7.4. Conclusion des observations au MET 178

8. Analyse des thermogrammes isothermes 179

8.1. Traitement analytique direct des réseaux cinétiques : méthode « des affinités ».....179

8.2. Mécanisme de la réaction d'oxydation et cinétique associée 182

8.3. Comparaison avec les données de la littérature 188

9. Conclusions du Chapitre 4 189

Chapitre 5 : Modélisation microscopique de l'inter-diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$ 191

1. Introduction 193

2. Modèle de l'auto-diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$ basé sur les défauts cristallins ponctuels 194

3. Détermination du coefficient d'inter-diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$ 201

3.1. Application de la loi de Darken pour la diffusion de l'oxygène dans le composé $UO_{2\pm x}$ 201

3.2. Calculs de la pression d'oxygène en équilibre avec $UO_{2\pm x}$ 204

3.3. Détermination du paramètre thermodynamique intervenant dans l'équation de Darken 207

3.4. Calcul du coefficient d'inter-diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$ 210

3.5. Conclusion 211

4. Simulation de la diffusion de l'oxygène à travers une couche d'UO_2 compacte recouvrant un grain sphérique d'UC 212

4.1. Introduction 212

4.2. Rôle de la température 212

4.3. Equation de la diffusion de l'oxygène à travers $UO_{2\pm x}$ 213

4.4. Paramètres de la simulation 214

4.5. Confrontation des calculs de simulations aux données expérimentales 222

4.6. Conclusion 228

5. Conclusions du Chapitre 5 228

Chapitre 6 : Simulations macroscopiques du comportement de la poudre de carbure d'uranium 231

1. Introduction 233

2. Propriétés thermophysiques d'une poudre constituée d'UC et d'UO_2 massif 234

2.1. Masse volumique 234

2.2. Conductivité thermique 236

2.3. Capacité calorifique 241

2.4. Chaleur de réaction 243

2.5. Choix de la cinétique locale d'oxydation de l'UC en UO_2 + C 243

2.6. Conclusion 244

3. Simulation de l'oxydation d'UC pulvérulent dans des conditions reproduisant des conditions expérimentales 245

3.1. Introduction 245

3.2. Reproduction du four d'une thermobalance SETARAM TGA 92 245

3.3. Résultats des simulations en configuration ATD/ATG dans la thermobalance SETARAM TGA 92 252

4. Conclusion Chapitre 6 268

Conclusions Générales 269

Perspectives 273

Annexe : Propriétés de transport et thermodynamique en phase gazeuse 275
1. Théorie cinétique des gaz : Méthode de Chapman-Enskog 277
2. Coefficient d'inter-diffusion dans un gaz binaire 279
   2.1. Milieu monophasique gazeux 279
   2.2. Milieu diphasique poreux solide – gaz 280
3. Viscosité dynamique 280
   3.1. Gaz purs 280
   3.2. Mélange de gaz 281
4. Conductivité thermique 281
   4.1. Gaz purs 281
   4.2. Mélange de gaz 282
5. Capacité thermique molaire à pression constante 282
   5.1. Gaz purs 282
   5.2. Mélanges de gaz idéaux 283
6. Intégrales de collision réduites 284

Références 285

Table des figures

Figure 1 : Diagramme d'équilibre de phases du système binaire U-C calculé après optimisation par Chevalier et al. [CHE01]..... 31

Figure 2 : Diagramme d'équilibre de phases du système binaire U-O calculé après optimisation par Chevalier et al. [CHE02]..... 33

Figure 3 : Diagramme d'équilibre de phases calculé par Christian Chatillon après optimisation par Guéneau et al. [06GUE] pour l'oxyde $UO_{2\pm x}$ en fonction de la composition et de la température..... 34

Figure 4 : Diagramme d'équilibre de phase calculé du ternaire U-C-O à 500 K (227°C) à pression totale fixe et égale à 1 bar 35

Figure 5 : Evolution du paramètre de maille de la solution solide UCO en fonction de sa composition d'après [09GUY] 36

Figure 6 : Evolution en fonction de la température de l'enthalpie de réaction pour la réaction complète d'oxydation d'UC en U_3O_8 et CO_2 [89BAR] 37

Figure 7 : Evolution en fonction de la température de l'enthalpie de réaction pour la réaction d'oxydation d'UC en UO_2 + C [89BAR] 38

Figure 8 : Evolution en fonction de la température de l'enthalpie de réaction pour la réaction d'oxydation d'UO_2 en U_3O_8 [89BAR] 38

Figure 9 : Evolution en fonction de la température de l'enthalpie de réaction pour la réaction d'oxydation de C en CO_2 [89BAR] 39

Figure 10 : Influence de la pression partielle d'O_2 sur l'inflammation et le profil de température de l'UC [64SOW] 40

Figure 11 : Influence de la pression d'O_2 sur l'ignition (à gauche) et influence de la circulation du gaz sur l'ignition (à droite) [67DEL] 41

Figure 12 : Evolution de l'avancement de l'oxydation de microsphères d'UC soumises à plusieurs vitesses de chauffe [94MUK] 44

Figure 13 : Evolution de la masse en fonction de la température pour l'oxydation des microsphères d'UC sous différentes pressions d'oxygène [94MUK]..... 45

Figure 14 : Evolution de l'avancement de l'oxydation de microsphères d'UC soumises à différentes pressions d'oxygène [94MUK] 46

Figure 15. Evolution de l'avancement de l'oxydation de microsphères d'UC en fonction de la masse initiale de poudre [94MUK] 48

Figure 16. Vitesse d'oxydation de l'UC en fonction de la taille des particules (en Mesh, conversion en µm dans la deuxième colonne du Tableau 6) [65MUR]..... 49

Figure 17. Conversion du monocarbure d'uranium en oxyde en fonction de la pression partielle d'oxygène (température comprise entre 200 et 500 °C) [94MUK]..... 51

Figure 18 : Cinétique de croissance de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée sur UC [68CAM]..... 53

Figure 19. Diagramme d'Arrhenius tiré des essais d'oxydation de poudres de carbure d'uranium dans une atmosphère d'air sec et Ar + 20% à pression atmosphérique [68HER] 54

Figure 20 : Cinétique de croissance de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée sur UC [69MAT]..... 55

Figure 21. Diagramme d'Arrhenius tiré des essais d'oxydation de poudres de carbure d'uranium avec plusieurs pressions d'oxygène [76NAI] 56

Figure 22 : Thermogramme obtenu par Nawada et al. $[89NAW]_2$ détaillant l'évolution de la température et de la masse de l'échantillon au cours du temps 59

Figure 23 : Emission du CO_2 lors de l'oxydation anisotherme de l'UC_2 $[89NAW]_1$ 60

Figure 24 : Tracé simultané des signaux TG (A), ATD (B), teneur en CO_2 (C), température de l'échantillon (D) 61

Figure 25 : courbes ATD/ATG (gauche) et courbe d'émission du CO_2 (droite) lors de l'oxydation du ZrC [02SHI] 62

Figure 26 : courbes ATD/ATG (gauche) et courbe d'émission du CO_2 (droite) lors de l'oxydation du HfC [02SHI] 63

Figure 27 : Vue générale au MET de la section polie de la couche d'oxyde formée sur la face 100 du TiC [03KIY] 64

Figure 28 : Observation au MET de la section polie de la couche d'oxyde formée sur la face 100 du TiC [03KIY] 64

Figure 29 : Observation au MET de la section polie de la couche d'oxyde formée sur la face 111 du TiC [03KIY] 65

Figure 30 : Observation au MET de la section polie de la couche d'oxyde formée sur la face 110 du TiC [03KIY] 65

Figure 31 : Schéma représentant un grain sphérique d'UC entouré d'une couche d'UO_2 compacte 67

Figure 32 : Schéma représentant un grain sphérique d'UC seul 69

Figure 33 : Schéma représentant les différents défauts ponctuels trouvés dans un réseau cristallin 74

Figure 34 : Principe des couples de diffusion utilisés par les différents auteurs 80

Figure 35 : Mesure de la concentration en ^{235}U en analysant la radioactivité α ou γ émise à la surface de l'échantillon d'UO_2 81

Figure 36 : Exemple du calcul de la température d'ignition par la méthode des « tangentes » à partir du signal thermogravimétrique 88

Figure 37 : Photo de la cellule de mesure fermée par son couvercle (gauche) et détail de la cellule sans le couvercle (droite) 89

Figure 38 : Détail de la thermobalance en montage ATD/ATG : Canne ATD supportant les creusets (gauche) et vue globale du four ouvert (droite) 90

Figure 39 : Détail du four multifonction (gauche) et photo de la plateforme PYRO (droite) 91

Figure 40 : Photographie d'une bille d'UC (~1g) fraichement élaborée de 6 mm de diamètre 92

Figure 41 : Répartition granulométrique, mesurée à l'aide d'un granulomètre laser MALVERN 2600, d'un lot broyé sous dodécane et beycostat durant 5h 93

Figure 42 : Diagramme de diffraction X de la poudre d'UC étuvée 24 h à 50°C sous air avec en vert les pics théoriques d'UC_2, en bleu ceux d'UC et en rouge ceux du tantale 95

Figure 43 : Clichés MEB de la poudre d'UC : en haut, grossissement 500x (gauche) et 10000x (droite) et en bas observation au FEG 10000x 97

Figure 44 : Influence de la masse initiale de poudre d'UC sur la température d'ignition en DSC 102

Figure 45 : Evolution de la température (gris) et du flux de chaleur (rouge) en fonction du temps enregistrés lors d'un essai d'oxydation de 20 mg d'UC en DSC 103

Figure 46 : Zoom sur l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température de consigne en DSC et phases identifiées en DRX à différentes températures d'arrêt 103

Figure 47 : Visualisation de l'ignition de la poudre d'UC dans le creuset DSC, à l'aide du four multifonction. Poudre au début de l'essai (a), début de l'ignition (b), et propagation de l'ignition au reste de la poudre (c) 104

Figure 48 : Influence de la masse initiale de poudre d'UC sur la température d'ignition en thermobalance en configuration ATD/ATG..... 106

Figure 49 : Evolution de la température (gris) et du flux de chaleur (rouge) en fonction du temps enregistrés lors d'un essai d'oxydation de 35 mg d'UC en ATD/ATG 107

Figure 50 : Evolution du flux de chaleur en fonction de la température de consigne en ATD/ATG et phases identifiées en DRX à différentes températures d'arrêt 107

Figure 51 : Evolution de la température (gris) et de la prise de masse relative (noir) en fonction du temps en ATD/ATG 108

Figure 52 : Evolution des teneurs en O_2 (bleu) et CO_2 (vert) en fonction du temps en configuration ATD/ATG. Prélèvement des gaz 2 cm sous les creusets. 110

Figure 53 : Visualisation de l'ignition de la poudre d'UC dans les creusets ATD, à l'aide du four multifonction de la plateforme PYRO. Début de l'essai (a), ignition des 57 mg d'UC (b), ignition des 28 mg d'UC (c)..... 111

Figure 54 : Morphologie de la poudre d'UC (lot G) après broyage et séchage 112

Figure 55 : Morphologie de la poudre d'UC (lot G) après inflammation à 201°C puis chauffage jusqu'à 230°C sous air 113

Figure 56 : Morphologie de la poudre d'UC (lot G) après inflammation à 207°C puis chauffage jusqu'à 500°C sous air 113

Figure 57 : Détail de la texture de la surface d'un grain d'UC (lot G) après inflammation à 207°C puis chauffage jusqu'à 500°C sous air 113

Figure 58 : Influence de la masse de poudre d'UC sur la température d'inflammation, pour le creuset ATD et le creuset DSC 114

Figure 59 : Dans un creuset DSC (a et b), la poudre peut former aussi bien un monticule qu'un ménisque. Dans un creuset ATD/ATG (c), la poudre forme préférentiellement un ménisque. 115

Figure 60 : Evolution du flux de chaleur et de la température de consigne en fonction du temps pour des débits de renouvellement d'air de 1 $l.h^{-1}$ à 6 $l.h^{-1}$ 116

Figure 61 : Influence de la teneur en oxygène sur la réaction en ATD/ATG 117

Figure 62 : Température de consigne et flux de chaleur rapporté à la masse initiale pour des concentrations en oxygène variant de 1 à 8 %, essais DSC 118

Figure 63 : Diagramme de DRX de la poudre d'UC_2 étuvée 24 h à 50°C sous air avec en bleu les pics de diffraction théoriques d'UC_2 et en rouge ceux du tantale 119

Figure 64 : Variation du flux de chaleur et de la température lors d'un essai ATD avec UC_2 120

Figure 65 : Variation de la prise de masse relative et du signal CO_2 lors d'un essai ATD avec UC_2 120

Figure 66 : Evolution de la prise de masse relative et du signal O_2 lors d'un essai classique avec de l'UC_2 en ATD/ATG 120

Figure 67 : Effet de la hauteur initiale de poudre d'UC (lot 10) dans le creuset DSC sur la température d'ignition (prise sous le creuset) 124

Figure 68 : Effet de la hauteur initiale de poudre d'UC dans le creuset ATD sur la température d'ignition (prise sous le creuset) 126

Figure 69 : Evolution de la vitesse de réaction maximale en fonction de la hauteur de poudre dans le creuset ATD pour deux lots de poudre 127

Figure 70 : Evolution de la température d'inflammation en fonction de la hauteur de poudre d'UC dans le creuset ATG 129

Figure 71 : Evolution de la température d'ignition en fonction de la hauteur initiale de poudre sèche d'UC en configuration DSC, ATD/ATG et ATG. Les lissages hyperboliques respectifs sont également représentés 130

Figure 72. Evolution de la température d'ignition en fonction de la hauteur du lit de poudre pour différents diamètres de creusets (granulométrie des grains d'uranium comprise entre 63 µm et 74 µm) 131

Figure 73 : Vue d'un creuset ATD coupé (couleur claire) contenant de la poudre d'UC (cylindre noir au fond du creuset) 133

Figure 74 : Evolution de la température d'ignition en fonction du rapport $\frac{S}{V}$ en configuration ATD/ATG pour les lots de poudre G et 12 133

Figure 75 : Schéma de la diffusion d'O_2 à l'intérieur d'un creuset ATD contenant la poudre d'UC 136

Figure 76 : Evolution calculée (Annexe) du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'air en fonction d'une variable réduite de la température 137

Figure 77 : Evolution expérimentale et calculée des vitesses de prise de masse au début de l'ignition en fonction du rapport $\frac{1}{h_p \cdot (h_c - h_p)}$ 138

Figure 78 : Configuration des thermocouples Echantillon 140

Figure 79 : Evolution de la température mesurée par les thermocouples et de la pression sur toute la durée de l'essai 141

Figure 80 : Détail de l'évolution de la température de l'échantillon durant le premier pic exothermique (température de régulation : 91°C environ) 141

Figure 81 : Noircissement puis rougeoiement de la poudre d'UC 142

Figure 82 : Embrasement de la poudre d'UC et propagation radiale du front d'ignition142

Figure 83 : Foisonnement important de la poudre et phénomène de projections 143

Figure 84 : Zoom sur le deuxième pic exothermique accompagné de la projection de poudre et du pic de pression totale de l'enceinte du four 143

Figure 85 : Essai TB2-167. Evolution de la prise de masse relative et de la température en fonction du temps (la cassure correspond au début de la formation d'U_3O_8) 154

Figure 86 : Influence du lot sur l'oxydation de l'UC pour une isotherme proche de 180°C dans une atmosphère d'air 155

Figure 87 : Influence de la température et de la teneur en O_2 sur le taux d'avancement de l'oxydation de la poudre d'UC issue du lot 11 156

Figure 88 : Influence de la température sur le taux d'avancement de l'oxydation de la poudre d'UC issue du lot G dans une atmosphère d'air synthétique 156

Figure 89 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'essai de 5 min à 230°C sous air158

Figure 90 : Affinement Rietveld du diagramme de rayons X de l'essai de 5 min à 230°C sous air 162

Figure 91 : Evolution du paramètre de maille d'UC en fonction de la température pour les essais de longue et de courte durée sous air, lot UC 11 163

Figure 92 : Evolution du paramètre de maille d'UC en fonction de la température pour les essais de longue durée sous air et sous 97%N_2 + 3%O_2, lot UC 11..... 164

Figure 93 : Morphologie de la poudre d'UC lot G 166

Figure 94 : Morphologie de la poudre d'UC lot G après 20h à 120°C sous air 167

Figure 95 : Morphologie de la poudre d'UC lot G après 20h à 200°C sous air 167

Figure 96 : Morphologie de la poudre d'UC lot G après 5h à 230°C sous air 168

Figure 97 : Observation de l'évolution de l'amas de grains d'UC au cours de l'essai en MEB environnemental - Grossissement 1000x 169

Figure 98 : Observation de l'évolution de la morphologie des grains d'UC au cours de l'essai en MEB environnemental - Grossissement 5000x de la zone 1 170

Figure 99 : Observation de l'évolution de la morphologie des grains d'UC au cours de l'essai en MEB environnemental - Grossissement 10000x zone 1 171

Figure 100 : Observation de l'évolution de la morphologie des grains d'UC au cours de l'essai en MEB environnemental - Grossissement 10000x zone 1 172

Figure 101 : Observation de l'évolution de la morphologie des grains d'UC au cours de l'essai en MEB environnemental - Grossissement 5000x de la zone 2 173

Figure 102 : Microstructure de la couche d'UO_2 – Mise en évidence de domaines cohérents de taille nanométrique, en accord avec les résultats de DRX..... 175

Figure 103. A gauche : Microstructure de la couche d'UO_2 – Mise en évidence de domaines cohérents de taille nanométrique. A droite : cliché de diffraction des grains d'UO_2 ... 176

Figure 104. A gauche : films ou lamelles de graphite accolés à un gros grain d'UC oxydé. A droite : cliché de diffraction des films de graphite 177

Figure 105 : A gauche films de graphite et grain d'UC oxydé. A droite détail des films de graphite en haute résolution..... 177

Figure 106 : Réseau expérimental d'isothermes de la Figure 87 transformé par la méthode de l'affinité (Courbe de référence : TB2-178, 182,8°C sous N_2 + 3%O_2) 180

Figure 107 : Evolution de l'affinité A_T avec la température en coordonnées d'Arrhenius pour les différents lots de poudre et atmosphères utilisées 181

Figure 108 : Réseau expérimental d'isothermes de la Figure 87 transformé par une cinétique limitée par l'interface externe 182

Figure 109 : Réseau expérimental d'isothermes de la Figure 87 transformé par une cinétique limitée par l'interface interne.....183

Figure 110 : Réseau expérimental d'isothermes de la Figure 87 transformé par une cinétique limitée par la diffusion selon le modèle de Valensi et Carter [VAL36] 184

Figure 111 : Réseau expérimental d'isothermes de la Figure 87 transformé par une cinétique limitée par la diffusion selon le modèle de Jander [27JAN].....185

Figure 112 : Evolution du coefficient de Jander k_T en fonction de la température en coordonnées d'Arrhenius pour les différents lots de poudre et atmosphères utilisées186

Figure 113 : Energie d'activation apparente obtenue pour la cinétique de Jander avec les différents lots de poudre et atmosphères utilisées.....187

Figure 114 : Evolution à **1000 K** du logarithme des fractions molaires en oxygène interstitiel $[O_i]$ et lacunaire $[V_O]$ en fonction de la composition x dans $UO_{2\pm x}$ 195

Figure 115 : Evolution à **1600 K** du logarithme des fractions molaires en oxygène interstitiel $[O_i]$ et lacunaire $[V_O]$ en fonction de la composition x dans $UO_{2\pm x}$ 196

Figure 116 : Evolution à **2200 K** du logarithme des fractions molaires en oxygène interstitiel $[O_i]$ et lacunaire $[V_O]$ en fonction de la composition x dans $UO_{2\pm x}$ 196

Figure 117 : Evolution du coefficient de diffusion intrinsèque de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$ en fonction de la composition pour plusieurs températures selon le modèle de Breitung [78BRE] 198

Figure 118 : Evolution du coefficient de diffusion intrinsèque de l'oxygène dans l'$UO_{2\pm x}$ en fonction de la composition pour plusieurs températures selon le Modèle de Breitung [78BRE], enrichi des valeurs de Kim et Olander [81KIM] dans le domaine sous-stœchiométrique.....199

Figure 119 : Evolution du coefficient de diffusion intrinsèque de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$ en fonction de la température pour plusieurs compositions sous et sur-stœchiométriques (Modèle de Breitung [78BRE] enrichi des valeurs de Kim et Olander [81KIM]).....200

Figure 120 : Evolution du potentiel chimique d'oxygène en équilibre avec $UO_{2\pm x}$ en fonction de l'inverse de la température pour plusieurs compositions sous et sur-stœchiométriques 204

Figure 121 : Evolution de la pression d'oxygène en équilibre avec $UO_{2\pm x}$ en fonction de l'inverse de la température pour plusieurs compositions sous et sur-stœchiométriques205

Figure 122 : Evolution de l'abscisse à l'origine des droites d'Arrhenius prises à basse température en fonction de $\log_{10}|x|$ pour les compositions sous et sur-stœchiométriques 205

Figure 123 : Evolution des pentes des droites d'Arrhenius prises à basse température en fonction du logarithme de la composition sous et sur-stœchiométriques 206

Figure 124 : Evolution de la valeur maximale du coefficient thermodynamique prise lorsque la composition est stœchiométrique en fonction de la température en coordonnées d'Arrhenius.....208

Figure 125 : Evolution du paramètre thermodynamique en fonction du logarithme décimal de la valeur absolue de la composition (composition sous-stœchiométrique à gauche et sur-stœchiométrique à droite) pour différentes températures 209

Figure 126 : Evolution du paramètre thermodynamique en fonction de l'inverse de la température pour différentes compositions sous et sur-stœchiométrique 209

Figure 127 : Evolution du coefficient d'inter-diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$ en fonction de l'inverse de la température pour plusieurs compositions sur et sous-stœchiométriques210

Figure 128 : Evolution du coefficient d'inter-diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$ en fonction du logarithme décimal de la valeur absolue de la composition (composition sous-stœchiométrique à gauche et sur-stœchiométrique à droite) pour différentes températures 211

Figure 129 : Représentation schématique du système de coordonné sphérique axisymétrique choisi pour la résolution numérique..... 215

Figure 130 : Vue en coupe schématique d'un grain d'UC (gris) à la surface duquel se trouve une couche d'oxyde (marron) pour différents taux d'avancement 216

Figure 131 : Représentation schématique d'un maillage complet et des domaines dans lesquelles la résolution est effectuée 216

Figure 132 : Représentation géométrique de deux segments composés de trois nœuds avec les données associées..... 217

Figure 133 : Comparaison des calculs numériques avec les mesures expérimentales pour une isotherme à 101,2 °C 223

Figure 134 : Comparaison des calculs numériques avec les mesures expérimentales pour une isotherme à 144,3 °C 223

Figure 135 : Comparaison des calculs numériques avec les mesures expérimentales pour une isotherme à 184,8 °C 224

Figure 136 : Comparaison des calculs numériques avec les mesures expérimentales pour une isotherme à 233,7 °C 224

Figure 137 : Transformée de Valensi et Carter du calcul d'avancement effectué à 101,2 °C 226

Figure 138 : Transformée de Valensi et Carter du calcul d'avancement effectué à 184,8 °C 226

Figure 139 : Représentation en coordonnées d'Arrhenius des pentes des transformées de Valensi et Carter entre 100C° et 230°C 227

Figure 140 : Evolution avec la température de la masse volumique d'UO_2 calculée à partir des relations proposées par Fink [00FIN]..... 235

Figure 141 : Evolution avec la température de la masse volumique du solide mixte UC et UO_2 + C 236

Figure 142 : Evolution avec la température de la conductivité thermique d'UC et d'UO_2 calculées à partir des relations de Gmelin [87GME] et de Fink [00FIN]..... 237

Figure 143 : Grain de poudre du point de vue thermique constitué d'un cœur cubique d'UC et d'une couche d'épaisseur uniforme d'UO_2 238

Figure 144 : Découpage en deux parties de la structure du cube thermique pour la résolution analytique. A gauche le flux de chaleur traverse 3 domaines (UO_2, UC, UO_2), à droite il n'en traverse qu'un seul (UO_2)..... 238

Figure 145 : Evolution avec la température de la conductivité thermique équivalente d'un grain cubique de solide mixte UC - UO_2+C en fonction du taux d'avancement à 300 K239

Figure 146 : Evolution avec la température des capacités calorifiques d'UC et d'UO_2 à partir des relations de Chevalier et Fischer [01CHE] et Fink [00FIN]..... 241

Figure 147 : Schéma (à gauche) et photo (à droite) d'une canne de thermogravimétrie se trouvant au cœur d'une thermobalance à four vertical du modèle SETARAM TGA 92245

Figure 148 : Géométrie simplifiée du four utilisée pour les simulations numériques ..246

Figure 149 : Maillage global de la géométrie du four (à gauche) et détail du maillage du creuset contenant la poudre (à droite) : 9900 éléments au total 247

Figure 150 : Evolution expérimentale et simulée de l'écart de température entre la température prise sous le creuset et la température de consigne en fonction de la température de consigne.....252

Figure 151 : Comparaison de la prise de masse relative expérimentale et simulée en fonction de la température du four 253

Figure 152 : Comparaison du profil expérimental et simulé du flux de chaleur en fonction de la température du four 253

Figure 153 : Flux de chaleur obtenu expérimentalement par Coullomb [09COU] pour différentes vitesses de chauffe en fonction de la température de consigne 255

Figure 154 : Simulation du flux de chaleur moyen pour différentes vitesses de chauffe en fonction de la température de consigne.....256

Figure 155 : Simulation de l'écart de température entre la température prise sous le creuset et la température de consigne pour différentes vitesses de chauffe en fonction de la température de consigne.....256

Figure 156 : Flux de chaleur obtenu expérimentalement par Coullomb [09COU] pour deux pressions relatives d'oxygène en fonction de la température de consigne (pression totale égale à la pression atmosphérique).....257

Figure 157 : Simulation du flux de chaleur moyen pour deux fractions molaires d'oxygène en fonction de la température de consigne.....258

Figure 158 : Comparaison de l'évolution expérimentale et simulée de la température d'ignition de la poudre, en fonction de la hauteur de poudre dans le creuset.....259

Figure 159 : Evolution expérimentale et simulée des vitesses de réaction au début de l'ignition en fonction du rapport $\frac{1}{h_p \cdot (h_c - h_p)}$ 260

Figure 160 : Evolution du profil de fraction molaire d'oxygène entre une image prise quelques secondes avant l'ignition (à gauche) et durant l'ignition (à droite).....261

Figure 161 : Confrontation de l'évolution expérimentale et simulée de la fraction molaire de l'oxygène dans gaz post-réactionnels en fonction de la température de consigne.....262

Figure 162 : Evolution chronologique de quatre paramètres importants pris à différents instants avec successivement de haut en bas : La vitesse d'avancement, le degré d'avancement, l'écart de température entre le dessous du creuset et la consigne et enfin la vitesse des gaz 264

Figure 163 : Suite temporelle de l'évolution des quatre paramètres de la Figure 162 265

Figure 164 : Suite temporelle et fin de l'évolution des quatre paramètres de la Figure 162 et de la Figure 163 266

Nomenclature

1. Constantes mathématiques

π	= 3,14159…
e	= 2,71628…
$\ln(10)$	= 2,30259…

2. Constantes physiques

Constante des gaz parfaits (R)	8,31451	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
Accélération de la pesanteur (g_0)	9,80665	$m.s^{-2}$
Constante de Boltzmann (k_B)	$1,38066.10^{-23}$	$J.K^{-1}$
Constante de Stefan Boltzmann (σ)	$5,67051.10^{-8}$	$W.m^{-2}.K^{-4}$

3. Nomenclature

A_T	Coefficient d'affinité d'un thermogramme obtenu à la température T	
a_i	Activité de l'espèce i	
B	Paramètre de déformation des grains de poudre	
B_i	Nombre de biot	
C_{p_i}	Capacité calorifique molaire de l'espèce i	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
c_i	Concentration de l'espèce i	$mol.m^{-3}$
c_{p_i}	Capacité calorifique massique de l'espèce i	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
D_i^*	Coefficient d'auto-diffusion de l'espèce i	$m^2.s^{-1}$
$D_{i_0}^*$	Facteur de fréquence de l'autodiffusion	$m^2.s^{-1}$
D_i^{ij*}	Coefficient de diffusion intrinsèque de l'espèce i dans le composé binaire i j	$m^2.s^{-1}$
$\tilde{D}_i$	Coefficient de diffusion chimique de l'espèce i	$m^2.s^{-1}$

D_i^j	Coefficient d'inter-diffusion de l'espèce i dans j dans le repère supposé fixe du laboratoire	$m^2.s^{-1}$
$D_{i_0}^j$	Facteur de fréquence de l'inter-diffusion de l'espèce i dans j	$m^2.s^{-1}$
E_a	Energie d'activation	$J.mol^{-1}$
$E_{a_{app}}$	Energie d'activation apparente	$J.mol^{-1}$
F	Facteur géométrique intervenant dans la conductivité thermique des poudres	
F_i	Force molaire à laquelle est soumis le composé i	$N.mol^{-1}$
$f(\alpha)$	Dérivée de $g(\alpha)$ par rapport au temps	
G_d^m	Enthalpie libre molaire de migration associée au défaut d	$J.mol^{-1}$
g_0	Accélération de la pesanteur	$m.s^{-2}$
$g(\alpha)$	Transformée permettant de linéariser le degré d'avancement d'une réaction avec le temps	
h	Coefficient global d'échange thermique	$W.m^{-2}.k^{-1}$
h_c	Hauteur du creuset (paroi intérieure du creuset)	m
h_p	Hauteur de poudre au fond des creusets	m
$\overline{\overline{I}}$	Matrice identité constituée exclusivement de « 1 » sur sa diagonale	
I_O	Flux total d'oxygène à travers une surface	$mol.s^{-1}$
J_O	Flux surfacique d'oxygène	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
$K_{0_{diff}}$	Facteur de fréquence dans les lois cinétiques de diffusion	s^{-1}
K_{FO}	Constante de Frenkel issue de la loi d'action de masse	
$K_{T_{diff}}$	Taux de réaction intrinsèque en régime cinétique de diffusion	$m^2.s^{-1}$
$K_{T_{surf}}$	Taux de réaction intrinsèque en régime cinétique de surface	$m.s^{-1}$
k_T	Taux de réaction dépendant de la température	s^{-1}
$H = U + pV$	Enthalpie molaire	$J.mol^{-1}$
H_{FO}^0	Enthalpie molaire standard associée au défaut de Frenkel	$J.mol^{-1}$

$H_{O_i}^m$	Enthalpie molaire de migration associée à un atome d'oxygène interstitiel	J.mol^{-1}
$H_{V_O}^m$	Enthalpie molaire de migration associée à une lacune d'oxygène sur site cristallin	J.mol^{-1}
$H_{...}^r$	Enthalpie molaire de réaction associée à la transformation …	J.mol^{-1}
L_c	Longueur caractéristique intervenant dans le nombre de Biot	m
M_i	Masse molaire de l'espèce i	kg.mol^{-1}
m_{UC}	Masse de carbure d'uranium	kg
$m_{UC_{ini}}$	Masse initiale de carbure d'uranium	kg
n_{UC}	Nombre de mole de carbure d'uranium	mol
O_i	Notation indiquant qu'un atome d'oxygène est en position interstitielle	
$[O_i]$	Concentration en atomes d'oxygène interstitiels	mol.m^{-3}
O_O	Notation indiquant qu'un atome d'oxygène est en position de site cristallin	
$[O_O]$	Concentration en atomes d'oxygène en position de site cristallin	mol.m^{-3}
p	Pression totale	Pa
$p_i = x_i \cdot p$	Pression partielle du gaz i	Pa
$\dot{Q}_{m_i}$	Terme source volumique de production de masse de l'espèce i	kg.m^{-3}.s^{-1}
$\dot{Q}_m = \sum_i \dot{Q}_{m_i}$	Terme source volumique de production totale de masse	kg.m^{-3}.s^{-1}
$\dot{Q}_T$	Terme source volumique de production de chaleur	W.m^{-3}
R	Constante des gaz parfaits	J.mol^{-1}.K^{-1}
r	Rayon en géométrie cylindrique ou sphérique	m
r_c	Rayon du creuset dans lequel est placée la poudre	m
r_{UC}	Rayon d'un grain de carbure d'uranium	m
$r_{\substack{UC \\ ini}}$	Rayon initial d'un grain de carbure d'uranium	m
S	Surface d'échange thermique	m^2
S_{FO}^0	Entropie standard associée au défaut de Frenkel	J.mol^{-1}.K^{-1}

s_O	Terme source de production volumique d'oxygène	$mol.m^{-3}.s^{-1}$
T	Température	K
T_{amb}	Température ambiante de l'environnement	K
t	Temps	s
$\overrightarrow{u_r}$	Vecteur unitaire de direction radiale dirigé vers l'extérieur ayant pour origine le centre du repère	
V	Volume du corps considéré	m^3
$V_{\substack{mol \\ i}}$	Volume molaire de l'espèce i	$m^3.mol^{-1}$
V_O	Notation indiquant une lacune d'oxygène sur un site cristallin	
$[V_O]$	Concentration en lacunes d'oxygène sur site cristallin	$mol.m^{-3}$
$\vec{v}$	Vitesse de déplacement dans le repère du laboratoire	$m.s^{-1}$
x	Composition de l'oxyde $UO_{2\pm x}$	
x_i	Fraction molaire de l'espèce i	
x_R	Parcours moyen du rayonnement entre deux grains de poudre	m
y_i	Fraction massique de l'espèce i	
z	Coordonnée spatiale généralement orienté vers le haut (lorsque la définition du haut et du bas existe)	m
$\langle ... \rangle$	Moyenne temporelle de la grandeur …	
$\frac{\partial}{\partial t}$	Dérivée partielle par rapport au temps	s^{-1}
$\vec{\nabla}$	Opérateur gradient dont l'expression dépend de la géométrie choisie	m^{-1}
$\frac{d}{dr}$	Dérivée totale par rapport au rayon	m^{-1}
α	Degré d'avancement d'une réaction	
α_{poudre}	Degré d'avancement global pour une poudre dont la granulométrie est complexe	
γ_i	Coefficient d'activité de l'espèce i	

Δ	Rapport des volumes molaires entre l'oxyde et le carbure	
$\Delta X = X_2 - X_1$	Différence entre la valeur initiale et finale	
ε_p	Fraction volumique de gaz dans la poudre	
ε_R	Emissivité de la surface des grains de poudre	
η_i	Viscosité dynamique du corps i	Pa.s
κ	Perméabilité du milieu	m^2
λ_T	Taux de réaction surfacique dépendant de la température	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
λ_i	Conductivité thermique de l'espèce i	$W.m^{-1}.K^{-1}$
λ_R	Conductivité thermique due au rayonnement	$W.m^{-1}.K^{-1}$
μ_i	Potentiel chimique de l'espèce i	$J.mol^{-1}$
μ_i^0	Potentiel chimique standard de l'espèce i	$J.mol^{-1}$
ρ_i	Masse volumique de l'espèce i	$kg.m^{-3}$
σ	Constante de Stefan Boltzmann	$W.m^{-2}.K^{-4}$
ϕ	Fonction qui rend compte de l'évolution du degré d'avancement d'une réaction	
ψ	Fraction de surface en contact entre deux grains de poudre	

Introduction

Les ressources en uranium ne sont pas inépuisables. Si la filière des réacteurs de 3ème génération continue son développement au rythme actuel, en se fiant aux données sur les ressources en uranium identifiées dans monde, ce serait à partir des années 2030-2040 que les ressources commenceraient à manquer. La découverte de nouveaux gisements exploitables d'uranium deviendrait une priorité. Pour répondre au besoin de développement durable, le CEA contribue à la mise au point des réacteurs de 4ème génération, qui seront déployés vers 2050. Il s'agit notamment d'augmenter le rendement global des réacteurs, de recycler le combustible nucléaire en incluant les actinides mineurs et de mieux gérer les ressources mondiales en matières fissiles.

Les futurs réacteurs nucléaires à « neutrons rapides » permettront de mieux exploiter les ressources en uranium et particulièrement en isotope 238, de consommer le plutonium issu du recyclage mais également de transmuter les actinides mineurs en produits de fission beaucoup moins radiotoxiques.

Parmi les voies possibles, l'une d'entre elles consiste à remplacer les combustibles actuels (oxydes) par des combustibles carbures, plus denses et possédant une meilleure conductivité thermique que les combustibles oxydes.

Cependant, contrairement aux combustibles de type oxydes, les combustibles de type carbures peuvent réagir avec l'oxygène et, à l'état de poudre finement divisée, peuvent devenir pyrophoriques. Le caractère pyrophorique d'un composé est dû à une réaction fortement exothermique qui s'auto-amplifie et conduit à une ignition spontanée dans une atmosphère oxydante comme l'air.

Ce comportement pyrophorique des combustibles carbures peut poser des problèmes de sécurité et de sûreté lors des phases de fabrication, de retraitement, de transport et de stockage. Il doit être impérativement compris et maitrisé afin de définir des conditions sûres de manipulations. Il fait l'objet d'un programme d'étude dans le but de déterminer les domaines d'inflammation et de non inflammation des poudres à base de carbure d'uranium.

Ce travail comprend deux parties distinctes, mais complémentaires, qui sont d'une part une partie expérimentale d'acquisition de données cinétiques, et d'autre part une partie développant des modèles afin de prédire le comportement des poudres de carbure.

La partie expérimentale liée à ce travail consistera donc tout d'abord à préciser les mécanismes conduisant à la réaction pyrophorique d'une poudre de carbure d'uranium. Ensuite, il s'agira de déterminer les paramètres cinétiques intrinsèques à l'oxydation du carbure d'uranium pulvérulent.

Comme le montrera l'étude bibliographique, le phénomène pyrophorique est complexe et l'inflammation d'une poudre dépend de nombreux paramètres. Dans le cadre de cette étude, les lots de poudres obtenus seront synthétisés toujours selon le même protocole. L'influence de la granulométrie et de la surface spécifique sur l'inflammation du carbure d'uranium ne seront pas étudiées.

Les résultats obtenus expérimentalement serviront ensuite à l'élaboration de modèles pour l'oxydation des poudres de carbure d'uranium. Dans un premier temps ces modèles seront

appliqués à une poudre simplifiée mono-dispersée. Dans un deuxième temps, ils seront introduits dans un code de calculs afin de réaliser des simulations numériques. Ces simulations, après validation en les confrontant à des cas expérimentaux, permettront de prévoir le comportement - pyrophorique ou non - de la poudre de carbure d'uranium en fonction de l'environnement dans laquelle elle est conditionnée.

Le mémoire est constitué de six chapitres. Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique de la pyrophoricité. Le deuxième chapitre expose la méthode expérimentale et les matériaux utilisés dans le cadre de cette étude. Le troisième chapitre est consacré aux essais d'inflammation de la poudre de carbure d'uranium. Dans le quatrième chapitre est étudiée la cinétique d'oxydation des poudres de carbure d'uranium, sans inflammation. Les poudres sont alors caractérisées à divers stades de son oxydation. Le cinquième chapitre est consacré à la modélisation de la diffusion de l'oxygène dans UO_2 et le dernier chapitre présente les résultats des simulations du comportement pyrophorique de la poudre de carbure d'uranium.

Enfin, dans la conclusion générale, seront résumés les principaux résultats obtenus dans ce travail et des perspectives à cette étude seront également proposées.

L'objectif en termes d'application est de déterminer des conditions sûres de manipulation des poudres de carbure d'uranium.

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

1. Généralités sur la pyrophoricité

1.1. Définition

Un matériau est dit pyrophorique s'il peut s'enflammer spontanément dans l'air. C'est une propriété commune à de nombreuses poudres naturelles, minérales et métalliques [94YOD].

Lors d'une réaction exothermique au sein d'un matériau, l'énergie produite se répartit sous plusieurs formes. Une partie est évacuée vers l'environnement extérieur, et l'autre partie contribue à faire augmenter l'enthalpie du matériau et donc sa température.

La réaction devient pyrophorique lorsque le matériau ne parvient plus à dissiper suffisamment rapidement la chaleur de réaction libérée en son sein, ce qui conduit à une instabilité thermique. L'enthalpie du matériau augmente violemment car le surplus d'énergie n'est pas dissipé dans le milieu environnant, ce qui se traduit par une augmentation brutale de sa vitesse d'oxydation et de la libération d'énergie. La montée en température est exponentielle dans la phase initiale.

1.2. Paramètres principaux

Lors de l'inflammation d'un matériau à l'état de poudre ou massif, certains paramètres jouent un rôle important :

- **Paramètres intrinsèques au matériau :**
  - . Masse volumique du solide constituant la poudre
  - . Capacité calorifique de la poudre
  - . Conductivité thermique de la poudre
  - . Variation d'enthalpie lors de la réaction d'oxydation
  - . Cinétique de la réaction
  - . Surface spécifique de la poudre / granulométrie
  - . Compacité / Fraction volumique occupée par le solide réactif (cas des poudres)
  - . Emissivité (intervient principalement au moment de l'ignition)
  - . Stabilité physico-chimique et propriétés de l'oxyde formé

- **Paramètres liés à l'environnement :**
  - . Capacité calorifique (support, gaz)
  - . Conductivité thermique (support, gaz)
  - . Pression partielle des espèces oxydantes
  - . Diffusion et convection des espèces gazeuses (apport de réactif à la réaction)
  - . Température de l'environnement
  - . Facteur de forme du tas de poudre : Volume et surface d'échange

1.3. Température d'auto-inflammation ou d'ignition

D'après Tetenbaum al. [62TET], ce qui est appelé température d'auto-inflammation ou d'ignition, est donnée pour un matériau et une configuration particulière. Ce n'est pas une propriété intrinsèque à un matériau. La température d'auto inflammation / d'ignition est fortement dépendante de la géométrie et des paramètres principaux évoqués précédemment (§1.2).

Musgrave [72MUS] explique que la notion de température d'inflammation est ambiguë. Cela est dû au fait qu'il n'existe pas de procédure standard pour déterminer cette température. Musgrave décrit deux méthodes généralement utilisées afin de déterminer cette température.

- **Méthode itérative isotherme**. Dans cette méthode, le matériau est chauffé dans une atmosphère inerte jusqu'à une température donnée, puis une fois l'isotherme atteinte, une atmosphère oxydante est introduite. Si le matériau ne s'enflamme pas, la même expérience est réalisée à une température plus élevée. La température d'inflammation correspond à la plus basse température à laquelle l'ignition survient. Elle peut varier d'une centaine de degrés d'un essai à l'autre dans cette configuration.
- **Méthode dynamique unique**. Dans cette autre méthode, le matériau est soumis à un chauffage régulier (par exemple chauffage à 5°C par minute) dans une atmosphère oxydante. Au moment de l'ignition, la température du matériau augmente considérablement. La température d'inflammation est déterminée à partir de l'intersection de la tangente à l'évolution de la température avant l'ignition, et celle pendant l'ignition. Généralement, les températures d'inflammation mesurées avec cette méthode sont reproductibles à quelques degrés près.

2. Thermodynamique du système U-C-O

2.1. Introduction

Il est important de connaitre les domaines de stabilité des phases qui peuvent se former entre U et C dans le binaire U-C, notamment pour l'élaboration du carbure UC, mais également entre U et O. En effet, la synthèse bibliographique sur l'oxydation de l'UC qui va être présentée en détail plus loin dans ce chapitre (§4) mentionne la formation d'UO_2 et d'U_3O_8. L'étude de la stabilité de ces oxydes et l'ordre dans lequel ils apparaissent se base sur le diagramme d'équilibre binaire pour le système U-O.

Enfin, l'oxydation de l'UC par l'oxygène faisant intervenir trois éléments (U, C et O), les diagrammes binaires des systèmes U-C et U-O seront complétés par une présentation des équilibres dans le système ternaire U-C-O sous forme d'une section isotherme.

2.2. Système binaire U-C

La Figure 1 représente le diagramme d'équilibre binaire du système U-C.

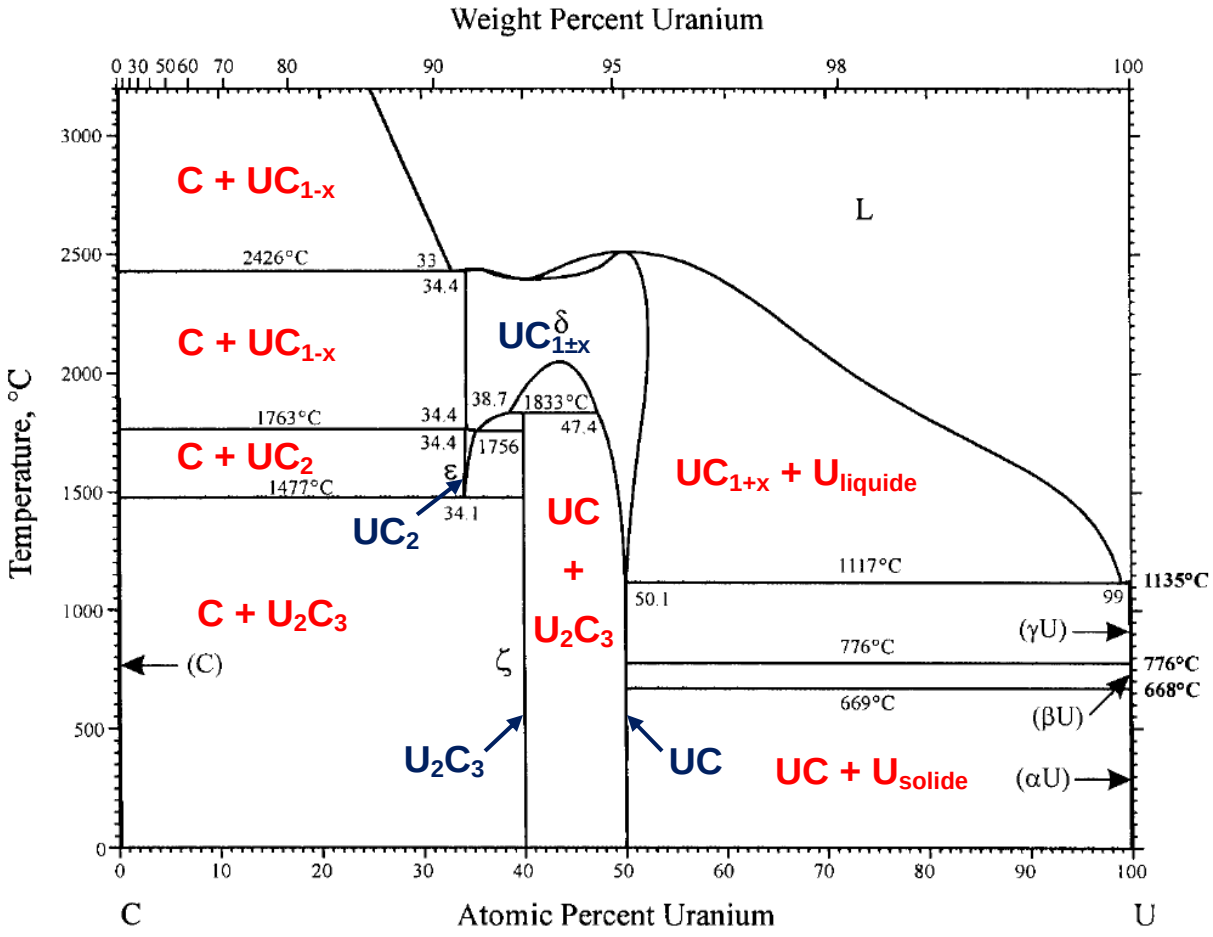


Figure 1 : Diagramme d'équilibre de phases du système binaire U-C calculé après optimisation par Chevalier et al. [CHE01]

Le carbone et l'uranium peuvent former trois carbures. **UC_2** (ε) est stable entre 1477°C et 1763°C. **U_2C_3** (ζ) qui est stable à la température ambiante se décompose à 1833°C. **UC** (δ) est une phase quasiment stœchiométrique à basse température et son domaine d'équilibre s'élargit fortement au-dessus de 1117°C.

Lors de l'étude expérimentale, la caractérisation des poudres d'UC fraichement synthétisées mettent en évidence la présence d'UC et d'UC_2. Or à basse température, ce sont normalement UC et U_2C_3 qui devraient être en équilibre d'après le diagramme de phases. Pour expliquer cela, il faut s'intéresser à la synthèse des billes de carbure d'uranium (Chapitre 2, §5.1). Celles-ci sont synthétisées par fusion à l'arc dans un four. Les billes sont disposées sur un support en cuivre refroidi en permanence par circulation d'eau à 20°C. Lorsque l'arc est stoppé, la bille est refroidie extrêmement rapidement jusqu'à 20°C. Cela correspond donc à une trempe du mélange uranium/carbone initialement liquide. Dans ces conditions, UC_2 ne parvient pas à se transformer en U_2C_3 et reste dans les billes d'UC obtenues. Cela explique qu'U_2C_3 ne soit pas observé lors des analyses par diffraction des rayons X (DRX).

Dans le cadre de la fabrication de combustible nucléaire de type carbures, l'utilisation d'un composé à très haut point de fusion permet de diminuer le risque de fusion du cœur en cas d'excursion en température. Dans ce cas, le composé le plus réfractaire est UC stœchiométrique. Cependant il est très difficile en pratique d'obtenir un UC parfaitement stœchiométrique. S'il est sous-stœchiométrique en carbone, le composé formé résultera d'un équilibre entre **UC** et **$U_{métal}$** et au-dessus de 1117°C une phase liquide apparaitr a. Pour éviter cela, le carbure préparé doit être légèrement sur-stœchiométrique en carbone de manière à ne faire apparaître que des équilibres entre carbures. Dans ce cas-là, le premier liquide n'apparaît qu'au-dessus de 2500°C.

Dans le chapitre « méthode expérimentale et matériaux » la méthode de synthèse du carbure sera présentée (Chapitre 2, §5). La composition moyenne du carbure tient compte des remarques précédentes et sera légèrement sur-stœchiométrique en carbone (composition moyenne $UC_{1,04}$).

2.3. Système binaire U-O

La Figure 2 représente le diagramme d'équilibre binaire du système U-O.

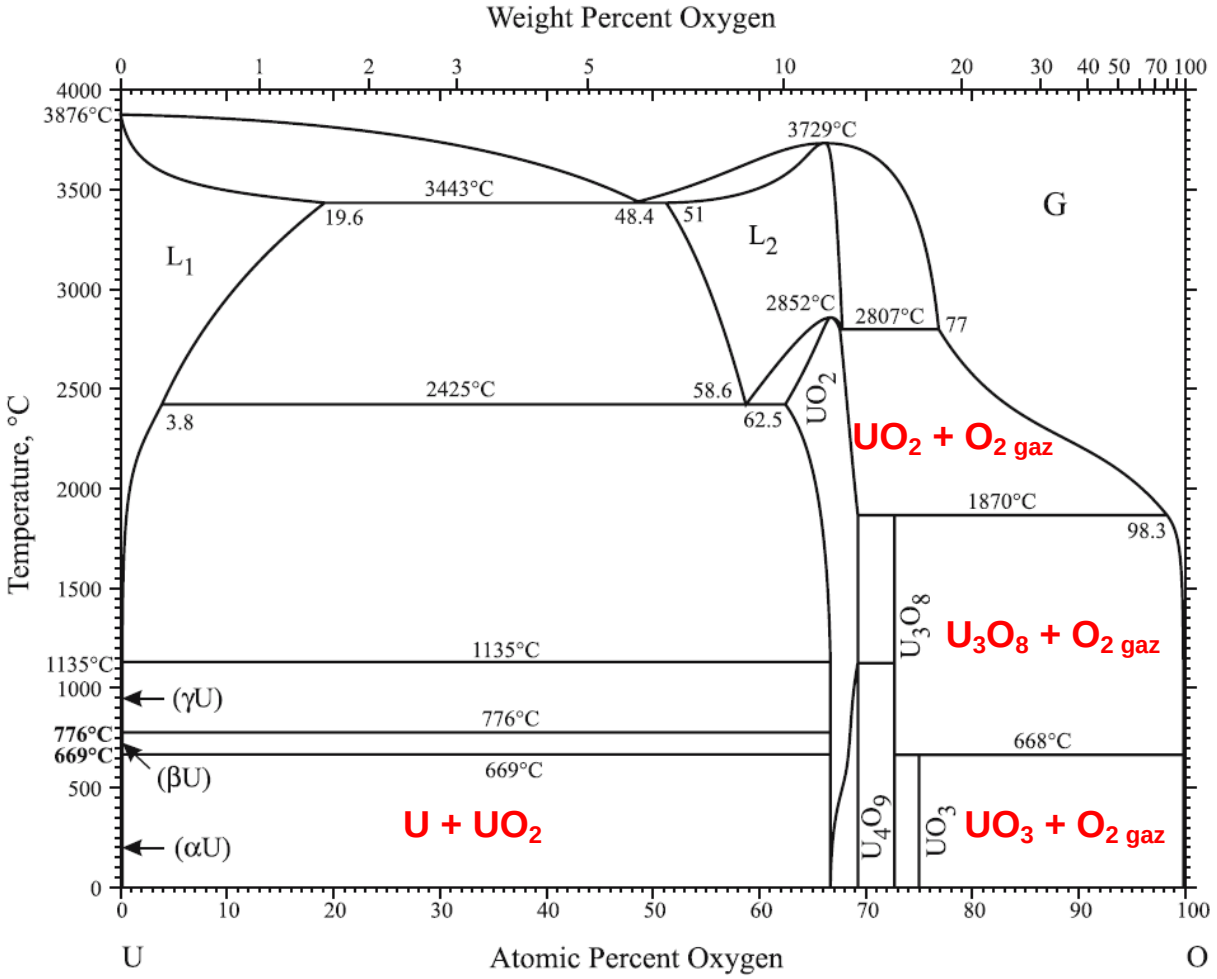


Figure 2 : Diagramme d'équilibre de phases du système binaire U-O calculé après optimisation par Chevalier et al. [CHE02]

Depuis la température ambiante jusqu'à 2425°C, le premier oxyde formé en équilibre avec l'uranium est $\mathbf{UO_{2-x}}$ (dont la sous-stœchiométrie s'amplifie si la température augmente).

Toujours depuis la température ambiante jusqu'à 1870°C, le deuxième oxyde formé est $\mathbf{U_4O_9}$ (quasi-stœchiométrique) en équilibre avec $\mathbf{UO_{2+x}}$ (dont la sur-stœchiométrie s'amplifie si la température augmente) et avec le troisième oxyde $\mathbf{U_3O_8}$. Au-dessus de 1870°C seul $\mathbf{UO_2}$ est stable en équilibre avec l'oxygène gazeux.

Enfin, depuis la température ambiante jusqu'à 668°C, le cinquième et dernier oxyde stable est $\mathbf{UO_3}$ en équilibre avec $\mathbf{U_3O_8}$ et avec une phase gazeuse. Au-dessus de 668°C, seul $\mathbf{U_3O_8}$ est stable en équilibre avec l'oxygène gazeux.

2.4. Détail des limites de phase du composé $UO_{2\pm x}$

La Figure 3 représente la partie du diagramme binaire U-O (Figure 2) contenant le domaine de stabilité d'$UO_{2\pm x}$. Le calcul a été réalisé par Christian Chatillon à partir des données optimisées de Guéneau et al. [06GUE].

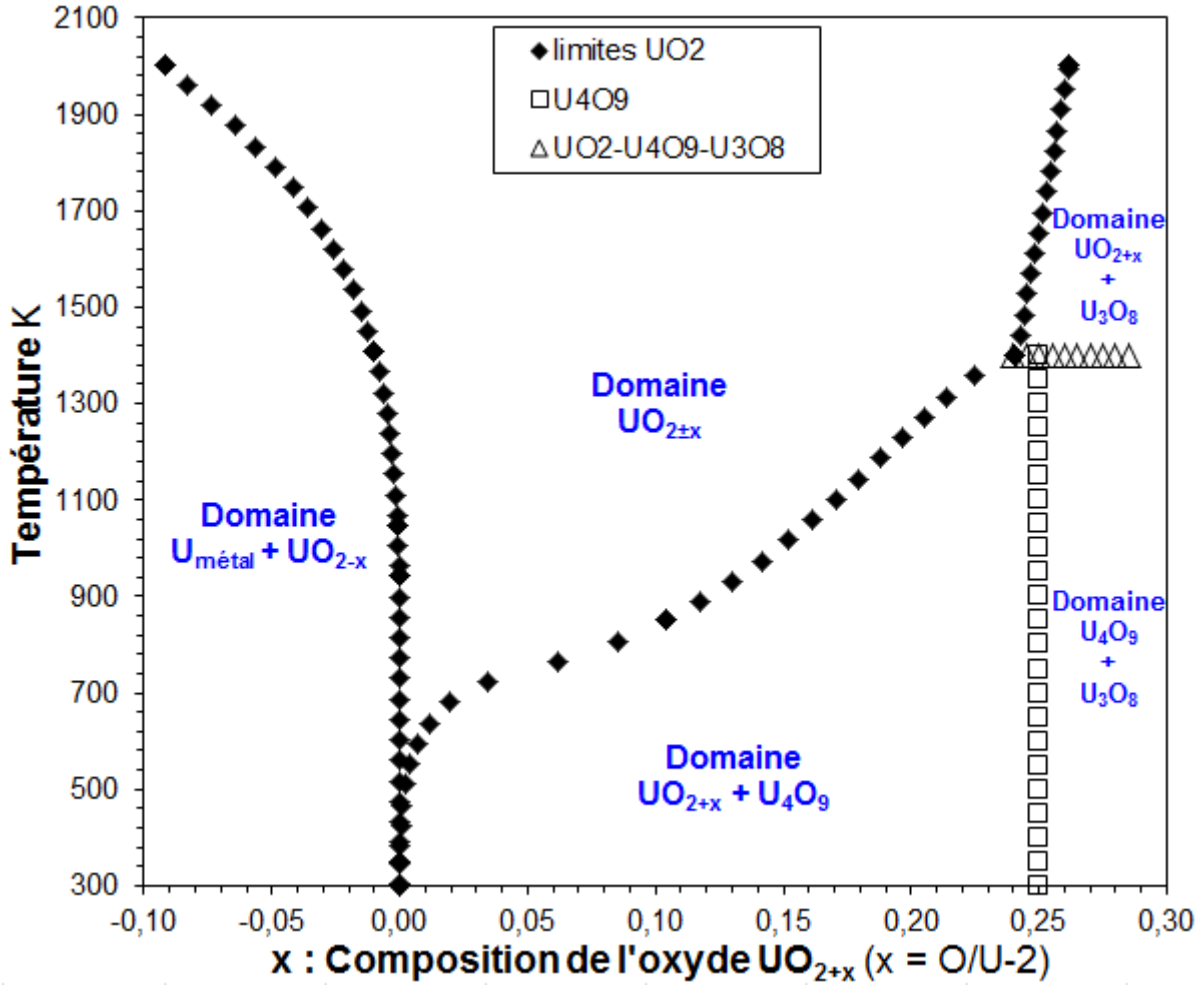


Figure 3 : Diagramme d'équilibre de phases calculé par Christian Chatillon après optimisation par Guéneau et al. [06GUE] pour l'oxyde $UO_{2\pm x}$ en fonction de la composition et de la température

Le premier oxyde en équilibre avec l'uranium se trouve être **UO_{2-x}**. A basse température ($T \leq 500K$), la composition de cet oxyde est quasi stœchiométrique ($x \approx 0$). Cependant, cela n'est plus exact lorsque la température augmente car il existe un domaine de composition qui s'élargit considérablement à plus haute température.

Dans l'autre sens, si on l'enrichit en oxygène, UO_{2+x} atteint sa limite de phase riche en oxygène. Il est en équilibre avec U_4O_9 au-dessous de 1400 K environ et il est en équilibre avec U_3O_8 au-dessus. L'écart à la stœchiométrie d'UO_{2+x} saturé en oxygène s'amplifie également si la température augmente.

De manière générale, lorsque la composition d'UO_2 n'est pas connue, ou si cette dernière est variable, cet oxyde sera noté $UO_{2\pm x}$.

2.5. Ternaire U-C-O

Lors de l'oxydation du carbure d'uranium, trois éléments sont présents : **U**, **C** et **O**. Des études ont été menées sur les équilibres possibles et ont conduit à la mise en évidence d'un oxycarbure $\mathbf{UC_{1-x}O_x}$.

2.5.1. Section isotherme du ternaire U-C-O à 500 K

La Figure 4 représente une section isotherme simplifiée du ternaire U-C-O calculée à 500 K [09GUY]. U_4O_9 et U_3O_8 n'ont pas été pris en compte dans le calcul.

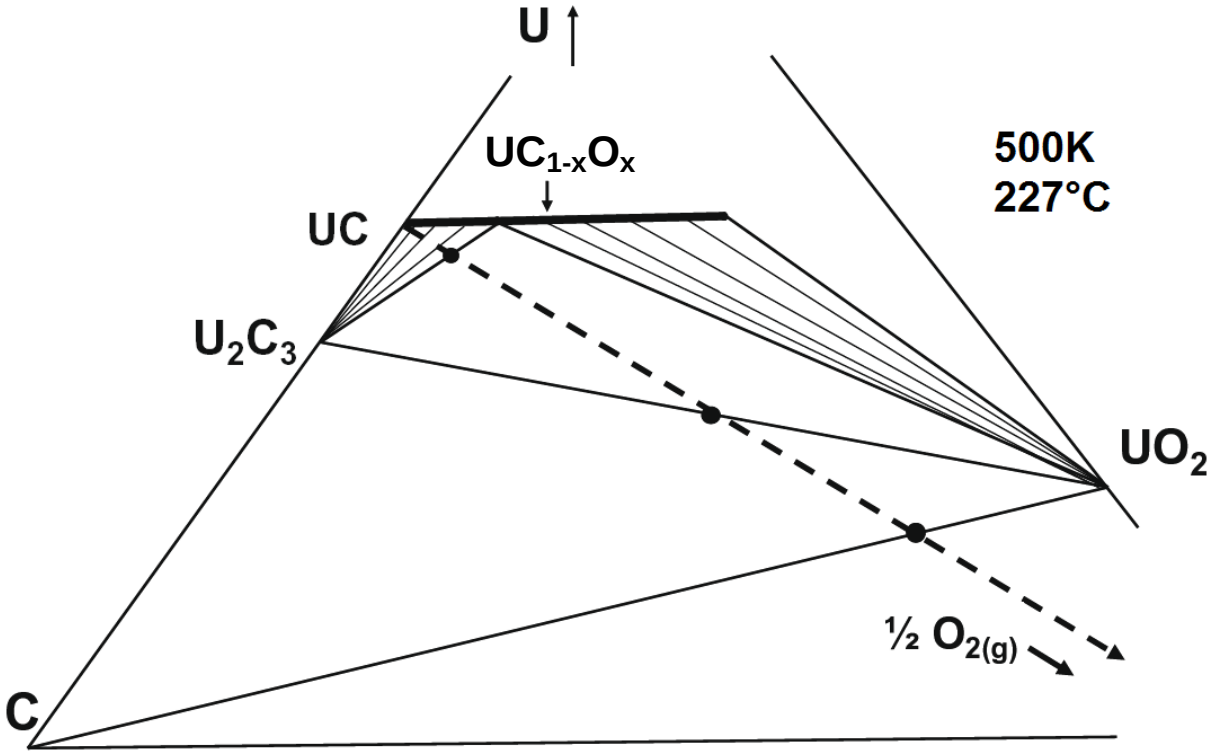


Figure 4 : Diagramme d'équilibre de phase calculé du ternaire U-C-O à 500 K (227℃) à pression totale fixe et égale à 1 bar

Les produits de réaction de l'oxydation du carbure d'uranium par l'oxygène gazeux sont donnés par la trajectoire suivie (flèche en pointillé) dans le diagramme ternaire U-C-O partant d'UC (à gauche au milieu) en direction d'O_2 (en bas à droite). Les différents auteurs qui ont étudié l'inflammation des poudres d'UC mentionnent des températures d'ignition généralement basses comprises entre 0℃ et 600℃ (§ 3). Le diagramme calculé à 500 K (223℃) sur la Figure 4 est parfaitement représenta tif des équilibres existants sur la gamme de température mentionnée (aucun grand changement n'est à noter dans les équilibres présents à 500 K jusqu'à 1600 K).

Dans ce diagramme, les phases susceptibles d'être formés durant l'oxydation d'UC sont U, U_2C_3, UCO, UO_2, et C.

U_4O_9 et U_3O_8 ne sont pas représentés sur ce diagramme, tout comme les espèces gazeuses (le monoxyde de carbone (CO) ainsi que le dioxyde de carbone (CO_2) peuvent se former).

2.5.2. Détail sur l'oxycarbure d'uranium : $UC_{1-x}O_x$

L'oxycarbure d'uranium $UC_{1-x}O_x$ présente un large domaine de composition lié à la substitution du carbone par l'oxygène. De plus, Guéneau et al. [03GUE] expliquent qu'il y a un bon accord entre les différents auteurs sur le fait que le paramètre de maille de l'oxycarbure d'uranium diminue avec une teneur croissante d'oxygène. A ce titre, une revue bibliographique de l'évolution du paramètre de maille de la solution solide UCO a été effectuée par Le Guyadec et al. [09GUY]. Les résultats sont reportés sur la Figure 5. La partie du diagramme d'intérêt dans cette étude, est celle en équilibre avec les carbures ou en équilibre avec UO_2, soit la partie haute de la Figure 5.

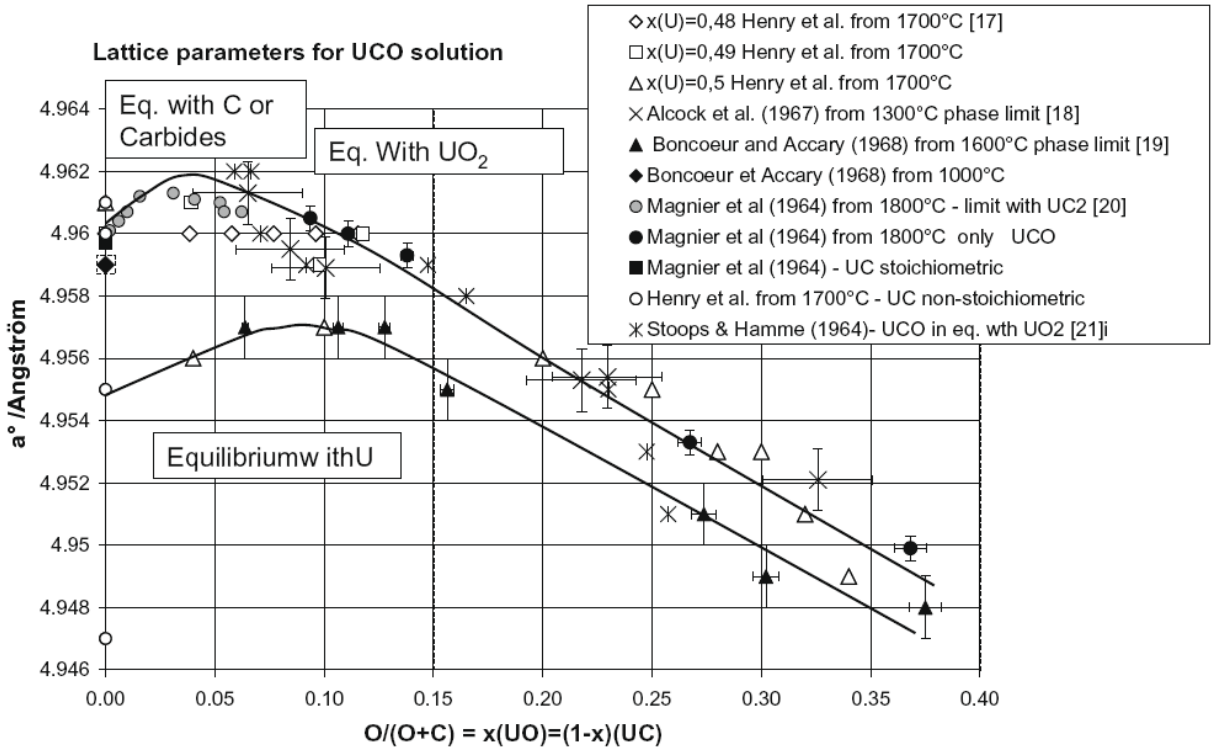


Figure 5 : Evolution du paramètre de maille de la solution solide UCO en fonction de sa composition d'après [09GUY]

L'évolution du paramètre de maille du l'UC en présence d'oxygène permet de conclure sur l'existence de l'oxycarbure. En effet, entre UC et $UC_{0,9}O_{0,1}$, le paramètre de maille passe apparemment par un maximum à 4,962Å pour la composition $UC_{0,96}O_{0,04}$. A partir de la composition $UC_{0,9}O_{0,1}$, le paramètre de maille diminue de manière régulière avec la teneur en oxygène dans la solution solide UCO. Ceci sera également observé dans ce travail (Chapitre 4, §5).

2.6. Enthalpie de réaction

2.6.1. Introduction

L'étude des équilibres thermodynamiques fournit une liste de composés susceptibles d'être formés avec le temps lors de l'oxydation du carbure d'uranium par un gaz contenant de l'oxygène. Faire un bilan énergétique entre l'espèce de départ (UC) et les espèces formées (UO_2, U_3O_8, CO_2) permet d'évaluer l'enthalpie de réaction notée ΔH_r. La réaction est dite exothermique si $\Delta H_r < 0$ et endothermique si $\Delta H_r > 0$.

2.6.2. Calcul des enthalpies de réactions

La Figure 6 représente l'enthalpie de réaction pour une oxydation complète d'UC en U_3O_8 et CO_2 (composés thermodynamiquement stables dans les conditions normales de pression et de température).

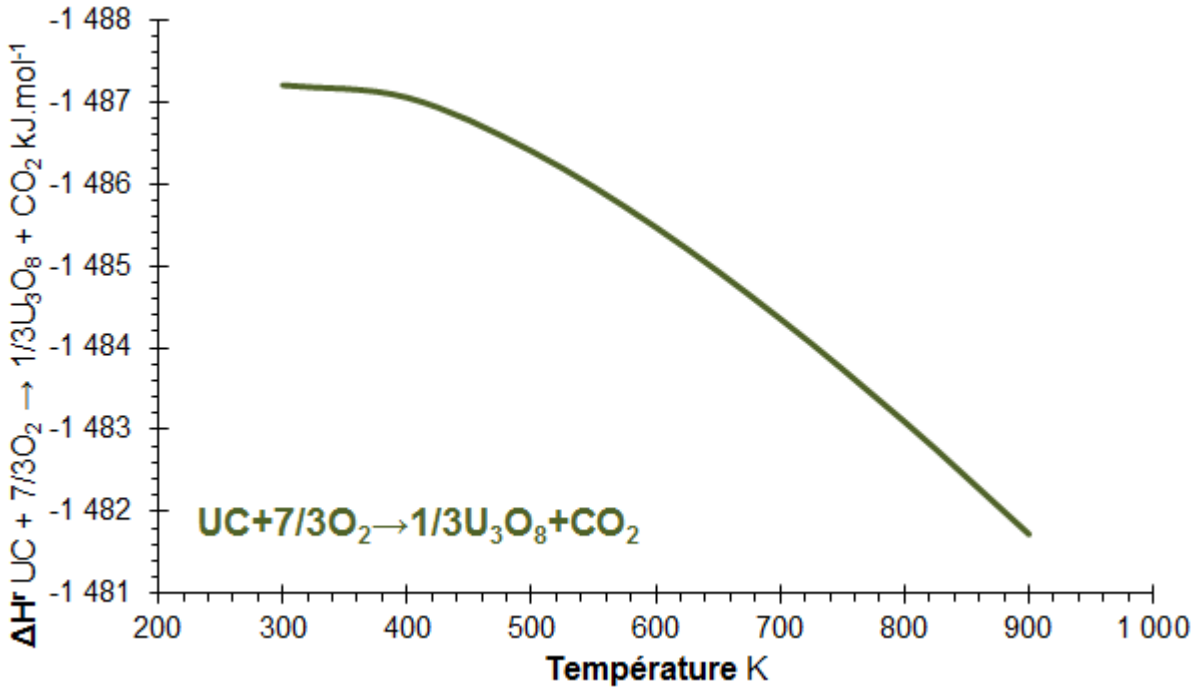


Figure 6 : Evolution en fonction de la température de l'enthalpie de réaction pour la réaction complète d'oxydation d'UC en U_3O_8 et CO_2 [89BAR]

Le bilan d'enthalpie montre que la réaction complète d'oxydation d'UC est fortement exothermique. La chaleur de réaction (exothermique) varie peu avec la température et vaut en moyenne -1485 kJ.mol^{-1} entre 300 K et 900 K. Cette réaction fortement exothermique est responsable de la pyrophoricité des poudres de carbure d'uranium à basse température.

D'après le diagramme d'équilibre dans le ternaire U-C-O (Figure 4), la première réaction conduirait à la formation d'UO2 et d'U_2C_3. Cependant, ce composé est cinétiquement difficile à former. La première réaction la plus probable conduit à la formation d'UO_2 et de carbone. L'enthalpie de réaction pour cette première oxydation est renseignée sur le graphique de la Figure 7 qui suit.

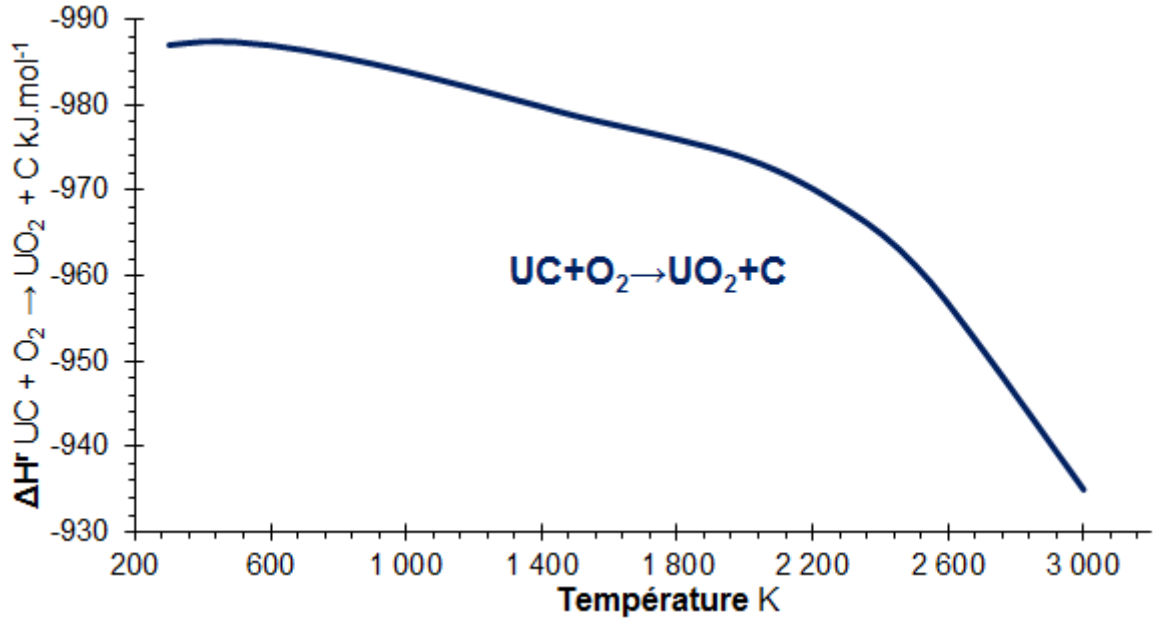


Figure 7 : Evolution en fonction de la température de l'enthalpie de réaction pour la réaction d'oxydation d'UC en UO_2 + C [89BAR]

La première étape d'oxydation du carbure d'uranium libère à elle seule -985 kJ.mol^{-1} en moyenne entre 300 K et 1000 K. Cela représente près de 66% de l'énergie libérée pour la réaction totale (-1485 kJ.mol^{-1}).

L'UO_2 formé s'oxyde à son tour pour former l'oxyde final U_3O_8. L'enthalpie de réaction pour cette deuxième oxydation est renseignée sur le graphique de la Figure 8 qui suit.

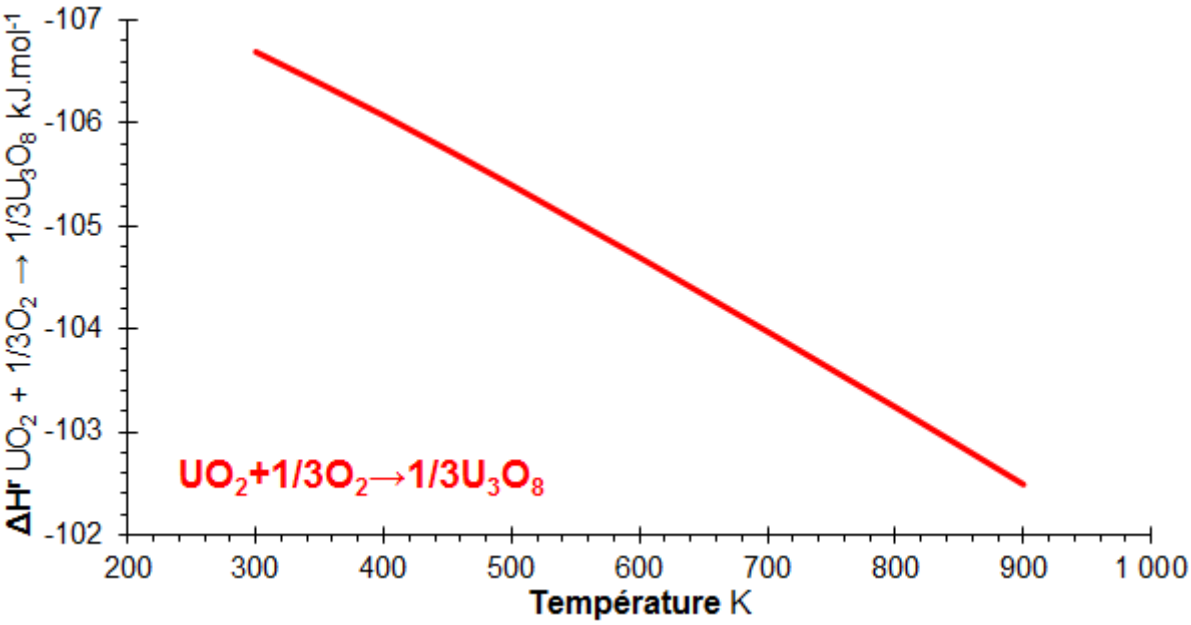


Figure 8 : Evolution en fonction de la température de l'enthalpie de réaction pour la réaction d'oxydation d'UO_2 en U_3O_8 [89BAR]

La deuxième étape consistant à oxyder UO_2 en U_3O_8 libère seulement -106 kJ.mol^{-1} en moyenne entre 300 K et 900 K. Cette contribution est faible et représente environ 7% de l'énergie libérée pour la réaction totale d'UC (-1485 kJ.mol^{-1}).

Enfin, le carbone présent en équilibre avec les oxydes d'uranium est lui-même en équilibre avec le CO_2. L'enthalpie de réaction pour cette dernière oxydation est renseignée sur le graphique de la Figure 9 qui suit.

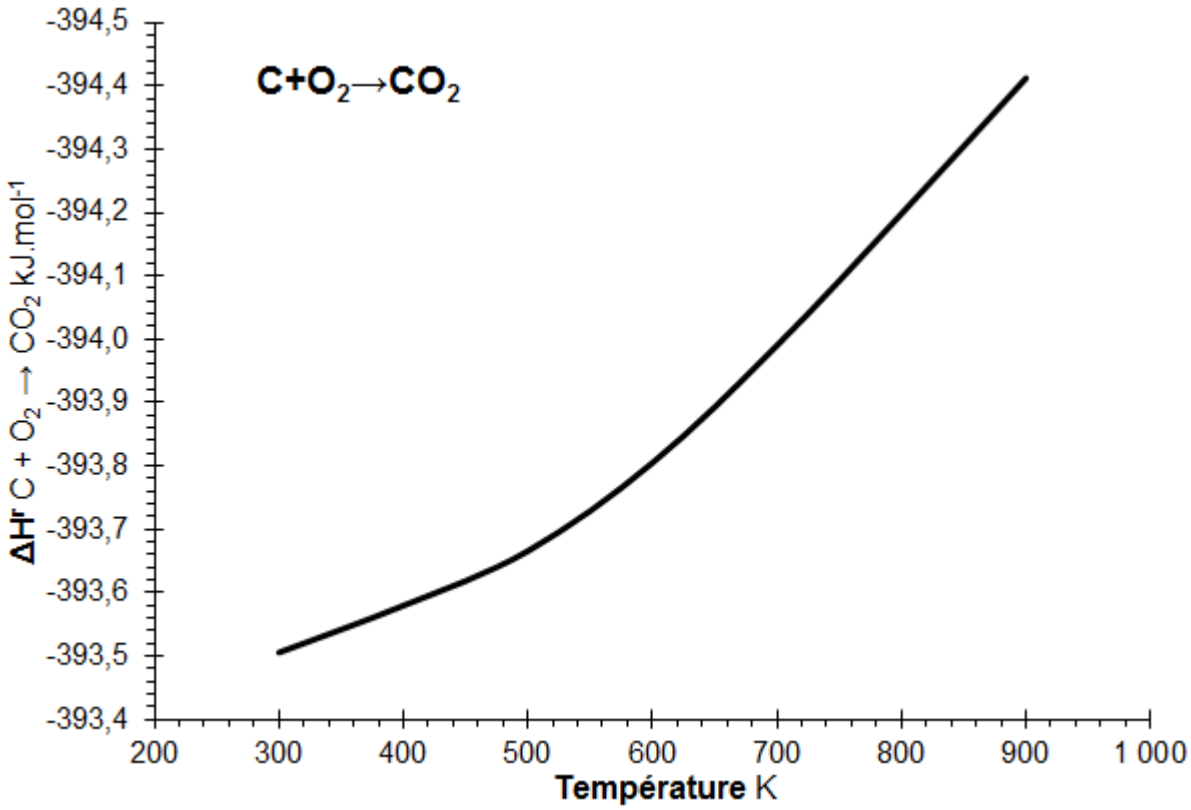


Figure 9 : Evolution en fonction de la température de l'enthalpie de réaction pour la réaction d'oxydation de C en CO_2 [89BAR]

La dernière étape consistant à oxyder le carbone en CO_2 libère -394 kJ.mol^{-1} en moyenne entre 300 K et 1000 K. Cela représente 27% de l'énergie libérée pour la réaction totale d'UC (-1485 kJ.mol^{-1}).

2.6.3. Conclusion

L'oxydation du carbure d'uranium est fortement exothermique avec une libération de chaleur de -1485 kJ.mol^{-1} pour la réaction complète de l'UC en U_3O_8 et CO_2. Elle peut être décomposée en trois sous-réactions élémentaires toutes exothermiques. La principale source de chaleur provient de la première oxydation qui forme de l'UO_2 en libérant les deux tiers de la chaleur de réaction complète (66%). Il sera démontré dans ce travail (Chapitre 6) que cette seule contribution peut être suffisante pour expliquer la pyrophoricité du carbure d'uranium.

3. Pyrophoricité du monocarbure d'uranium (UC)

L'inflammation du monocarbure d'uranium (UC) résulte de sa réaction d'oxydation exothermique rapide en présence d'oxygène. Lorsque l'UC est à l'état de poudre, la chaleur libérée due à la réaction d'oxydation, est véhiculée par conduction dans la poudre pour être enfin échangée avec l'environnement extérieur. Toutefois, si cet échange ne parvient plus à évacuer toute la chaleur produite, la poudre peut s'échauffer brutalement et provoquer dans certaines conditions son ignition.

Les étapes et les mécanismes proposés dans la littérature qui peuvent conduire à l'ignition du carbure d'uranium sont maintenant présentés.

3.1. Effet de la pression partielle

Sowden et al. [64SOW] ont étudié l'effet de la teneur en oxygène sur l'inflammation d'une masse de 1,5 g de poudre d'UC, posé sur un disque poreux dans un tube de 10 mm de diamètre. Leur poudre présente une surface spécifique mesurée au BET de 480 $m^2.kg^{-1}$. D'après eux, la température d'ignition varie très peu sur une gamme de masse allant de 0,5 à 2,2 g, Les essais ont été réalisés sous un débit gazeux de 8,4 $l.h^{-1}$ avec plusieurs atmosphères : oxygène pur, air, Ar + 10% O_2 et Ar + 3% O_2. Le gaz passant à travers la poudre est admis initialement à 0°C puis soumis à u ne chauffe de 7°C.min^{-1} jusqu'à atteindre un palier à 300°C. Avant leur expérimentation, les poudres ont été stockées durant plus d'un mois dans l'air du laboratoire à température ambiante (présence d'humidité).

Tous les échantillons s'enflamment ou réagissent de manière comparable à la même température. Cependant la réaction devient progressivement moins violente à mesure que la pression partielle d'O_2 diminue (Figure 10). La teneur en carbone résiduel dans la poudre après refroidissement s'avère d'autant plus élevée que la pression partielle d'O_2 dans le gaz est faible (La méthode pour le dosage du carbone n'est pas précisée).

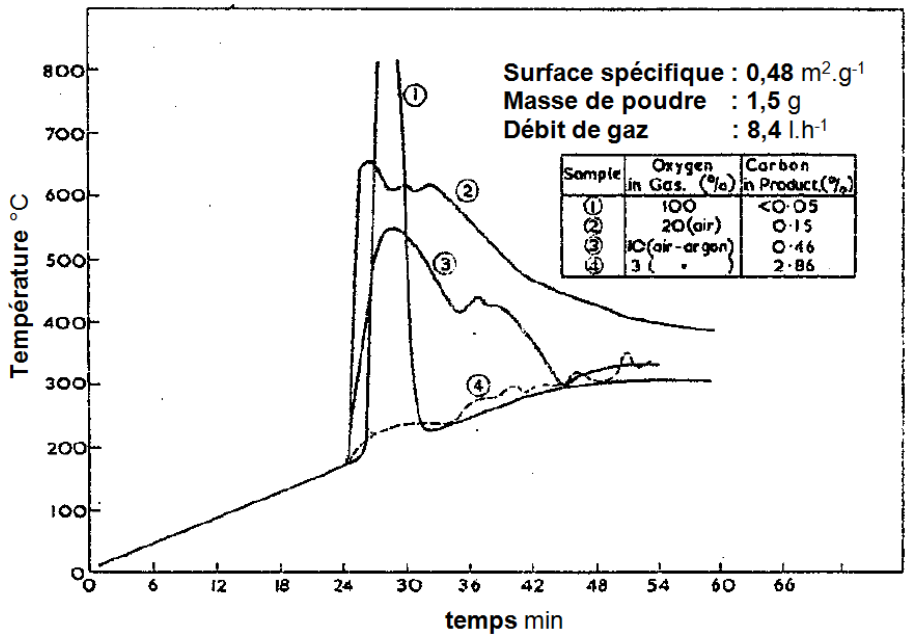


Figure 10 : Influence de la pression partielle d'O_2 sur l'inflammation et le profil de température de l'UC [64SOW]

Dell et Wheeler [67DEL] se sont également penchés sur la pyrophoricité d'UC. Ils ont étudié l'ignition de poudre d'UC broyée à la main sous différentes pressions d'air et d'oxygène (ni la granulométrie ni la surface spécifique des poudres d'UC ne sont précisées). Ils ont mis en évidence la différence entre des essais menés avec une circulation des gaz autour de la poudre et une atmosphère statique. Leurs expériences sont basées sur l'utilisation de trois lots de poudre. Le lot RC/3 est obtenu par carbothermie tandis que les lots MC/1 et MC/2 sont obtenus par fusion à l'arc. Le lot MC/1 est préparé en introduisant dans le four à arc le carbone en quantité légèrement sur-stœchiométrique ($UC_{1,01}$) alors que le lot MC/2 est préparé en introduisant dans le four à arc le carbone en quantité légèrement sous-stœchiométrique ($UC_{0,93}$).

Les essais sont réalisés dans une thermobalance, avec une masse d'UC d'environ 70 mg placée dans un godet en silice. La rampe de chauffage de la poudre est fixée à 10°C.min $^{-1}$.

Le graphique de gauche sur la Figure 11 représente les essais réalisés sous une atmosphère statique. Tout d'abord, les auteurs constatent que l'ignition ne débute que lorsque le taux d'avancement de la réaction est de l'ordre de 20% (basé sur une transformation de l'UC en U_3O_8), la température est alors de l'ordre de 365°C. En suite, pour une pression de 507 Torr d'oxygène (67,5 kPa), l'ignition se propage jusqu'à la fin de l'oxydation alors que pour une pression de 49,4 Torr d'oxygène (6,3 kPa) ou une pression réduite d'air, l'ignition s'arrête avant la fin de la réaction à cause d'un manque d'oxygène. Dans ce cas, après l'ignition, la réaction d'oxydation se poursuit plus lentement.

Le graphique de droite sur la Figure 11 montre la différence entre une atmosphère statique et une circulation des gaz autour de poudre d'UC.

Ils constatent que la circulation du gaz (le débit de gaz n'est pas précisé) conduit à une réaction complète de l'UC lors de l'ignition sous une pression partielle d'oxygène de 6,3 kPa et ce quel que soit l'échantillon. Les même essais opérés en statique montrent que la réaction n'est que partielle à l'issue de l'ignition et se poursuit ensuite plus lentement.

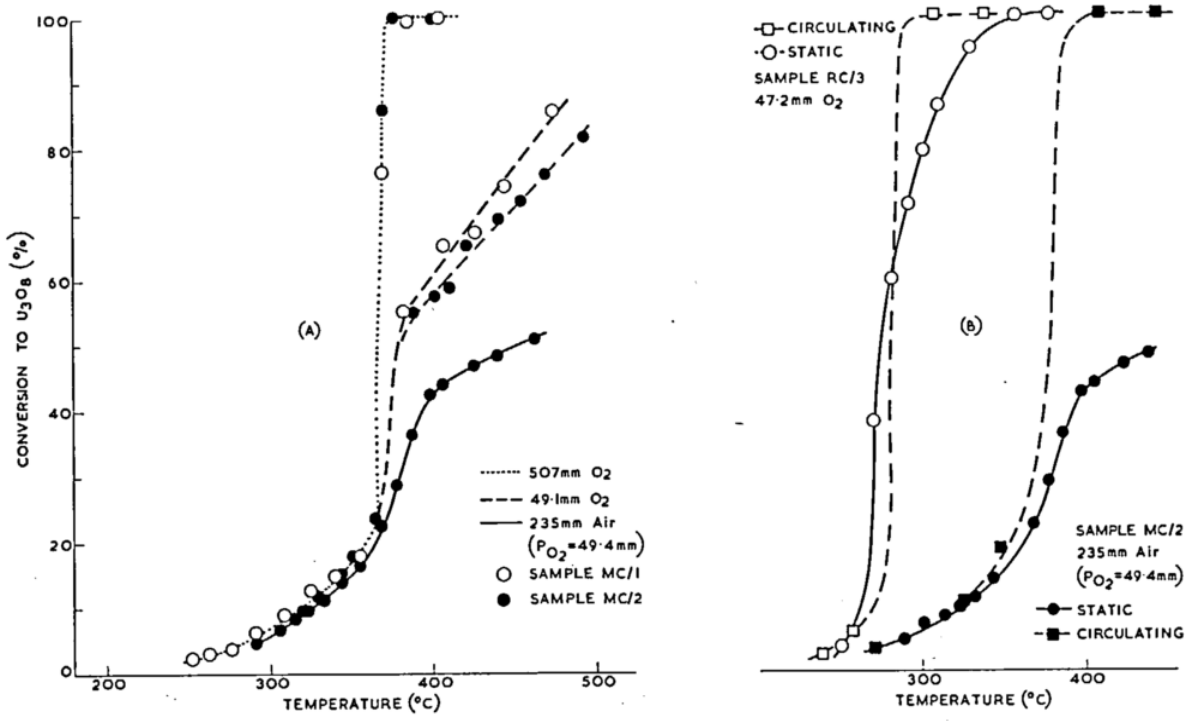


Figure 11 : Influence de la pression d'O_2 sur l'ignition (à gauche) et influence de la circulation du gaz sur l'ignition (à droite) [67DEL]

Mukerjee et al. [94MUK] ont mis en évidence une pression partielle en oxygène critique pour laquelle une poudre constituée de microsphères de monocarbure d'uranium s'enflamme spontanément. Le Tableau 1 rassemble les caractéristiques des microsphères qu'ils ont utilisées.

Diamètre des sphères	500 µm
Masse volumique	13,0 $g.cm^{-3}$
Surface spécifique	100 $m^2.kg^{-1}$
Taille moyenne des pores	8,1 nm
Teneur massique en O	0,10 %
Teneur massique en U	95,05 %
Teneur massique en C	4,85 %
Température de synthèse	1973 K

Tableau 1 : Récapitulatif des caractéristiques des microsphères de carbure d'uranium utilisées par Mukerjee et al. [94MUK]

Les microsphères sont disposées dans un creuset en acier inoxydable situé juste en dessous d'un tube acheminant le gaz. Le flux du gaz est contrôlé ainsi que sa pression partielle en oxygène.

Les masses de leurs échantillons sont comprises entre 12 et 13 mg. La poudre est ensuite soumise à un chauffage à 4°C.min^{-1}. Selon eux, pour une pression partielle en oxygène de 30 kPa, l'auto-inflammation du carbure survient à une température de 217°C.

3.2. Effet de la surface spécifique

Sowden et al. [64SOW], dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment (§3.1), se sont également penchés sur l'influence de la surface spécifique de la poudre sur sa température d'ignition. Cette fois-ci, la composition du gaz est constante, tous les essais ont été réalisés sous air (Ils précisent que saturer l'air de vapeur d'eau ne change pas la température d'ignition de la poudre). Leurs résultats sont présentés dans le Tableau 2.

Mode d'élaboration	**Traitement physique**	**Carbone** % massique	**Surface Spécifique** $m^2.kg^{-1}$	$T_{ignition}$ (1) ℃
Oxyde -C	Broyeur à boulets	4,86	20	>600
Fusion à l'arc	Non précisé	4,72	22	600
Fusion à l'arc	Broyé à la main	4,72	90	390
Oxyde -C	Non précisé	4,78	130	210
Oxyde -C	Broyé à la main	4,78	480	180
Oxyde -C	Broyeur à boulets	4,78	1800	0

(1) dans l'air.

Tableau 2 : Température d'ignition de l'UC massif ou pulvérulent en fonction de la surface spécifique [64SOW]

D'après leurs résultats, quelles que soient les méthodes d'élaboration et le broyage, la température d'ignition s'abaisse si la surface spécifique est augmentée. Pour une poudre de surface spécifique mesurée au BET de 1800 $m^2.kg^{-1}$, l'ignition est survenue à 0℃, c'est-à-dire directement après le départ de l'expérience.

3.3. Conclusions

Pour une poudre de carbure d'uranium donnée, la teneur en oxygène ne semble pas avoir d'influence sur la température d'inflammation, mais plutôt sur le déroulement de la réaction durant et après l'ignition. Plus la teneur en oxygène est faible, pour un débit de gaz donné, plus l'augmentation de la température de l'échantillon reste limitée et plus la réaction est partielle à l'issue de l'inflammation. De même si l'inflammation a lieu sous gaz statique, la réaction ne sera que partielle à l'issue de l'inflammation. Au-dessous d'une pression partielle d'oxygène critique, l'inflammation peut ne plus avoir lieu, mais laisse place à une oxydation lente.

Si la pression d'oxygène n'a que peu d'influence sur la température d'ignition, il en est tout autrement de la surface spécifique. L'augmentation de la surface spécifique de la poudre de carbure d'uranium conduit à une forte diminution de la température d'inflammation. Ceci augmente les risques liés à l'utilisation de poudres finement divisées.

4. Oxydation d'UC par de l'oxygène sec

4.1. Effet de la vitesse de chauffe

Mukerjee et al. [94MUK] ont étudié l'influence de la vitesse de chauffe sur l'oxydation de microsphères de carbure d'uranium dans une atmosphère constituée d'un mélange d'argon et d'oxygène. Les propriétés des microsphères ont déjà été présentées dans le Tableau 1. Selon eux, la vitesse de chauffe change sensiblement le déroulement de l'oxydation. Pour des essais d'oxydation réalisés avec 12 mg de poudre d'UC constituée de microsphères, sous une pression partielle d'oxygène de 10 kPa, l'effet de la vitesse de chauffe est représenté sur la Figure 12.

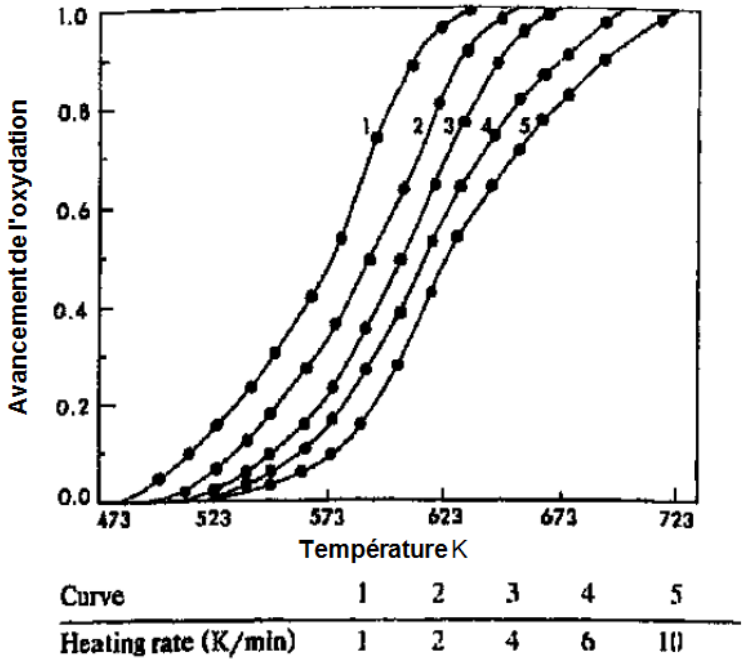
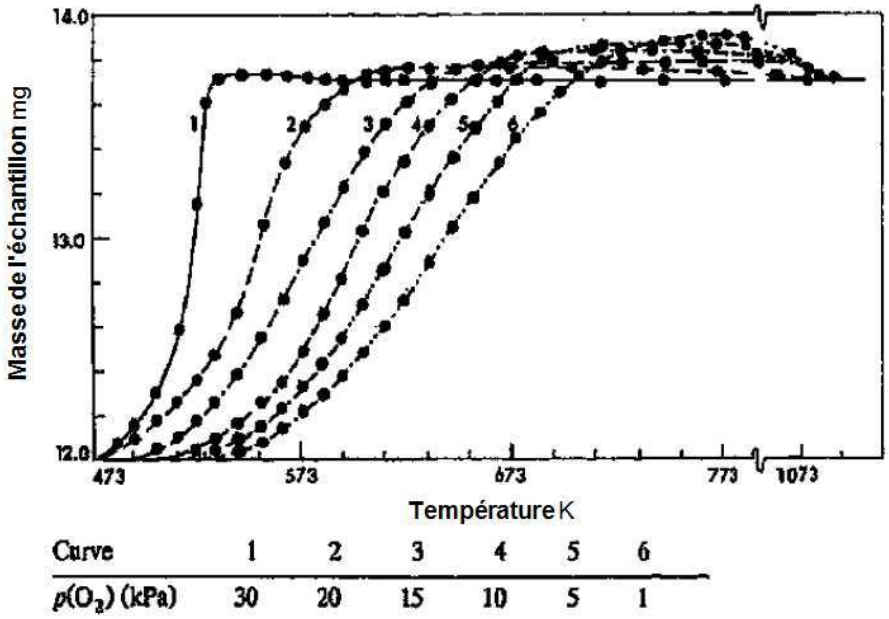


Figure 12 : Evolution de l'avancement de l'oxydation de microsphères d'UC soumises à plusieurs vitesses de chauffe [94MUK]

Il semblerait que la température de fin de la réaction d'oxydation augmente avec la vitesse de chauffe. Elle passe de 633 K pour une vitesse de chauffe de 1 °C.min $^{-1}$, à 733 K pour une vitesse de chauffe de 10 °C.min $^{-1}$ (Figure 12). Les auteurs ne le mentionnent pas, mais cela pourrait être dû au retard thermique aussi bien de la poudre que du capteur qui augmente lorsque la vitesse de chauffage augmente.

4.2. Effet de la pression partielle d'oxygène

L'effet de la pression partielle d'oxygène sur le déroulement de l'oxydation de poudre de carbure d'uranium a été étudié par Mukerjee et al. [94MUK]. La Figure 13 représente l'évolution de la prise de masse d'échantillons de 12 mg de carbure d'uranium soumis à un chauffage de 4 °C.min $^{-1}$ et pour différentes pressions partielles d'oxygène dans le gaz. Le palier final atteint par tous les essais correspond à une masse finale théorique légèrement supérieure à la transformation des 12 mg d'UC en U_3O_8 (13,5 mg).



(Masse de poudre 12 mg, vitesse de chauffe 4 °C.min $^{-1}$)

Figure 13 : Evolution de la masse en fonction de la température pour l'oxydation des microsphères d'UC sous différentes pressions d'oxygène [94MUK]

Selon Mukerjee et al. [94MUK], ces microsphères de carbure d'uranium placées dans l'oxygène peuvent conduire à une inflammation spontanée du matériau. Il faut pour cela que la pression partielle d'oxygène soit suffisante. Si cette dernière est trop faible, le phénomène d'ignition peut disparaître, laissant place à une oxydation lente du matériau à partir d'une température d'initiation.

Ainsi, ils observent une ignition à 490K pour une pression partielle d'oxygène de 30 kPa (courbe 1 sur la Figure 13). Cette ignition disparaît pour des pressions partielles d'oxygène inférieures à 20 kPa (courbes {2, 3, 4, 5, 6} sur la Figure 13), et les auteurs n'observent plus qu'une oxydation lente. Ils définissent alors la température d'initiation qui correspond visuellement sur les thermogrammes à la température pour laquelle le signal commence à évoluer de manière significative.

Dans le Tableau 3 sont indiquées les différentes températures d'initiation (ou d'ignition dans le cas échéant) qu'ils ont obtenues en fonction de la pression partielle d'oxygène.

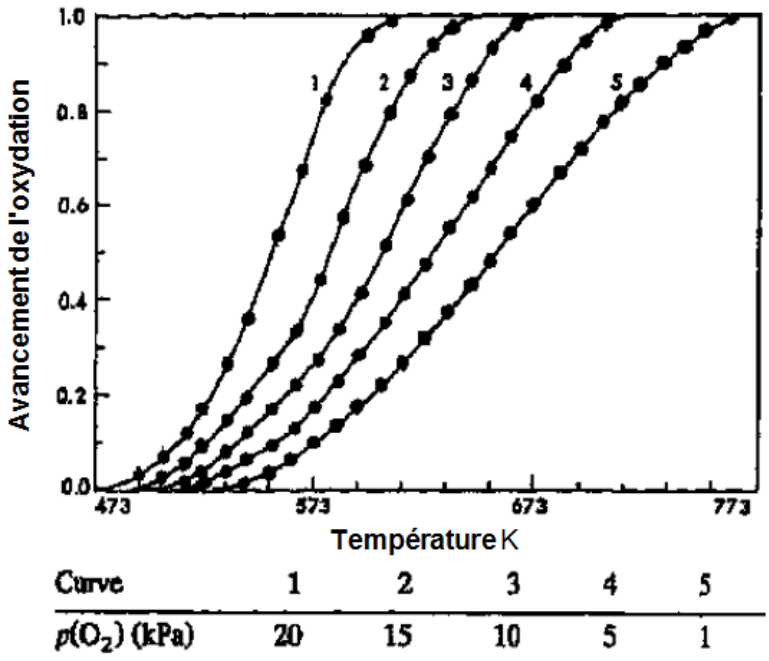
Pression partielle d'O_2 (kPa)	**Température d'initiation** (± 3 K)	**Température de fin de réaction** (± 3 K)
1	534	773
5	522	725
10	498	683
15	493	661
20	474	615
30	490 (ignition)	533

(Masse de poudre 12-13 mg, vitesse de chauffe 4 °C. min^{-1})

Tableau 3 : Evolution de la température d'initiation de la réaction en fonction de la pression d'oxygène [94MUK]

La température d'initiation de la réaction d'oxydation à 30 kPa n'est pas précisée par les auteurs. Dès 473 K, d'après la courbe 1 de la Figure 14, la vitesse de la réaction est décelable.

La Figure 14 reprend les résultats de la Figure 13 mais cette fois, c'est l'avancement de l'oxydation qui est exprimé en fonction de la température pour différentes pression d'oxygène calculé selon une conversion de l'UC en U_3O_8.



(Masse de poudre 12-13 mg, vitesse de chauffe 4 °C. min^{-1})

Figure 14 : Evolution de l'avancement de l'oxydation de microsphères d'UC soumises à différentes pressions d'oxygène [94MUK]

Murback [61MUR] a également étudié l'oxydation de l'UC sous différentes pressions d'oxygène. Pour ces essais d'oxydation, ce dernier ne précise pas dans son article quelle est la granulométrie de la poudre utilisée. Il indique seulement qu'elle a été obtenue en broyant des morceaux d'UC synthétisés par fusion à l'arc. Ses essais sont réalisés avec une masse de poudre allant de 1 à 5 g.

Le Tableau 4 rassemble ses résultats pour différentes pressions d'oxygène. Les résultats montrent que la vitesse d'oxydation augmente avec la pression d'oxygène, bien que selon lui, cet effet soit parfois masqué par des masses de poudres différentes utilisées lors les différents essais.

Pression O_2 kPa	**Température** ℃		**Masse de poudre** g	**Vitesse de prise de masse maximale** $mg.min^{-1}.g^{-1}$
	Four	**Poudre** (*)		
0,67	450	-	1,03	2
1,3	350	-	2,53	0,86
6,0	325	395	0,97	9,44
13,4	325	400	1,45	9,35
26,7	325	400	2,20	6,28
50,8	325	405	1,09	10,05
66,8	350	430	3,04	6,35
80,1	375	440	1,26	22,17
93,5	375	540	1,75	34,00

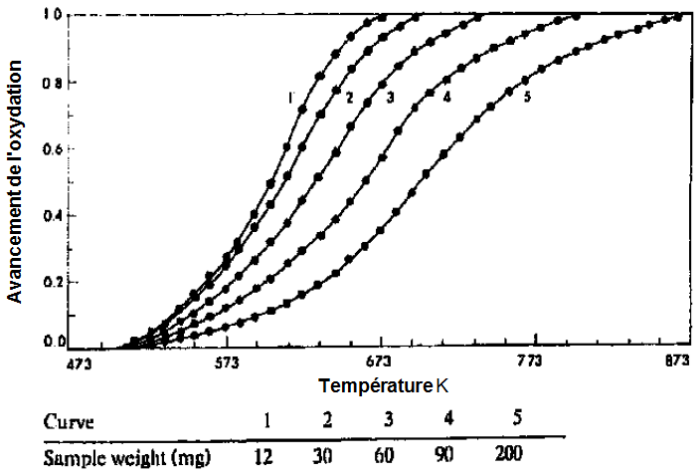
(*) Plus haute température enregistrée au-dessus de la poudre par un thermocouple durant la réaction

Tableau 4 : Vitesse d'oxydation du carbure d'uranium dans l'oxygène pour différentes pressions d'oxygène [61MUR]

Bien que les conditions expérimentales décrites par Murback [61MUR] ne soient pas totalement explicitées, ses résultats semblent aller dans le même sens que ceux obtenus par Mukerjee et al. [94MUK].

4.3. Effet de la masse de l'échantillon

Mukerjee et al. [94MUK], toujours durant la même étude, ont noté l'effet de la masse initiale de poudre sur le déroulement de l'oxydation. Le graphique de la Figure 15 représente différentes configurations.



(Vitesse de chauffe 4 °C.min $^{-1}$)

Figure 15. Evolution de l'avancement de l'oxydation de microsphères d'UC en fonction de la masse initiale de poudre [94MUK]

Dans les cinq configurations présentées sur la Figure 15, la réaction débute au-dessus de 500 K. En revanche, la température de fin de la réaction augmente avec la masse initiale de l'échantillon. Elle passe de 673 K pour 12 mg de poudre à 873 K pour 200 mg de poudre. Selon eux, la réaction est limitée par la surface pour les petites masses de poudre, et au-delà de 60 mg de poudre, elle serait limitée par la diffusion. Ils observent donc une diminution de la réactivité lorsque la masse de poudre initiale augmente. Les auteurs ne le mentionnent pas, mais cela pourrait être dû là aussi au retard thermique de la poudre qui augmente lorsque la masse initiale augmente.

Murback [61MUR] a lui aussi étudié l'évolution de la vitesse de réaction de l'UC en fonction de la masse initiale de poudre. Ses résultats sont rassemblés dans le Tableau 5.

Masse de poudre g	**Température** °C		**Vitesse de prise de masse** mg.min^{-1}.g^{-1}	
	Four	Poudre	Initiale	Finale
0,93	350	440	19,3	3,64
1,11	375	-	10	2,46
2,5	325	400	16	0,77
4,34	350	400	3,5	0,28
9,53	350	385	1,47	-

Tableau 5 : Vitesse d'oxydation d'UC dans l'oxygène (p_{O_2} = 50,7 kPa) [61MUR]

Tout comme Mukerjee et al. [94MUK], Murback [61MUR] observe une diminution de la vitesse d'oxydation (rapportée à la masse initiale de poudre) avec une augmentation de la masse initiale. Bien que cela semble surprenant, l'explication est simple : le régime de diffusion qu'ils observent est dû à l'apport limité d'oxygène par diffusion dans le creuset qui dépend de la surface d'ouverture du creuset. Augmenter la masse initiale de poudre n'augmente pas le flux de diffusion d'oxygène dans le creuset. La même quantité d'oxygène est alors partagée avec une quantité de poudre plus grande ce qui semble effectivement faire diminuer la vitesse de réaction rapportée à la masse initiale de poudre. Un mécanisme similaire est détaillé dans le chapitre 3 (§3.8).

4.4. Effet de la granulométrie

Lors de ses expériences, Murback [65MUR] oxydait entre 1 et 2 g de poudre en thermobalance portés à 350°C sous une pression partielle d'oxygène de 26,7 kPa. Les cycles thermiques auxquels ont été soumises les poudres ne sont pas précisés. Les granulométries des poudres utilisées allaient de 37 à 650 µm. Ses résultats sont représentés sur le graphique de la Figure 16.

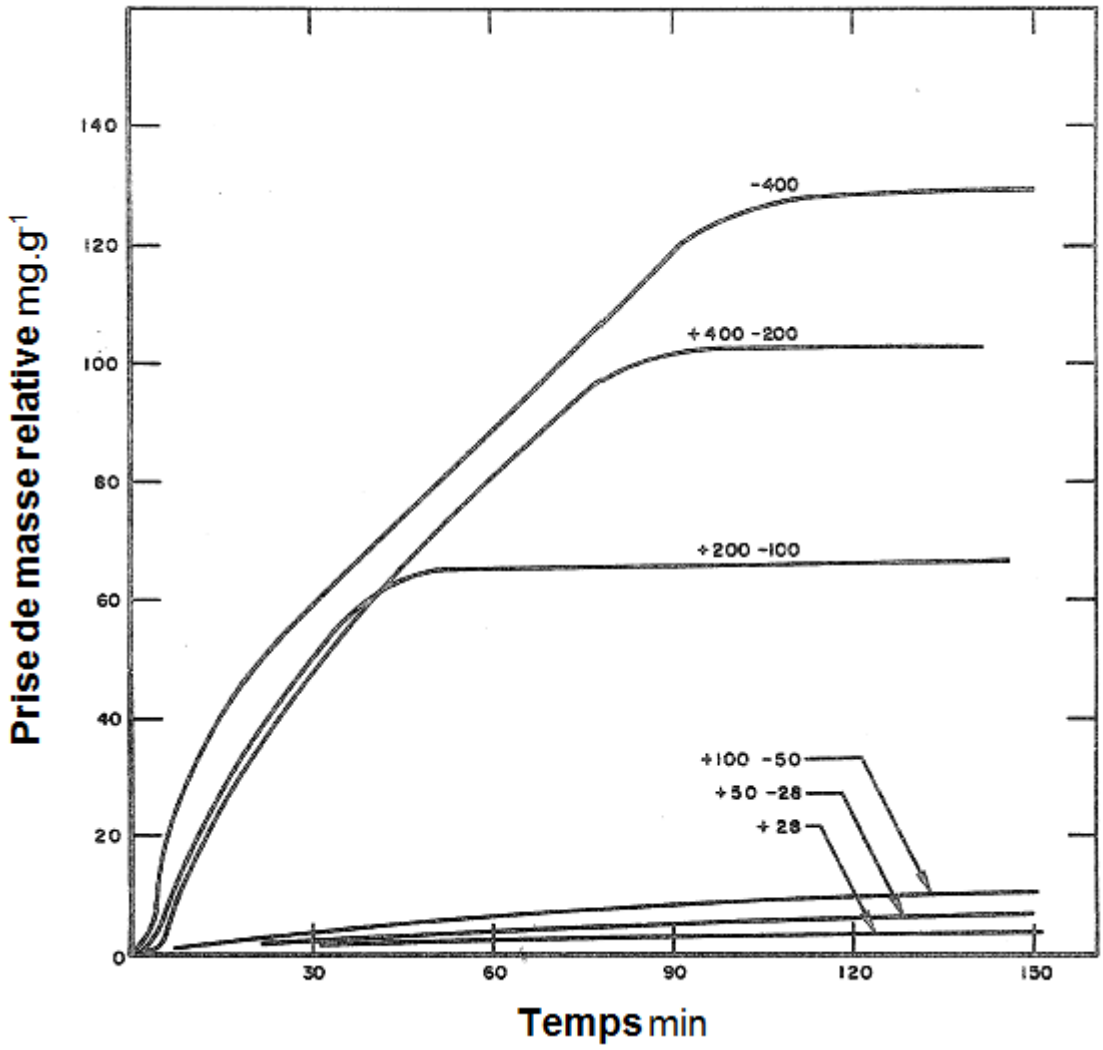


Figure 16. Vitesse d'oxydation de l'UC en fonction de la taille des particules (en Mesh, conversion en µm dans la deuxième colonne du Tableau 6) [65MUR]

Il a également noté les vitesses initiales de prise de masse relative en fonction de la granulométrie. Ses résultats sont repris dans le Tableau 6.

Taille des tamis mesh	**Correspondance pour le diamètre** µm	**Vitesse initiale de prise de masse** $mg.min^{-1}.g^{-1}$
+28	> 650	0,1
-28 +50	650 à 297	0,15
-50 +100	297 à 149	0,61
-100 +200	149 à 74	8,32
-200 +400	74 à 37	9,14
-400	< 37	49,2

Tableau 6 : Vitesse initiale de prise de masse relative en fonction de la taille des particules [65MUR]

Il y a eu ignition à 90°C pour l'essai réalisé avec les plus fines (diamètre inférieur à 37 µm) qui se traduit sur le graphique de la Figure 16 par une augmentation brutale de la prise de masse durant les premiers instants et une vitesse initiale de prise de masse nettement supérieure que pour les autres essais.

4.5. Mécanismes de l'oxydation

Selon Matcheret [70MAT], la réaction de l'oxygène sur l'UC conduit toujours à la formation de l'oxyde U_3O_8 comme produit final. L'équation bilan de cette réaction sans les étapes intermédiaires est la suivante :

$$3 \cdot UC + 7 \cdot O_2 \rightarrow U_3O_8 + 3 \cdot CO_2 \qquad (1)$$

Selon lui, plusieurs étapes se succèdent durant l'oxydation. Dans un premier temps, une couche compacte d'oxyde UO_2 se forme, stable sur une faible épaisseur à la frontière avec l'UC. Cette couche ne peut pas dépasser une certaine épaisseur critique sans se transformer en U_3O_8 peu étanche que l'oxygène pénètre aisément. L'oxygène diffuserait donc en réalité à travers une mince couche couvrante d'UO_2 dont l'épaisseur serait sensiblement constante au cours du temps. Ceci rendrait compte des lois cinétiques linéaires avec le temps constatées chez différents auteurs (§4.6) caractéristiques d'un régime d'interface interne en géométrie plane. Aux températures élevées, (au-dessus de 800°C) la couche d'oxyde formée, devient beaucoup plus étanche dans toute son épaisseur et le gaz doit alors la traverser, probablement sous forme ionique. Ceci rendrait compte des lois cinétiques paraboliques avec le temps constatées chez différents auteurs (§4.6) caractéristiques d'un régime de diffusion en géométrie plane.

Dans leur article, Mukerjee et al. [94MUK] proposent un mécanisme d'oxydation de leurs microsphères. Sous faible pression en oxygène, le faible taux de dégagement de dioxyde de carbone provenant de la réaction d'oxydation ne génère pas suffisamment de contraintes

pour craqueler la couche d'oxyde formée. Dans ce cas, l'oxydation est limitée par le mécanisme de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde. A partir d'une certaine pression en oxygène, la contrainte mécanique, provenant du changement de masse volumique de l'oxyde produit et du gaz de réaction généré, est suffisante pour craqueler la couche d'oxyde quasiment dès le début de la réaction. Pour des pressions supérieures à 20 kPa, la réaction est alors contrôlée par un mécanisme uniquement de surface. La Figure 17 représente selon eux les deux schémas réactionnels régissant l'oxydation de l'UC pour les différentes pressions partielles d'O_2 employées.

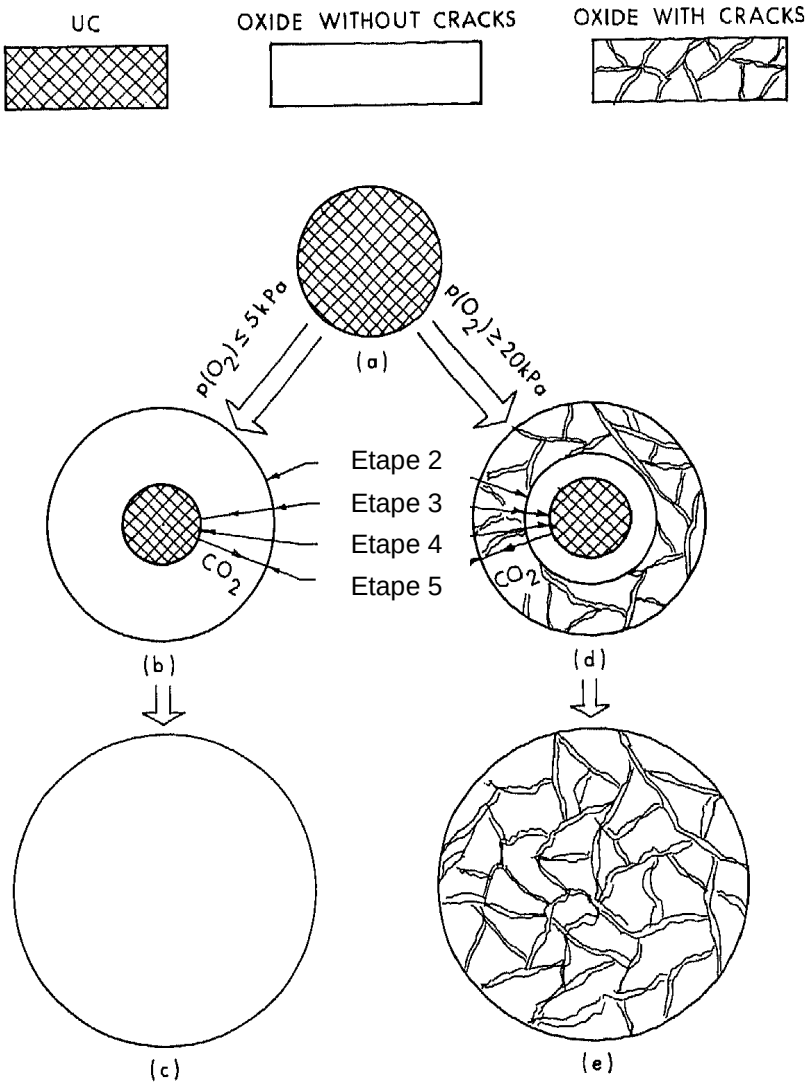


Figure 17. Conversion du monocarbure d'uranium en oxyde en fonction de la pression partielle d'oxygène (température comprise entre 200 et 500 °C) [94MUK]

Les différentes étapes présentées dans la Figure 17 sont détaillées ci-dessous :

- **Etape 1** : Réaction entre l'oxygène contenu dans le gaz et le carbure. Il en résulte la formation instantanée d'une couche couvrante et cohérente d'oxyde sur la surface de l'UC.
- **Etape 2** : Chimie sorption de l'oxygène à la surface de la couche d'oxyde adhérant à la matrice réactive.
- **Etape 3** : Diffusion de l'oxygène absorbé depuis la surface de la couche d'oxyde vers l'interface oxyde-carbure.
- **Etape 4** : Réaction de l'oxygène diffusé avec le carbure au niveau de l'interface oxyde-carbure selon la réaction suivante :

$$UC + 4 \cdot [O]_{oxyde} \rightarrow UO_2 + CO_2 \qquad (2)$$

- **Etape 5** : Diffusion du CO_2 produit depuis l'interface oxyde-carbure vers la surface de la microsphère.

Mukerjee et al. [94MUK] séparent les basses pressions des hautes pressions d'oxygène. De plus, ils proposent un mécanisme pour lequel le CO_2 est un produit direct de la réaction. Il sera vu plus loin dans ce travail (Chapitre 3, §2.2.4) que la libération de CO_2 n'est pas directement liée à la formation d'UO_2. Selon eux, à basse pression d'oxygène l'oxyde ne se craquelle pas. Il sera vu au cours de cette étude (Chapitre 4, §6.6) que les pressions d'oxygène même très basses (42 Pa seulement) conduisent à la fissuration de l'oxyde.

4.6. Cinétique d'oxydation de l'UC

La mesure de la cinétique de la réaction peut être faite soit par thermogravimétrie, soit par mesure de l'épaisseur de carbure consommé. A l'aide des résultats obtenus, il est possible de calculer une énergie d'activation pour la réaction d'oxydation. L'énergie d'activation dans le cas de la réaction d'oxydation du carbure d'uranium est un paramètre qui reste relativement constant dans des domaines de température, et qui varie d'un domaine à un autre.

Moreau et Philippot [64MOR] proposent entre 800°C et 1000°C, un régime de diffusion en géométrie plane :

$$g(\alpha) = \alpha = \sqrt{k_T \cdot t} \qquad (3)$$

Energie d'activation à partir des différentes valeurs de k_T : 104,5 kJ.mol^{-1}

Camagni et al. [68CAM] ont étudié, par ellipsométrie, l'oxydation de monocristaux d'UC clivés selon les plans (100). Les essais ont lieu dans une atmosphère contrôlée d'oxygène purifié et à une pression de 30 mm Hg (4,0 kPa), entre 60°C et 160°C.

Les résultats des différents traitements thermiques sont reportés sur le graphique de la Figure 18.

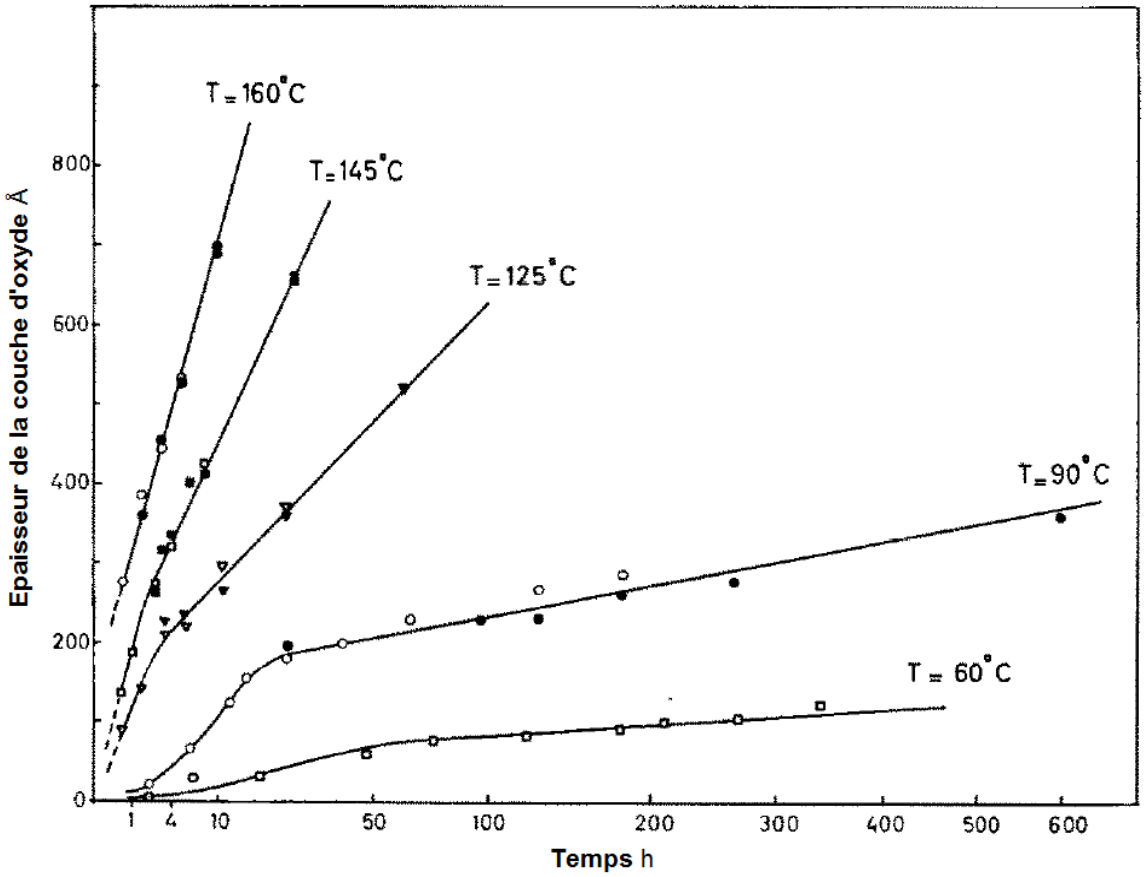


Figure 18 : Cinétique de croissance de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée sur UC [68CAM]

Les auteurs observent une période d'incubation suivie d'une accélération de la cinétique jusqu'à un certain point puis un ralentissement pour atteindre un régime de diffusion en géométrie plane. L'épaisseur limite pour atteindre ce régime augmente avec la température : elle est d'environ 5 nm à 60°C et 20 nm à 125°C. En revanche, le temps nécessaire pour l'atteindre diminue et passe de 50h à 60°C pour atteindre 4h à 125°C. Camagni et al. [68CAM] proposent, un régime de diffusion en géométrie plane :

$$g(\alpha) = \alpha = \sqrt{k_T \cdot t} \qquad (4)$$

Energie d'activation à partir des différentes valeurs de k_T : 105 ± 5 kJ.mol^{-1}

Herrmann et Herrmann [68HER], entre 500 et 800°C, sous une pression partielle d'oxygène de 0,2 bars, pour des essais réalisés sous pression atmosphérique, avec de l'air sec ou un mélange Ar - 20% O_2 (Figure 19), proposent un régime linéaire avec le temps (compatible avec un modèle d'interface interne en géométrie plane) :

$$g(\alpha) = \alpha = k_T \cdot t \qquad (5)$$

Energie d'activation à partir des différentes valeurs de k_T : 88 ± 13 kJ.mol^{-1}

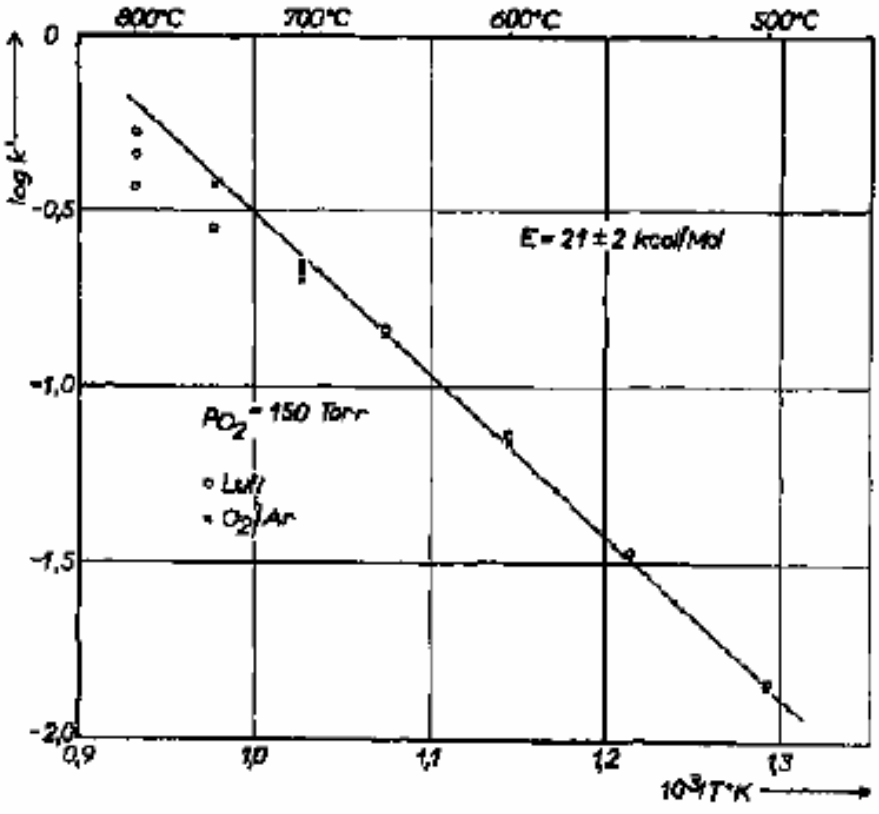


Figure 19. Diagramme d'Arrhenius tiré des essais d'oxydation de poudres de carbure d'uranium dans une atmosphère d'air sec et Ar + 20% à pression atmosphérique [68HER]

Matzke [69MAT] a mesuré, par RBS (Rutherford Backscattering), l'oxydation de monocristaux d'UC clivés selon les plans 100. Les essais ont lieu à 21 ± 1℃ sous air, avec différents degrés d'humidité : 0%, 30%, 60% et 95%.

Les résultats des différents traitements thermiques sont reportés sur le graphique de la Figure 20.

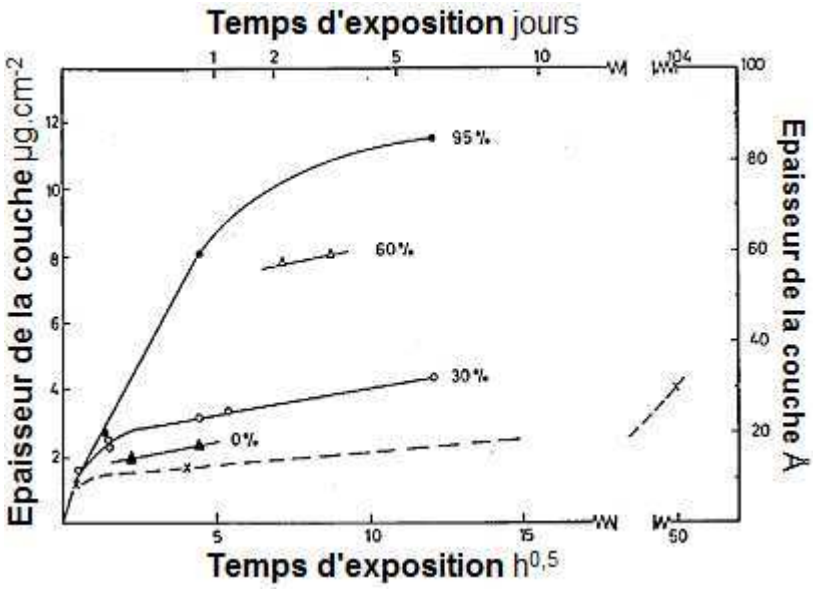


Figure 20 : Cinétique de croissance de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée sur UC [69MAT]

Il observe pour 0% et 30% d'humidité relative une première phase d'oxydation rapide suivie d'un régime parabolique. Il n'y a pas d'effet marqué de l'humidité entre 0% et 30%. De plus, la pente du régime parabolique qu'il obtient est tout à fait compatible avec les résultats de Camagni et al. [68CAM] qui a travaillé à une pression partielle d'oxygène de 4,0 kPa. Ceci indique que la dépendance de la vitesse d'oxydation d'UC à basse température avec la pression d'oxygène est faible.

L'analyse de ces résultats révèle que la cinétique d'oxydation de l'UC sous air (sec ou peu humide) est régie par un mécanisme de diffusion de l'oxygène qui doit préalablement se solubiliser dans l'oxyde même pour des faibles pressions partielles d'oxygène dans le gaz.

Toutefois, en augmentant l'humidité relative à 60%, la vitesse d'épaississement apparente de la couche d'oxyde augmente significativement. Dans ce cas, le mécanisme semble différent.

Matcheret [70MAT], pour l'oxydation de poudre d'UC, fait état de deux types de cinétiques prévalant chacune dans un domaine de température déterminé :

- Entre 225℃ et 250℃, sous faible pression d'oxygène ($6{,}58.10^{-2}$ kPa à 0,2 kPa) le mécanisme proposé pour la cinétique serait gouverné par un régime d'interface interne (Chapitre 1, §6.4) :

$$g(\alpha) = 1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}} = k_T \cdot t \qquad (6)$$

- Entre 350℃ et 800℃, la cinétique d'oxydation obéit à une loi linéaire (incohérent avec les cinétiques possibles dans le cas des poudres, seulement valable pour un régime d'interface interne en géométrie plane) :

$$g(\alpha) = \alpha = k_T \cdot t \qquad (7)$$

Energie d'activation à partir des différentes valeurs de k_T : 90,7 ± 4,2 kJ.mol^{-1}

Naito et al. [76NAI] ont également étudié l'oxydation de l'UC par l'oxygène sec. La pression d'oxygène utilisée durant les expériences était relativement faible (entre 7 Pa et 110 Pa). La Figure 21 représente la constante de réaction en fonction de l'inverse de la température pour une gamme de température allant de 300℃ à 1500℃. L'énergie d'activation apparente peut alors être calculée.

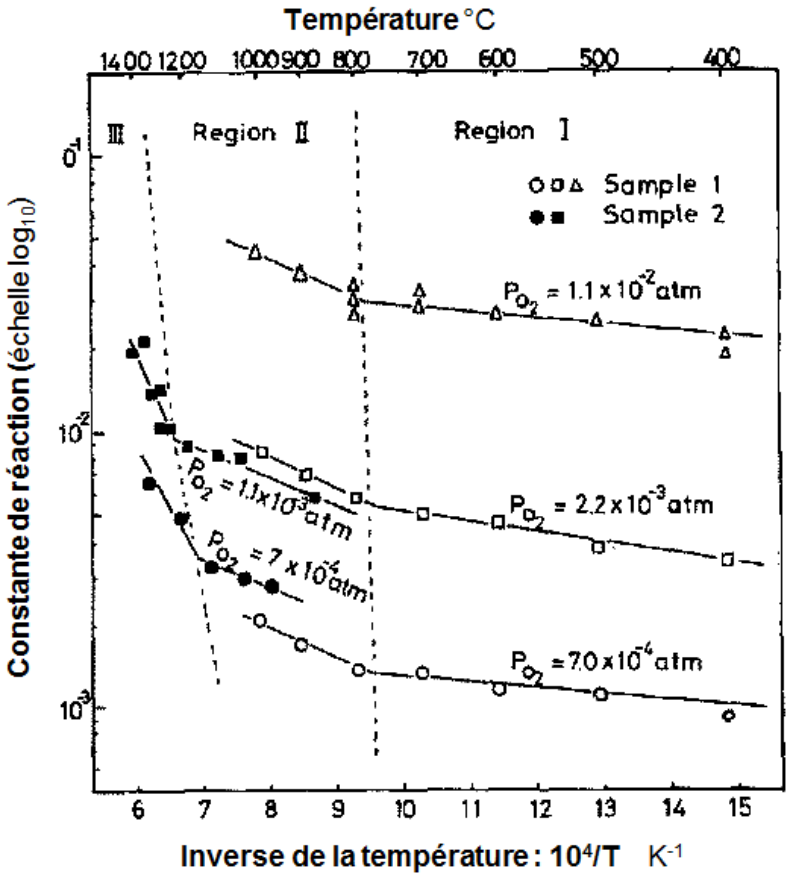


Figure 21. Diagramme d'Arrhenius tiré des essais d'oxydation de poudres de carbure d'uranium avec plusieurs pressions d'oxygène [76NAI]

Selon eux, les valeurs de l'énergie d'activation dépendent du domaine de température. Elles sont données dans le Tableau 7. Il semblerait qu'elles soient indépendantes de la pression partielle d'O_2 dans chacun des domaines de température.

Essai n°	**p_{O_2}** atm	**Energie d'activation** kJ.mol^{-1}		
		Région I	**Région II**	**Région III**
1	1,1 x 10^{-2}	6,3	23,8	-
2	2,2 x 10^{-3}	8,8	19,2	-
3	1,1 x 10^{-3}	-	18,4	105,3
4	7,0 x 10^{-4}	5,4	22,6	-
5	7,0 x 10^{-4}	-	19,2	86,5
valeurs moyennes		6,7 ± 1,7	20,5 ± 1,7	96 ± 13,4

Tableau 7 : Valeurs des énergies d'activation des essais d'oxydation isothermes du carbure d'uranium pour différents domaines de température et de teneur en oxygène [76NAI]

Mukerjee et al. [94MUK] proposent deux cinétiques réactionnelles dépendant de la pression partielle d'oxygène du gaz :

- $p_{O_2} \approx$ 20 kPa : réaction contrôlée par un régime d'interface interne (Chapitre 1, §6.4) :

$$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}} = k_T \cdot t \qquad (8)$$

Energie d'activation à partir des différentes valeurs de k_T : 97,3 kJ.mol^{-1}

- $p_{O_2} \leq$ 15 kPa : réaction contrôlée par un régime de diffusion (Chapitre 1, §6.3) :

$$\left(1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right)^2 = k_T \cdot t \qquad (9)$$

Energie d'activation obtenue : de 92,0 kJ.mol^{-1} à 117,5 kJ.mol^{-1}

4.7. Conclusions

L'étude de l'oxydation du carbure d'uranium en atmosphère sèche montre que l'avancement de la réaction dépend aussi bien de la vitesse de chauffe que de la pression partielle en oxygène, de la masse de l'échantillon et de la granulométrie de la poudre. Ces paramètres n'ont pas tous le même effet sur le déroulement de l'oxydation.

Augmenter la vitesse de chauffe revient à retarder le phénomène d'oxydation. Tout se passe de la même façon mais à une température de consigne plus élevée. Ceci peut simplement provenir du retard thermique plus important lorsque la chauffe est plus rapide.

La teneur d'oxygène joue un rôle particulier. Il existe une pression partielle d'oxygène limite au-dessous de laquelle l'ignition ne se produit plus. En revanche, la température d'ignition ne semble pas dépendre de la pression partielle au-dessus de ce seuil. Par contre, la hausse de la pression partielle d'oxygène rend la réaction plus vive.

Augmenter la masse de l'échantillon ne change pas la température d'initiation de la réaction, en revanche, cela retarde l'avancement global. Il semblerait que la poudre n'ait pas suffisamment d'oxygène pour s'oxyder de manière uniforme. Ce point sera abordé dans la suite de cette étude (Chapitre 3, §3.8) et confirmé lors de simulations (Chapitre 6, §3.3.5).

Le mécanisme principalement présenté est la formation d'une couche couvrante d'UO_2 à la surface de l'UC, couche qui croit jusqu'à une épaisseur limite avant d'être consommée et transformée en oxydes supérieurs.

Suivant les auteurs, la cinétique contrôlant l'oxydation du carbure d'uranium n'est pas identique. Toutefois, les cinétiques gouvernées par un processus de diffusion sont plus fréquemment reportées. Les énergies d'activations relevées pour l'oxydation du carbure d'uranium varient entre 87,8 $kJ.mol^{-1}$ et 117,5 $kJ.mol^{-1}$.

5. Oxydation d'autres carbures

5.1. Oxydation de poudres d'UC_2

Nawada et al. [89NAW]$_2$ ont étudié le comportement d'UC_2. Il a été obtenu par carbothermie à partir d'UO_2 et de graphite. Il se présente sous forme de pastilles, compactées sous une pression de 300 MPa. Des échantillons de l'ordre de 100 mg sont placés dans un creuset cylindrique puis dans un four en carbure de silicium. Le débit de renouvellement d'air est de 4,5 $l.h^{-1}$ (Le taux de renouvellement volumique du four n'est pas précisé) et le chauffage des poudres est compris entre 1 et 20°C.min^{-1}. La Figure 22 est un exemple de thermogramme qu'ils ont obtenu lors de l'oxydation de poudre d'UC_2.

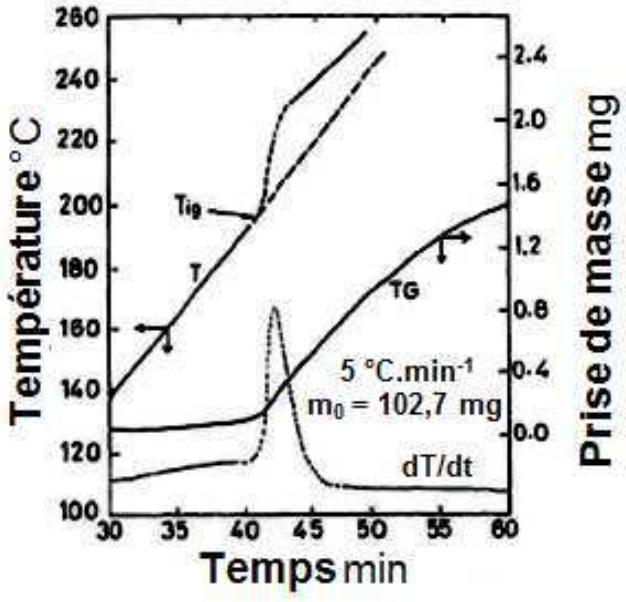


Figure 22 : Thermogramme obtenu par Nawada et al. [89NAW]$_2$ détaillant l'évolution de la température et de la masse de l'échantillon au cours du temps

Les auteurs observent pour un chauffage à 5°C.min^{-1} sous air sec, une température d'ignition autour de 198°C. L'ignition s'accompagne d'une augm entation conséquente de la masse de l'échantillon, ainsi que d'une forte augmentation de sa température (Figure 22).

Ils ont montré que la température d'ignition dépend de facteurs tels que la vitesse de chauffage, l'échantillon et sa forme géométrique. Sous air sec, les températures d'ignition augmentent avec la vitesse de chauffage : 167°C à 2 0°C.min^{-1}, 184°C à 10°C.min^{-1}, 216°C à 2°C.min^{-1}, 229°C à 1°C.min^{-1} et celle-ci n'a pas lieu à 0,2°C.min^{-1}.

Dans une autre publication des mêmes auteurs [89NAW]$_1$, il est présenté une étude plus complète de la réaction d'oxydation de l'UC_2. Les pastilles employées sont obtenues par la même méthode que dans la précédente publication. Les échantillons sont disposés dans un creuset large en silice et oxydés sous air dans une thermobalance sous un débit de 4,5 $l.h^{-1}$. Pour cette étude, les vitesses de chauffage sont faibles (1 et 2 °C.min^{-1}).

Lors de l'oxydation de l'UC_2, l'émission de CO_2 est caractérisée par deux étapes : la première de 250 à 450°C et la seconde de 530 à 680° C (Figure 23). Les auteurs expliquent que le premier pic d'émission de CO_2 proviendrait du carbone initialement lié à l'uranium

dans l'UC_2, tandis que le second pic plus faible proviendrait de l'oxydation du carbone initialement libre (non lié à l'uranium). Ceci semble difficile à prouver simplement à partir cette étude.

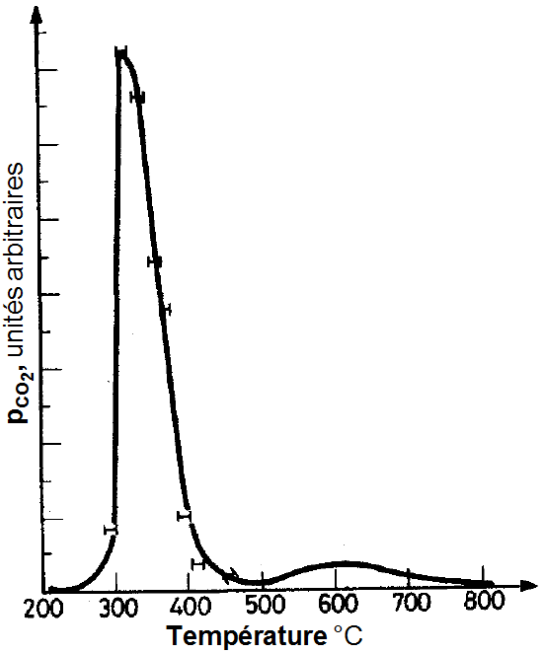


Figure 23 : Emission du CO_2 lors de l'oxydation anisotherme de l'UC_2 [89NAW]$_1$

Pour comprendre les mécanismes mis en jeu, l'oxydation d'UC_2 a été étudiée à différentes étapes.

Dans le domaine 25°C à 260°C, UC_2 réagit avec l'oxygène pour former UO_3, C^*O_2 (piégé dans UO_3), C*, C^*O_2 (qui se dégage) et C_f. C* est le carbone initialement lié à l'uranium (UC_2), C_f est le carbone initialement libre. Les spectres de DRX montrent que les produits de réaction sont amorphes.

La dissolution des produits d'oxydation par l'acide phosphorique conduit à une solution qui est opaque et contient deux types de carbone : des particules grossières et des particules très fines. L'oxydation sous air des résidus de carbone filtrés et nettoyés indique deux étapes. La première étape vers 345°C est associée à l'oxydation du carbone C* qui est libéré lors de l'oxydation préférentielle de l'uranium de l'UC_2. Ce carbone C* est présent sous une forme amorphe. La deuxième étape vers 685°C correspond à l'oxydation du carbone initialement libre C_f présent dans l'UC_2. La réactivité de C_f est plus faible que celle de C*.

5.2. Oxydation de poudres de NbC

Shimada [94SHI] a étudié l'oxydation du carbure de niobium. Les poudres oxydées possèdent une granulométrie moyenne de 0,6 µm et une surface spécifique mesurée au BET de 2,2 $m^2.g^{-1}$. Les oxydations de poudre ont été effectuées en thermobalance en configuration ATD/ATG couplées avec un spectromètre de masse.

Lors des essais, 5-6 mg de poudre de NbC sont soumis à un chauffage à 5°C.min^{-1} dans un mélange gazeux Ar + O_2 (pression totale non précisée : elle doit être égale par défaut à la pression atmosphérique). La pression partielle en oxygène du gaz de balayage est fixée à 20,3 kPa. Le débit de renouvellement gazeux n'est pas précisé.

Sont représentées sur la Figure 24 les mesures ATD/ATG, la température ainsi que la teneur en CO_2 du mélange gazeux produit.

L'oxydation débute vers 380℃. La prise de masse s'accélère avec la hausse de la température et subit une forte accélération à 515°C (courbe A) température à laquelle un pic exothermique (courbe B) et de relâchement de CO_2 (courbe C) se produisent, accompagnés d'une forte hausse de la température de la poudre (courbe D : ignition très brève de la poudre). L'évolution du signal TG (courbe A) met en évidence que la prise de masse expérimentale dépasse la prise de masse théorique de transformation basée sur les composés finaux (pointillé en haut sur le graphique). Au-dessus de 600℃, la masse de l'échantillon diminue avec la hausse de température.

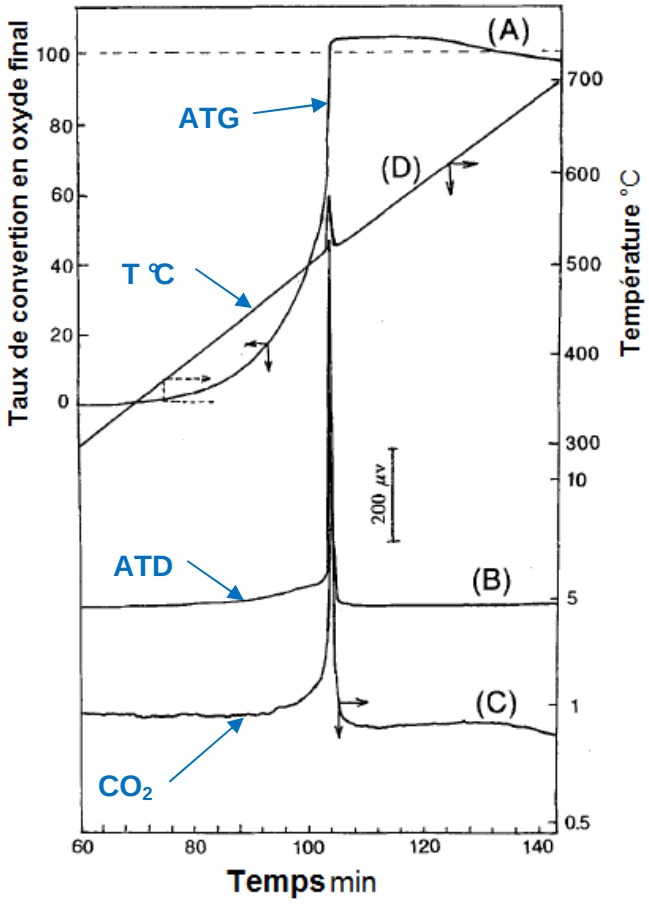


Figure 24 : Tracé simultané des signaux TG (A), ATD (B), teneur en CO_2 (C), température de l'échantillon (D)

Le pic exothermique et le pic d'émission de CO_2 apparaissent simultanément et Shimada [94SHI] en déduit que la libération de chaleur intense à 515℃ est principalement due à la combustion du carbone dans NbC. Il émet également l'hypothèse selon laquelle la pression de CO_2 en équilibre avec le carbone du NbC augmente avec la température pour dépasser la pression atmosphérique au-dessus de 515℃ ce qui explique le pic d'émission brutal de CO_2. Enfin, pour expliquer le surplus de masse de l'échantillon (supérieur à 100% de la masse théorique), Shimada suggère que du carbone provenant du NbC initial reste piégé sans être oxydé. Ce carbone piégé réduirait légèrement l'oxyde final car lorsque la température est augmentée, la masse de l'échantillon passe au-dessous de la masse théorique prévue.

5.3. Oxydation de poudres de ZrC

L'oxydation de poudres de ZrC a également été étudiée par Shimada [02SHI]. Les poudres utilisées ont une granulométrie comprise entre 1 et 10 µm. L'analyse au BET sur cette poudre donne une surface spécifique de 1,7 $m^2.g^{-1}$. L'oxydation des poudres a été effectuée en thermobalance en configuration ATD/ATG couplée avec un spectromètre de masse.

Lors des essais, 10 mg de poudre de ZrC sont introduits dans une cellule en platine, puis chauffés à 10°C.min^{-1} dans un mélange gazeux Ar + O_2 (pression totale non précisée : elle doit être égale par défaut à la pression atmosphérique). La pression partielle en oxygène est comprise entre 0,5 et 40 kPa selon les essais. Le débit de renouvellement gazeux est de 6 $l.h^{-1}$.

Les deux graphiques sur la Figure 25 représentent les mesures ATD/ATG et la teneur en CO_2 du mélange gazeux produit pour un essai avec une pression partielle d'oxygène de 20 kPa.

L'oxydation débute à 380°C. Un pic exothermique apparaît vers 600°C, en même temps qu'une augmentation importante de la masse. L'évolution du signal ATG met en évidence que la prise de masse expérimentale dépasse la prise de masse théorique calculée avec les composés finaux (flèche sur le graphique de gauche).

L'émission de CO_2 débute vers 500°C avec un pic de libération intense vers 600°C ainsi qu'un plus faible vers 650°C. Le premier pic correspond au pic exothermique et à la forte prise de masse, tandis que le second correspond à la perte de masse progressive après 600°C.

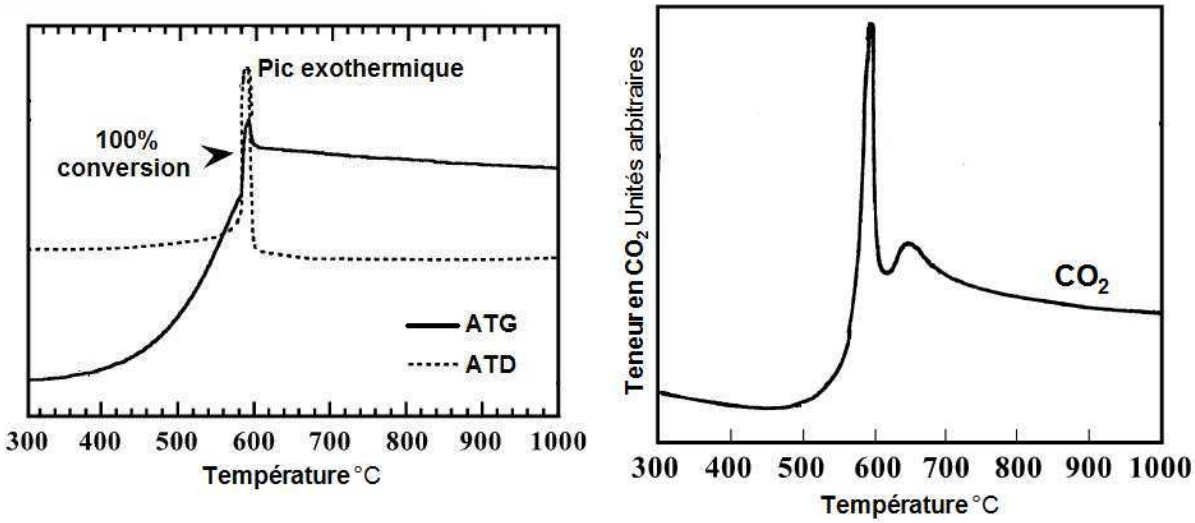


Figure 25 : courbes ATD/ATG (gauche) et courbe d'émission du CO_2 (droite) lors de l'oxydation du ZrC [02SHI]

Shimada en déduit ainsi que lorsque la masse de l'échantillon dépasse la masse théorique maximale estimée avec les composés finaux, cela signifie que du carbone reste piégé dans l'échantillon. Celui-ci s'oxyde à plus haute température pour former CO_2.

5.4. Oxydation de poudres d'HfC

Shimada [01SHI] et [02SHI] a aussi étudié l'oxydation des poudres de HfC.

En 2001, Shimada [01SHI] faisait l'hypothèse selon laquelle durant le chauffage des poudres d'HfC, le premier pic exothermique correspondait à l'oxydation d'Hf seulement pour former HfO_2 en libérant du carbone, alors que le second pic exothermique représentait l'oxydation de ce carbone pour former du CO_2.

En 2002, il réalise des essais d'oxydation de poudre d'HfC. Les poudres d'HfC ont une granulométrie moyenne de 1 µm formant des agrégats de 2 à 5 µm. La surface spécifique mesurée au BET donne 1,0 $m^2.g^{-1}$. L'oxydation des poudres a été effectuée en thermobalance en configuration ATD/ATG couplée avec un spectromètre de masse.

Lors des essais, 10 mg de poudre de HfC sont introduits dans une cellule en platine, puis chauffés à 10°C.min^{-1} dans un mélange gazeux Ar + O_2 (pression totale non précisée : elle doit être égale par défaut à la pression atmosphérique). La pression partielle en oxygène est comprise entre 0,5 et 40 kPa selon les essais. Le débit de renouvellement gazeux est de 6 $l.h^{-1}$.

Les deux graphiques sur la Figure 26 représentent les mesures ATD/ATG et la teneur en CO_2 des gaz post-réactionnels pour un essai avec une pression partielle d'oxygène de 20 kPa.

L'oxydation débute vers 400°C. La prise de masse s' accélère après 500°C (courbe en trait plein sur le graphique de gauche) tandis qu'apparaît le premier pic exothermique (courbe en pointillés sur le graphique de gauche). Il atteint son intensité maximum pour une température approchant 600°C. L'évolution du signal ATG met en évidence que la prise de masse expérimentale dépasse la prise de masse théorique estimée avec les composés finaux (flèche sur le graphique de gauche représentant 100% de la conversion théorique en produits finaux).

Vers 650°C débute un second pic exothermique moins intense que le premier. En parallèle à ce pic, une diminution de la masse de l'échantillon se produit couplée à une émission de CO_2, qui s'étend de 600 à 750°C avec une intensité max imum atteinte vers 675°C pendant le second pic exothermique.

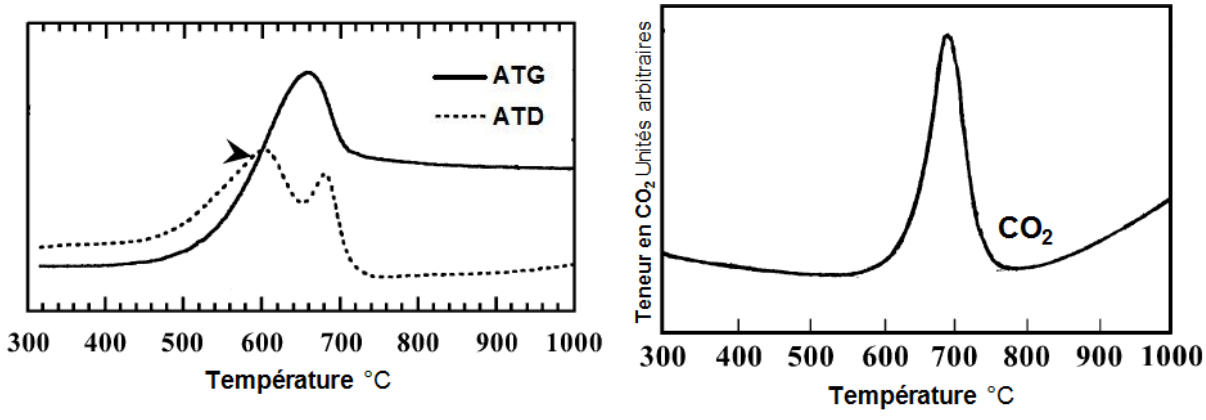


Figure 26 : courbes ATD/ATG (gauche) et courbe d'émission du CO_2 (droite) lors de l'oxydation du HfC [02SHI]

Comme pour ses essais d'oxydation des poudres de ZrC, Shimada en déduit ainsi que du carbone reste piégée dans l'échantillon avant d'être oxydé pour former du CO_2.

5.5. Oxydation de TiC et précipitation de graphite

Kiyono et al. [03KIY] ont observé au MET l'oxyde formé sur les faces (100), (110) et (111) de monocristaux de TiC après 30 min à 1500°C sous mélange Ar + O_2 à basse pression partielle d'oxygène (80 Pa). Les clichés qu'ils ont obtenus sont représentés sur les quatre figures qui suivent (Figure 27, Figure 28, Figure 29, Figure 30).

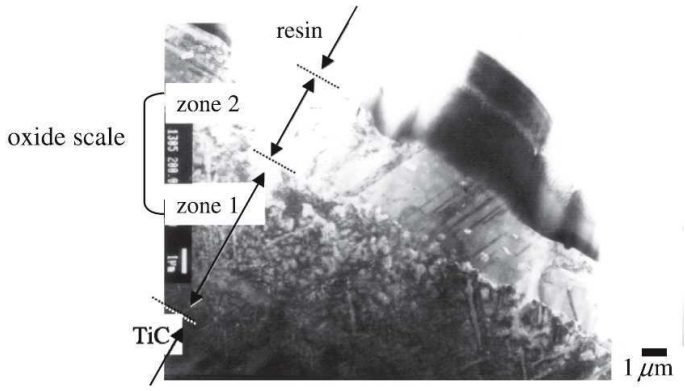


Figure 27 : Vue générale au MET de la section polie de la couche d'oxyde formée sur la face 100 du TiC [03KIY]

L'analyse de la Figure 27 révèle que l'oxyde une fois traité thermiquement est constitué de deux sous couches. La sous-couche externe (zone 2) qui est constituée de TiO_2 (i) et la sous-couche au contact de TiC (v) (zone 1) qui est constituée de Ti_3O_5 (ii) et de carbone (iii).

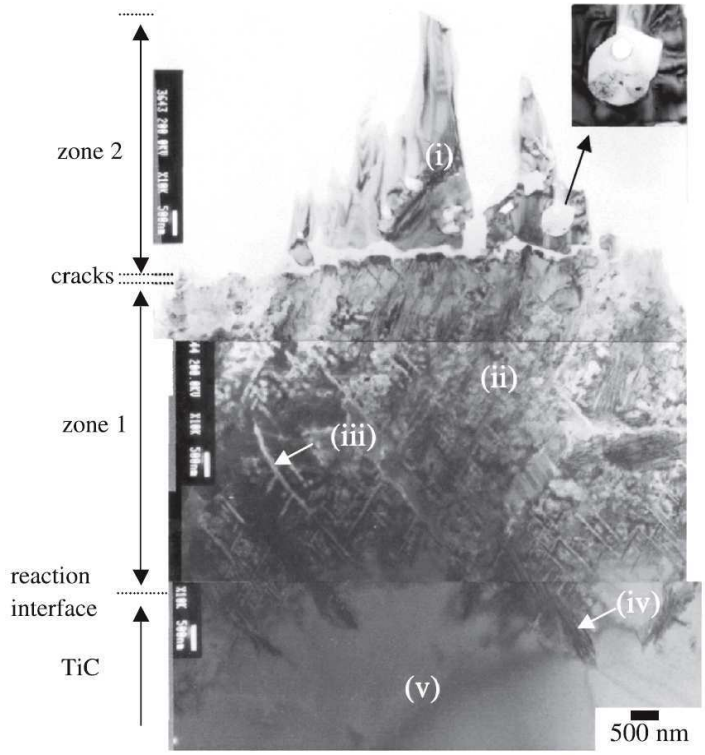


Figure 28 : Observation au MET de la section polie de la couche d'oxyde formée sur la face 100 du TiC [03KIY]

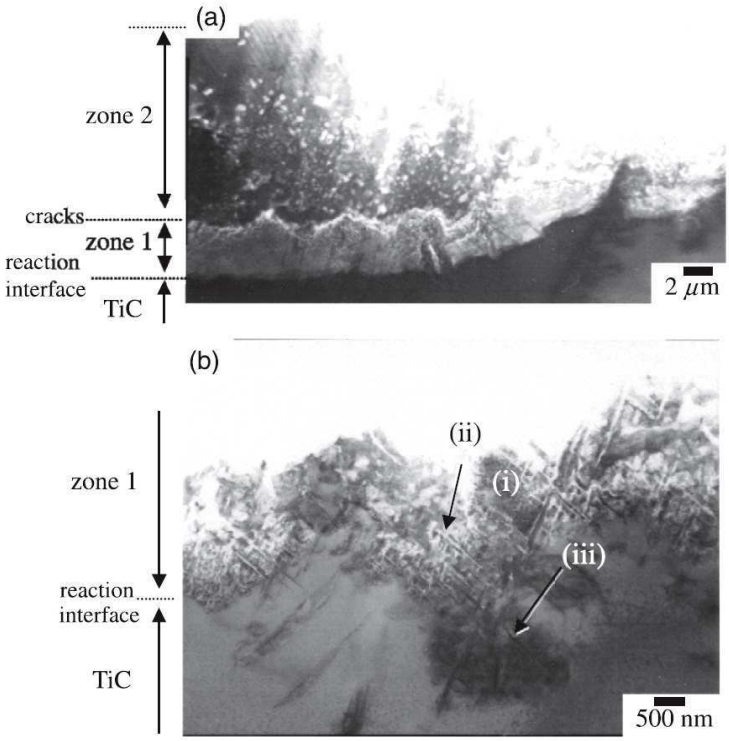


Figure 29 : Observation au MET de la section polie de la couche d'oxyde formée sur la face 111 du TiC [03KIY]

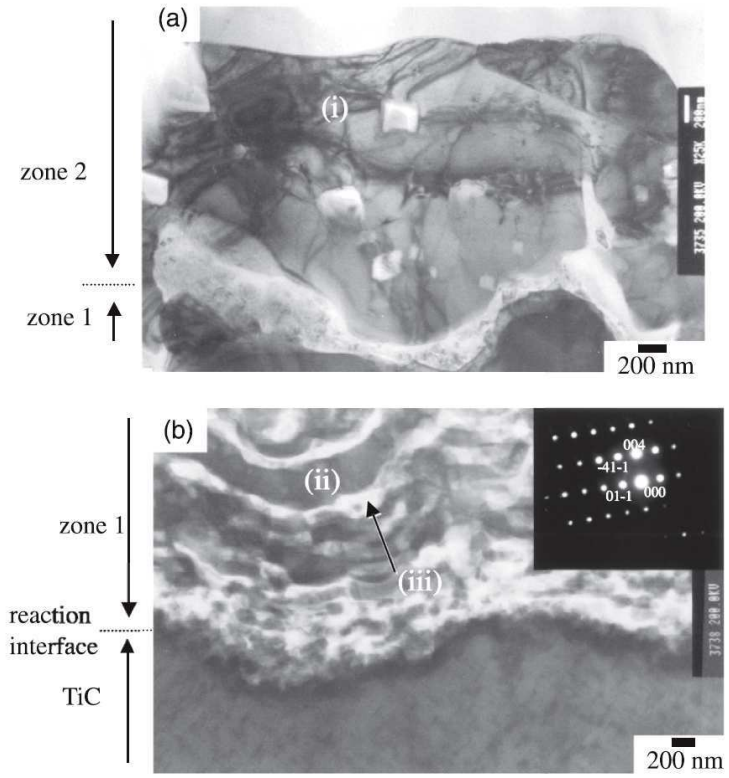


Figure 30 : Observation au MET de la section polie de la couche d'oxyde formée sur la face 110 du TiC [03KIY]

Sur les faces 100 (Figure 28) et 111 (Figure 29), Ti_3O_5 (ii) et le carbone (iii) forment un quadrillage en losanges.

Sur les faces 110 (Figure 30), Ti_3O_5 (ii) et le carbone (iii) forment une structure lamellaire. Les bandes de diffraction obtenues sur le carbone (iii) sont dues aux plans (002) du graphite.

Les travaux de Kiyono et al. [03KIY] ont certes été réalisés à haute température (1500°C) mais ils permettent de visualiser le carbone libéré par TiC lors de son oxydation : il précipite sous forme de lamelles de graphite d'épaisseur nanométrique (100 nm) comme en témoignent les observations au MET (Figure 30).

5.6. Conclusions

Parmi les cinq études d'oxydation de carbures différents de l'UC, quatre sont basées sur une analyse thermogravimétrique. Un point qui revient dans les quatre cas présentés est la prise de masse des échantillons avec le chauffage des poudres. Cette prise de masse s'accélère progressivement à mesure que la température augmente. Cela indique clairement que la vitesse de réaction est fortement liée à la température. Aussi, les études menées sur NbC, ZrC et HfC sont cohérentes sur le fait qu'au cours de l'oxydation, la masse des échantillons dépasse (plus ou moins selon le carbure étudié) 100% de la masse théorique finale calculée à partir des composés finaux détectés par diffraction des rayons X. Tous les auteurs sont d'avis que ce surplus de masse provient du carbone qui reste piégé dans les oxydes avant d'être à son tour oxydé et libéré sous forme de CO_2 dans le gaz environnant.

Afin de valider cette hypothèse, les produits ont été analysés et dans tous les cas du CO_2 se libère. Il semblerait toutefois que le carbone ne s'évacue pas aux mêmes températures suivant les oxydes (345°C pour UC_2, 515°C pour NbC, 600°C pour ZrC et enfin 675°C pour HfC). Dans certains cas, il se produit deux pics d'émission de CO_2. Le premier pic qui vient d'être présenté (le plus intense) proviendrait de l'oxydation du carbone initialement lié au métal pour former le carbure. Le deuxième pic serait associé à l'oxydation de carbone initialement libre (carbone non lié au métal durant la synthèse même du carbure).

Enfin, pour comprendre plus en détail le devenir du carbone durant l'oxydation, une étude par MET (Microscope Electronique à Transmission) sur l'oxydation du TiC à haute température a montré que ce dernier est présent dans une couche d'oxyde Ti_3O_5 situé au contact avec le carbure TiC. Il se présente alors sous forme de feuillets organisés de graphite suivant des plans préférentiels du réseau cristallins du TiC. Les observations au MET permettent également de voir que le carbone graphitique n'apparaît plus dans la couches d'oxydes supérieures constituée de TiO_2.

6. Détail des lois cinétiques fréquemment utilisées dans le cas des poudres

6.1. Introduction

Au cours de ce travail, des poudres de carbure d'uranium seront oxydées de manière isotherme. Des modèles théoriques existent pour ce type d'oxydation. Ils sont basés sur des grains initialement sphériques. Dans les paragraphes qui suivent, deux lois cinétiques de diffusion sont présentées (les plus fréquemment rencontrées dans la littérature), une cinétique régie par un régime d'interface interne et une cinétique régie par un régime d'interface externe. Ces quatre cinétiques permettent dans la plupart des cas de trouver le mécanisme à l'origine de la limitation de l'oxydation dans le cas des poudres.

6.2. Cinétique de diffusion selon Valensi et Carter

Toutes les cinétiques de diffusion sont fondées sur la résolution de l'équation de la diffusion. Dans le cadre de cette étude, l'espèce chimique qui diffuse est l'oxygène. En tenant compte de cela, cette équation s'écrit comme suit :

$$\frac{\partial c_O}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left(- D_O^{UO_{2\pm x}} \cdot \overrightarrow{\nabla (c_O)} + c_O \cdot \vec{v} \right) = s_O \qquad (10)$$

La cinétique de diffusion proposée par Valensi et Carter est applicable dans le cas de la croissance d'oxyde à la surface d'un grain de forme initialement sphérique (Figure 31). La résolution qu'ils proposent est basée sur les hypothèses suivantes :

- Géométrie sphérique
- Diffusion quasi-stationnaire dans la couche d'oxyde
- Coefficient de diffusion uniforme
- Réaction se produisant avec changement de volume molaire
- Pas de production volumique de l'espèce qui diffuse
- Les espèces gazeuses sont apportées en quantité suffisante pour ne pas constituer de limitation

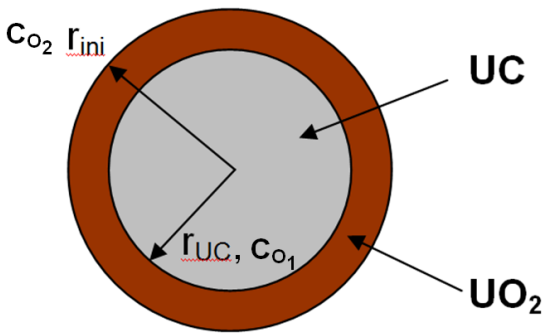


Figure 31 : Schéma représentant un grain sphérique d'UC entouré d'une couche d'UO_2 compacte

La résolution de cette équation conduit à la transformée classiquement trouvée dans la littérature pour la cinétique de Valensi et Carter [VAL36] :

$$\frac{\Delta}{\Delta-1}-(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}-\frac{(1+\alpha\cdot(\Delta-1))^{\frac{2}{3}}}{\Delta-1}=k_T\cdot t$$

$$\begin{cases} k_T=\dfrac{K_T}{r_{\underset{ini}{UC}}^2} \\ K_T=\dfrac{2\cdot D}{(2+x)\cdot(\Delta-1)}\cdot\ln\left(\dfrac{1+(\Delta-1)\cdot V_{\underset{UC}{mol}}\cdot c_2}{1+(\Delta-1)\cdot V_{\underset{UC}{mol}}\cdot c_1}\right) \end{cases} \quad (11)$$

L'écriture sous cette forme (classique) suppose que k_T est à la fois proportionnel à l'inverse du rayon initial des grains au carré et au coefficient d'inter-diffusion de l'oxygène dans l'oxyde UO_{2+x}.

6.3. Cinétique de diffusion selon JANDER

Tout comme précédemment, la cinétique de diffusion de Jander [27JAN] autour d'un grain sphérique est fondée sur la résolution de l'équation de la diffusion

La cinétique de diffusion proposée par Jander [27JAN] est applicable dans le cas de la croissance d'oxyde à la surface d'un grain de forme initialement sphérique (Figure 31). La résolution qu'ils proposent est basée sur les hypothèses suivantes :

- Géométrie plane pour la résolution de l'équation de la diffusion (couches fines)
- Diffusion quasi-stationnaire
- Coefficient de diffusion uniforme
- Réaction se produisant sans changement de volume molaire
- Pas de production volumique de l'espèce qui diffuse
- Les espèces gazeuses sont apportées en quantité suffisante pour ne pas constituer de limitation

Ces hypothèses conduisent à la simplification de l'équation de la diffusion qui devient tout simplement :

$$\frac{d^2c_O}{dr^2}=0 \quad (12)$$

La résolution de cette équation conduit à la transformée classiquement trouvée dans la littérature pour la cinétique de Jander [27JAN].

$$\left(1-\left(1-\alpha\right)^{\frac{1}{3}}\right)^2 = k_T \cdot t$$

$$\begin{cases} k_T = \dfrac{K_T}{r_{\underset{ini}{UC}}^2} \\ K_T = \dfrac{2 \cdot \tilde{D}_O \cdot V_{\underset{UC}{mol}} \cdot \left(c_{O_2} - c_{O_1}\right)}{2+x} \end{cases} \quad (13)$$

L'écriture sous cette forme (classique) suppose que k_T est à la fois proportionnel à l'inverse du rayon initial des grains au carré et au coefficient d'inter-diffusion de l'oxygène dans l'oxyde UO_{2+x}.

6.4. Régime cinétique d'interface interne

Un régime cinétique d'interface interne est applicable dans le cas où la vitesse de réaction est directement proportionnelle à la surface développée par le cœur s'oxydant (Figure 32). La résolution d'un tel problème est basée sur la seule hypothèse suivante :

- Géométrie sphérique du grain
- Les espèces gazeuses sont apportées en quantité suffisante pour ne pas constituer de limitation

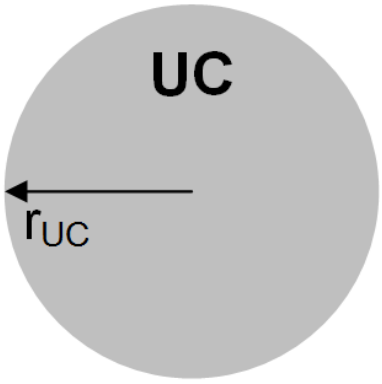


Figure 32 : Schéma représentant un grain sphérique d'UC seul

La variation du nombre de mole d'UC est, d'après l'hypothèse, proportionnelle à la surface du grain d'UC :

$$\frac{dn_{UC}}{dt} = -4 \cdot \lambda_T \cdot \pi \cdot r_{UC}^2 \quad (14)$$

De ce fait, la vitesse de déplacement de l'interface UC est directement liée à la variation de la quantité d'UC :

$$\begin{aligned} & n_{UC} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_{UC}^3 \cdot \frac{1}{V_{\underset{UC}{mol}}} \\ & \Rightarrow \frac{dn_{UC}}{dt} = 4 \cdot \pi \cdot r_{UC}^2 \cdot \frac{1}{V_{\underset{UC}{mol}}} \cdot \frac{dr_{UC}}{dt} = -4 \cdot \lambda_T \cdot \pi \cdot r_{UC}^2 \\ & \Rightarrow dr_{UC} = -\lambda_T \cdot V_{\underset{UC}{mol}} \cdot dt \end{aligned} \tag{15}$$

Il faut à présent intégrer la relation précédente :

$$\begin{aligned} & dr_{UC} = -\lambda_T \cdot V_{\underset{UC}{mol}} \cdot dt \\ & \int_{r_{ini}}^{r_{UC}} dr = \int_{t_{ini}}^{t} -\lambda_T \cdot V_{\underset{UC}{mol}} \cdot dt \\ & \Rightarrow r_{UC} - r_{ini} = -\lambda_T \cdot V_{\underset{UC}{mol}} \cdot \left(t - t_{ini}\right) \end{aligned} \tag{16}$$

Afin de faire apparaître le taux d'avancement, il faut exprimer la quantité d'UC restante en fonction de la quantité initiale :

$$\begin{aligned} & n_{UC} = \left(1-\alpha\right) \cdot n_{\underset{ini}{UC}} \\ & \Rightarrow r_{UC} = \left(1-\alpha\right)^{\frac{1}{3}} \cdot r_{\underset{ini}{UC}} \end{aligned} \tag{17}$$

En remplaçant dans la relation intégrée précédente les valeurs du rayon, on obtient le régime d'interface interne :

$$1-\left(1-\alpha\right)^{\frac{1}{3}} = k_T \cdot \left(t - t_{ini}\right) \tag{18}$$

Cette dernière peut s'écrire sous la forme classiquement trouvée dans la littérature :

$$\begin{aligned} & 1-\left(1-\alpha\right)^{\frac{1}{3}} = k_T \cdot t \\ & \begin{cases} k_T = \dfrac{K_T}{r_{\underset{ini}{UC}}} \\ K_T = \lambda_T \cdot V_{\underset{UC}{mol}} \end{cases} \end{aligned} \tag{19}$$

L'écriture sous cette forme « classique » suppose que k_T est proportionnel à l'inverse du rayon initial des grains.

6.5. Régime cinétique d'interface externe

Un régime cinétique d'interface externe est applicable dans le cas où la vitesse de réaction est directement proportionnelle à la surface développée par la surface extérieure du grain (Figure 31). La résolution d'un tel problème est basée sur la seule hypothèse suivante :

- Géométrie sphérique du grain
- Les espèces gazeuses sont apportées en quantité suffisante pour ne pas constituer de limitation

La variation du nombre de mole d'UC est, d'après l'hypothèse, proportionnelle à la surface extérieure du grain :

$$\frac{dn_{UC}}{dt} = -\lambda_T \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_{UO_2}^2 \tag{20}$$

De ce fait, la vitesse de déplacement de l'interface UC est directement liée à la variation de la quantité d'UC :

$$n_{UC} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_{UC}^3 \cdot \frac{1}{V_{\substack{mol \\ UC}}}$$

$$\Rightarrow \frac{dn_{UC}}{dt} = 4 \cdot \pi \cdot r_{UC}^2 \cdot \frac{1}{V_{\substack{mol \\ UC}}} \cdot \frac{dr_{UC}}{dt} = -\lambda_T \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_{UO_2}^2 \tag{21}$$

$$\Rightarrow r_{UC}^2 \cdot dr_{UC} = -\lambda_T \cdot r_{UO_2}^2 \cdot V_{\substack{mol \\ UC}} \cdot dt$$

Avant d'intégrer cette relation, il faut exprimer le rayon d'UO_2 en fonction du rayon initial des grains et du rayon actuel d'UC :

$$n_{UO_2} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(r_{UO_2}^3 - r_{UC}^3\right) \cdot \frac{1}{V_{\substack{mol \\ UO_2}}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(r_{\substack{UC \\ ini}}^3 - r_{UC}^3\right) \cdot \frac{1}{V_{\substack{mol \\ UC}}}$$

$$\Rightarrow r_{UO_2} = \left(r_{UC}^3 \cdot \left(1 - \frac{V_{\substack{mol \\ UO_2}}}{V_{\substack{mol \\ UC}}}\right) + r_{\substack{UC \\ ini}}^3 \cdot \frac{V_{\substack{mol \\ UO_2}}}{V_{\substack{mol \\ UC}}} \right)^{\frac{1}{3}} \tag{22}$$

En posant $\Delta = \dfrac{V_{\substack{mol \\ UO_2}}}{V_{\substack{mol \\ UC}}}$ la relation précédente devient :

$$r_{UO_2} = \left(\left(r_{\substack{UC \\ ini}}^3 - r_{UC}^3\right) \cdot \Delta + r_{UC}^3 \right)^{\frac{1}{3}} \tag{23}$$

Il faut à présent intégrer la relation obtenue avant :

$$\begin{aligned}
&\frac{r_{UC}^2}{\left(\left(r_{\underset{ini}{UC}}^3 - r_{UC}^3\right)\cdot\Delta + r_{UC}^3\right)^{\frac{2}{3}}}\cdot dr_{UC} = -\lambda_T \cdot V_{\underset{UC}{mol}} \cdot dt \\
&\int_{r_{ini}}^{r_{UC}} \frac{r^2}{\left(\left(r_{\underset{ini}{UC}}^3 - r^3\right)\cdot\Delta + r^3\right)^{\frac{2}{3}}}\cdot dr = \int_{t_{ini}}^{t} -\lambda_T \cdot V_{\underset{UC}{mol}} \cdot dt \\
&\Rightarrow \frac{\left(r_{UC}^3\cdot(1-\Delta) + r_{\underset{ini}{UC}}^3\cdot\Delta\right)^{\frac{1}{3}} - r_{\underset{ini}{UC}}}{\Delta - 1} = \lambda_T \cdot V_{\underset{UC}{mol}} \cdot (t - t_{ini})
\end{aligned} \tag{24}$$

Afin de faire apparaître le taux d'avancement, il faut exprimer la quantité d'UC restante en fonction de la quantité initiale :

$$\begin{aligned}
&n_{UC} = (1-\alpha)\cdot n_{\underset{ini}{UC}} \\
&\Rightarrow r_{UC} = (1-\alpha)^{\frac{1}{3}} \cdot r_{\underset{ini}{UC}}
\end{aligned} \tag{25}$$

En remplaçant dans la relation intégrée précédente les valeurs du rayon, on obtient le régime d'interface interne :

$$(1+\alpha\cdot(\Delta-1))^{\frac{1}{3}} - 1 = \frac{(\Delta-1)\cdot\lambda_T\cdot V_{\underset{UC}{mol}}}{r_{\underset{ini}{UC}}}\cdot(t - t_{ini}) \tag{26}$$

Cette dernière peut s'écrire sous la forme classiquement trouvée dans la littérature :

$$\begin{aligned}
&(1+\alpha\cdot(\Delta-1))^{\frac{1}{3}} - 1 = k_T \cdot t \\
&\begin{cases}
k_T = \dfrac{K_T}{r_{\underset{ini}{UC}}} \\
K_T = (\Delta-1)\cdot\lambda_T\cdot V_{\underset{UC}{mol}}
\end{cases}
\end{aligned} \tag{27}$$

L'écriture sous cette forme « classique » suppose que k_T est proportionnel à l'inverse du rayon initial des grains.

7. Mécanismes de diffusion dans les solides

7.1. Introduction

Les deux lois cinétiques basées sur un mécanisme limité par la diffusion précédemment présentées (§6.2 et§6.3) conduisent à des constantes de réaction pour une température donnée (k_T) proportionnelles au coefficient d'inter-diffusion ($\widetilde{D}_O$) de l'élément diffusant dans le solide :

$$k_T = \frac{2 \cdot D_O^{UO_{2\pm x}} \cdot V_{\underset{UC}{mol}} \cdot \left(c_{O_2} - c_{O_1}\right)}{r_{\underset{ini}{UC}}^2 \cdot (2+x)} \tag{28}$$

Les bases nécessaires à la compréhension des mécanismes de la diffusion d'espèces dans les solides sont rappelées dans cette partie. Elles seront d'une utilité capitale pour réaliser une bonne approche du calcul du coefficient de diffusion de l'oxygène dans UO_2 dans le chapitre 5.

7.2. Diffusion dans les solides

7.2.1. Introduction

Un système est dit « à l'équilibre » lorsque d'une part sa température est uniforme en son sein et d'autre part que chacun de ses constituants ont le même potentiel chimique dans chaque phase.

Si le potentiel chimique d'un constituant n'est pas identique d'une phase à une autre le système n'est pas à l'équilibre. Pour y revenir, un transport de matière va se produire dans le but de ramener les potentiels chimiques des constituants à une même valeur. Ce transport de matière représente la « **diffusion** ».

Dans le cas de la diffusion dans les solides, les défauts dans la structure du solide joue un rôle prépondérant. Ce travail porte sur l'oxydation du carbure d'uranium lequel, comme les différents oxydes formés lors de son oxydation, font partie de la famille des céramiques.

7.2.2. Défauts dans les céramiques

Dans les céramiques, plusieurs sortes de défauts sont recensées. Tout d'abord les défauts dans le réseau cristallin comme par exemple les lacunes (atome manquant), les interstitiels (atome en insertion sur le réseau) ou encore des atomes déplacés (anti-site). Ensuite, il y a les impuretés incluses dans le réseau cristallin (dopage).

La Figure 33 représente de manière très simple les différents défauts ponctuels précédemment cités.

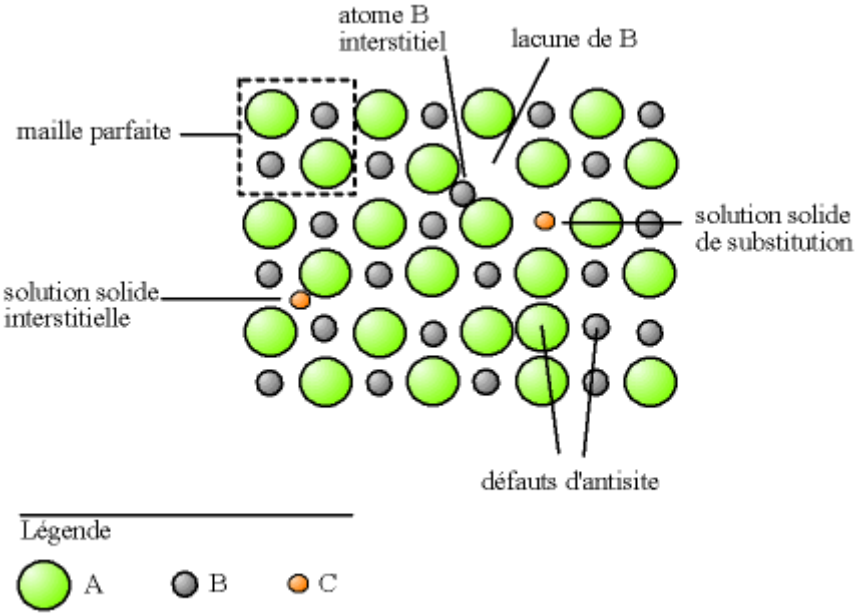


Figure 33 : Schéma représentant les différents défauts ponctuels trouvés dans un réseau cristallin

Enfin viennent les défauts de charge (non référencés sur la Figure 33) comme les mouvements d'électrons (charge négative très mobile) et de trous (charge positive moins mobile que l'électron).

Tous ces défauts peuvent être classés en trois catégories :

- **Défauts de stœchiométrie** : Le défaut de Schottky consiste à créer au sein du cristal deux lacunes de charges opposées tandis que le défaut de Frenkel consiste à créer une lacune et un interstitiel du même signe.
- **Défauts de non stœchiométrie** : Tous les composés possèdent un domaine stable en composition dont la largeur dépend fortement de la température (elle peut être très faible mais existe toujours). Pour établir l'équilibre, les composés échangent avec l'environnement un de leur constituant de manière sélective. Les défauts résultants de ces échanges contribuent au changement de composition du cristal.
- **Défauts extrinsèques** : C'est le dopage d'un cristal avec un élément nouveau (ne faisant pas partie des éléments du cristal).

L'état de défauts d'un solide n'est pas figé. En permanence de nouveaux défauts se créent, ceux déjà formés se déplacent et peuvent même disparaitre par recombinaison. Chacune de ces étapes peut être caractérisée par un bilan énergétique. Pour une température fixée du solide, il existe toujours une concentration en défaut d'équilibre.

7.2.3. Mécanismes de la diffusion basés sur les défauts ponctuels

Le principal mécanisme de diffusion dans les structures compactes est basé sur les lacunes. Lorsqu'un site est vacant, un atome voisin de la lacune peut venir s'y loger donnant ainsi l'impression que la lacune a migré. Dès lors, ce processus peut se reproduire avec un autre atome voisin et ainsi de suite.

Il existe également deux mécanismes de diffusion : l'un direct et l'autre indirect basés sur les interstitiels. Pour la diffusion directe, les atomes doivent sauter de sites interstitiels en sites interstitiels. Ce processus est caractéristique des atomes légers qui sont capables de se « glisser » facilement entre les gros atomes qui eux peuvent très difficilement se déplacer de cette manière. La diffusion indirecte d'un atome interstitiel consiste dans un premier temps à prendre la place d'un atome disposé normalement sur son site cristallin. Dans un deuxième temps, l'atome déplacé reprend sa place initiale en rejetant l'atome de substitution sur un nouveau site interstitiel.

7.3. Principe de l'auto-diffusion

L'auto-diffusion s'applique aux systèmes chimiquement homogènes (aucun gradient de potentiel chimique) comme les corps purs ou encore les composés binaires pour lesquels leurs sous réseaux peuvent être considérés comme indépendants.

Elle est la conséquence de l'agitation thermique. Elle est donc « activée thermiquement ». Il est possible de montrer que l'auto-diffusion suit une loi d'Arrhenius :

$$D_i^* = D_{i_0}^* \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \tag{29}$$

7.4. Auto-diffusion dans les oxydes

Il existe un très grand nombre d'oxydes différents, présentant d'une part un grand panel de structures cristallographiques et d'autre part de nombreux types de liaisons chimiques.

Parmi eux se trouvent les oxydes stœchiométriques et les oxydes non-stœchiométriques. Les oxydes non-stœchiométriques sont les plus intéressants dans le cadre de cette étude. En effet, $UO_{2\pm x}$ comporte un domaine de composition x pouvant aller jusqu'à +0,25 (Figure 3). Pour ce type d'oxyde, le coefficient d'auto-diffusion dépend du type de défaut et s'écrit :

$$D^* \propto c_d \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_d^m}{R \cdot T}\right) \tag{30}$$

Lorsque plusieurs défauts sont responsables de la migration d'une espèce chimique, le coefficient d'auto-diffusion global de l'espèce est alors la somme des coefficients de diffusion associés à chacun des défauts.

7.5. De l'auto-diffusion à la diffusion chimique

7.5.1. Introduction

L'auto-diffusion correspond au déplacement d'atomes simplement provoqué par la température et les vibrations du réseau dans un corps homogène en température pour lequel tous les composés sont au même potentiel chimique.

Si à présent le potentiel chimique des composés n'est pas homogène dans l'espace, cela crée une force motrice qui va se matérialiser par un flux net d'atomes dirigés suivant les gradients de potentiels chimiques.

Ce flux net s'écrit de manière classique en géométrie plane sous la forme :

$$J_i = -D_i^j \cdot \frac{dc_i}{dz} \tag{31}$$

7.5.2. Diffusion intrinsèque d'une espèce A dans un binaire AB

La diffusion intrinsèque d'une espèce correspond à la diffusion par rapport à un repère défini par le réseau (repère qui n'est pas nécessairement fixe).

L'expression du flux net de A dans AB s'écrit :

$$J_A = -D_A^{AB^*} \cdot \frac{dc_A}{dz} + \langle v_A \rangle \cdot c_A = (c_A + c_B) \cdot \left(-D_A^{AB^*} \cdot \frac{dx_A}{dz} + \langle v_A \rangle \cdot x_A \right) \tag{32}$$

Dans un champ de force (créé par le gradient de potentiel chimique) Einstein a montré que la vitesse moyenne du composé A est proportionnelle à la force appliquée localement et au coefficient de diffusion intrinsèque de A dans AB.

$$\begin{aligned} &\langle v_A \rangle = \frac{F_A}{R \cdot T} \cdot D_A^{AB^*} \\ &\Rightarrow J_A = -(c_A + c_B) \cdot D_A^{AB^*} \cdot \frac{dx_A}{dz} \cdot \left(1 + \frac{F_A}{R \cdot T} \cdot \frac{x_A}{\frac{dx_A}{dz}} \right) \end{aligned} \tag{33}$$

Pour se ramener à la loi de Fick classique, il faut définir le coefficient de diffusion chimique de A dans AB noté comme suit :

$$\tilde{D}_A^{AB} = D_A^{AB^*} \cdot \left(1 + \frac{F_A}{R \cdot T} \cdot \frac{x_A}{\frac{dx_A}{dz}} \right) \tag{34}$$

7.5.3. Expression de la force motrice due au potentiel chimique de l'espèce

Le potentiel chimique de l'espèce A s'écrit :

$$\mu_A = \mu_A^0 + R \cdot T \cdot \ln(a_A) \tag{35}$$

L'activité de l'espèce A s'exprime classiquement en fonction de la fraction molaire de l'espèce A comme suit :

$$a_A = \gamma_A \cdot x_A \tag{36}$$

Le potentiel chimique de l'espèce A s'exprime donc :

$$\mu_A = \mu_A^0 + R \cdot T \cdot \ln(x_A) + R \cdot T \cdot \ln(\gamma_A) \tag{37}$$

La force motrice agissant sur l'espèce A dans l'expression du coefficient de diffusion chimique $\tilde{D}_A^{AB}$, est liée à son gradient de potentiel chimique. Celui-ci s'exprime comme suit :

$$\begin{aligned} &\frac{\partial \mu_A}{\partial z} = R \cdot T \cdot \frac{\partial \ln(x_A)}{\partial z} + R \cdot T \cdot \frac{\partial \ln(\gamma_A)}{\partial z} \\ &\Rightarrow \frac{\partial \mu_A}{\partial z} = \frac{R \cdot T}{x_A} \cdot \frac{\partial x_A}{\partial z} + R \cdot T \cdot \frac{\partial \ln(\gamma_A)}{\partial z} \end{aligned} \tag{38}$$

Deux contributions apparaissent dans cette expression :

$\frac{R \cdot T}{x_A} \cdot \frac{\partial x_A}{\partial z}$ Part du gradient de potentiel chimique causée directement par le gradient de fraction molaire de A.

$R \cdot T \cdot \frac{\partial \ln(\gamma_A)}{\partial z}$ Part du gradient de potentiel chimique causée indirectement par le gradient d'activité lui-même causé par le gradient de fraction molaire de A. C'est ce terme qui correspond à la force motrice supplémentaire. Le coefficient de diffusion chimique peut alors s'écrire simplement :

$$\begin{aligned} &F_A = R \cdot T \cdot \frac{\partial \ln(\gamma_A)}{\partial z} = R \cdot T \cdot \frac{\partial \ln(\gamma_A)}{\partial x_A} \cdot \frac{\partial x_A}{\partial z} \\ &\Rightarrow \tilde{D}_A^{AB} = D_A^{AB^*} \cdot \left(1 + x_A \cdot \frac{\partial \ln(\gamma_A)}{\partial x_A}\right) = D_A^{AB^*} \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln(\gamma_A)}{\partial \ln(x_A)}\right) \end{aligned} \tag{39}$$

7.5.4. Coefficient d'inter-diffusion d'une espèce A dans un binaire AB

Dans un composé binaire soumis à des gradients de concentration et de potentiel chimique, les espèces A et B se déplacent pour tenter de rééquilibrer le système. De plus, il y a très peu de chance pour que les flux des deux espèces se compensent. Il en résulte un flux net d'atomes du côté de l'espèce qui diffuse le moins vite. Ce transfert de masse génère un mouvement de translation du repère lié au réseau.

Dans un repère extérieur au système (repère du laboratoire par exemple), la vitesse du centre de masse de la totalité de l'échantillon observé est considérée comme nulle. La détermination du coefficient d'inter-diffusion apparent passe donc par un changement de référentiel qui nous permet d'obtenir l'**équation de Darken** :

$$D_A^{AB} = \left(x_A \cdot D_B^{AB^*} + (1-x_A)\cdot D_A^{AB^*}\right)\cdot\left(1+\frac{\partial \ln(\gamma_A)}{\partial \ln(x_A)}\right) \qquad (40)$$

D_A^{AB} représente le coefficient d'inter-diffusion de l'espèce A dans le composé binaire AB qui peut être mesuré par un expérimentateur situé dans le repère supposé fixe de son laboratoire.

7.6. Conclusion

La diffusion dans les solides fait intervenir différents mécanismes basés sur les défauts qu'ils présentent. Cela peut provenir des défauts dans le réseau cristallin, de déplacement de charges ou encore de la présence d'impuretés (dopants). Dans tous les cas, la diffusion dans les solides est activée thermiquement.

Dans les oxydes, l'auto-diffusion est proportionnelle à la concentration en défaut dans la structure et suit une loi d'Arrhenius avec la température. Le paragraphe suivant vient en complément afin de présenter comment mesurer les coefficients d'auto-diffusion de l'oxygène et de l'uranium dans $UO_{2\pm x}$. Aussi, des lois permettant d'évaluer ce coefficient d'auto-diffusion seront explicitées plus tard dans cette étude (Chapitre 5, §2)

Dans le cas d'un composé binaire, le coefficient d'inter-diffusion apparent a été explicité. Il suit la loi de Darken et dépend des coefficients d'auto-diffusion, pondérés par les fractions molaires des composés complémentaires le tout multiplié par un facteur faisant intervenir les gradients d'activité. Le chapitre 5 sera entièrement consacré à la construction d'un modèle d'oxydation de l'UC basé sur la diffusion de l'oxygène dans des grains sphériques autour desquels se forme une couche compacte d'$UO_{2\pm x}$.

8. Détermination des coefficients de diffusion intrinsèque de l'oxygène et de l'uranium dans l'oxyde $UO_{2\pm x}$

Le dioxyde d'uranium a fait l'objet par le passé de nombreuses études thermodynamiques et de diffusion, qu'il s'agisse de diffusion intrinsèque ou d'inter-diffusion de l'oxygène. Ces études sont liées à des questions d'étanchéité aux gaz à haute température dans les réacteurs actuels. À l'aide de toutes ces données, il sera possible de quantifier les propriétés de transport de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$ et ce quelle que soit la composition de l'oxyde (Chapitre 5). Les paragraphes qui suivent font le point sur les méthodes permettant d'obtenir les coefficients de diffusion intrinsèque de l'oxygène mais aussi de l'uranium dans $UO_{2\pm x}$.

Ce travail montrera que la diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$ joue un rôle capital dans l'oxydation des poudres de carbure d'uranium.

8.1. Définition et rappels

La diffusion intrinsèque est définie comme la mobilité des éléments O et U dans le composé $UO_{2\pm x}$ en l'absence de gradients de potentiels chimiques, c'est-à-dire en l'absence de gradients de composition. C'est en fait la conséquence des déplacements aléatoires de chaque atome dû au mouvement Brownien. Ces coefficients de diffusion sont notés respectivement $D_O^{UO_{2\pm x}^*}$ et $D_U^{UO_{2\pm x}^*}$.

8.2. Détermination expérimentale des coefficients de diffusion intrinsèque de l'oxygène et de l'uranium dans $UO_{2\pm x}$

Dans le cas du dioxyde d'uranium, possédant à haute température un domaine de composition qui devient très étendu dès 1100 K du coté riche en oxygène, le coefficient de diffusion intrinsèque dépend de la composition. Les déterminations expérimentales entreprises à différentes compositions par plusieurs auteurs ont effectivement mis en évidence cette dépendance [72CON], [75MUR], [78BRE].

Les méthodes de mesure font intervenir un traceur de même nature que l'un des éléments constituant l'oxyde : ^{17}O ou ^{18}O pour les traceurs utilisés pour l'oxygène et ^{233}U, ^{235}U ou ^{237}U pour ceux de l'uranium. Il est supposé que les mécanismes de diffusion de ces traceurs est identique à celui des autres isotopes formant le composé (même besoin énergétique pour effectuer un déplacement dans les mêmes conditions). Cependant, leur masse étant légèrement différente, il se peut que le coefficient de diffusion diffère sensiblement de celui des isotopes naturels (principe de base de l'enrichissement). Breitung [78BRE] mentionne dans sa publication que normalement, les traceurs n'ont pas le même coefficient de diffusion. En revanche, il précise qu'il est couramment admis que les coefficients d'auto-diffusion de ^{16}O et ^{18}O sont les mêmes, aux erreurs expérimentales près.

Les échantillons d'UO_2 sont immergés dans un gaz [61AUS] pour lequel la pression d'oxygène est maintenue à l'équilibre thermodynamique. Ils sont revêtus sur une face d'une très fine couche d'UO_2 isotopique en principe de même composition (rapport $\frac{O}{U}$) que l'échantillon de départ [72CON], [75MUR]. Le traceur isotopique de l'oxygène peut

également être localisé dans le gaz. Le tout est ensuite recuit à température constante sous une atmosphère adéquate pour maintenir la composition initiale de l'échantillon (Figure 34).

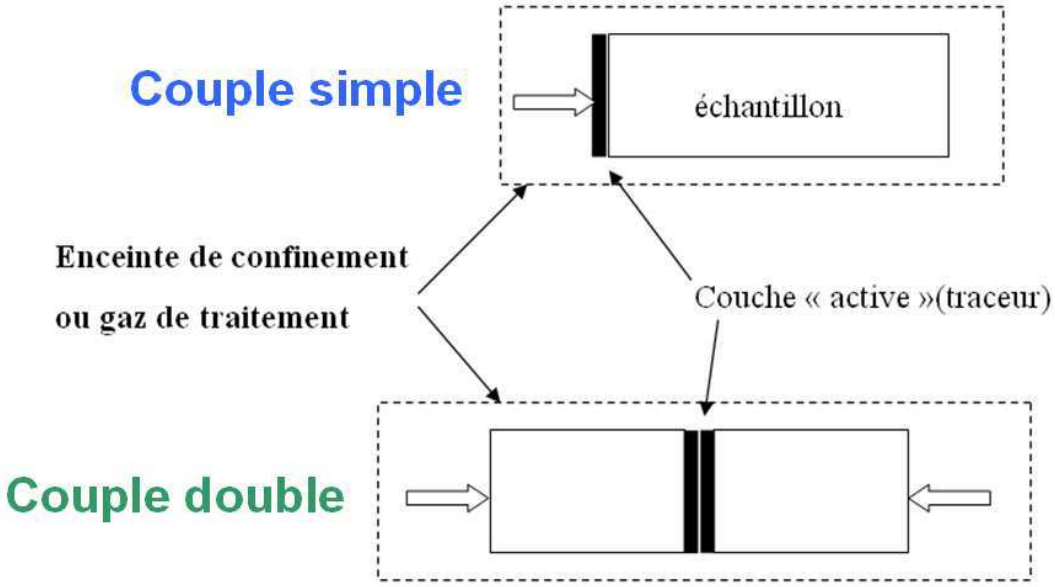


Figure 34 : Principe des couples de diffusion utilisés par les différents auteurs

Le recuit est effectué pendant un temps bien déterminé et les profils de composition du traceur sont analysés en se basant sur une simple loi de diffusion de Fick. Pour éviter une influence trop importante de l'atmosphère lors du recuit (l'UO_2 s'oxyde facilement en U_4O_9 / U_3O_7 puis U_3O_8 y compris sous faible pression d'oxygène), les échantillons avec couche de traceur sont la plupart du temps doubles et accolés en opposition (Figure 34).

Les atmosphères sont de différents types, soit H_2 sec (ou séché à un point de rosée déterminé) pour imposer la « quasi-stœchiométrie » soit Ar/H_2 (cas des atmosphères usuelles lors du frittage) ou des mélanges CO/CO_2 ou H_2/H_2O pour travailler à potentiels d'oxygène contrôlés. Pour les compositions UO_{2-x} les potentiels d'oxygène sont trop faibles pour être contrôlés directement. Ceci explique pourquoi les auteurs ont pu difficilement travailler sur le coefficient d'auto-diffusion dans ce domaine de composition. Ils donnent généralement une valeur approximative du coefficient d'inter-diffusion.

Les méthodes d'analyse des profils de diffusion sont adaptées au traceur utilisé.

Pour le traceur ^{18}O, il s'agit :

- soit d'une analyse par sonde ionique (spectrométrie SIMS) en érodant depuis la surface.
- soit de l'analyse spectrométrique en continu de la variation de la teneur du gaz en traceur lorsqu'il est mis en contact avec l'échantillon.

Pour le traceur ^{235}U, c'est le profil de radioactivité de type α qui est enregistré (une variante se basant sur le rayonnement γ est aussi utilisée) (Figure 35), ou plus précisément son taux de décroissance en fonction de la distance à l'interface [73MAT].

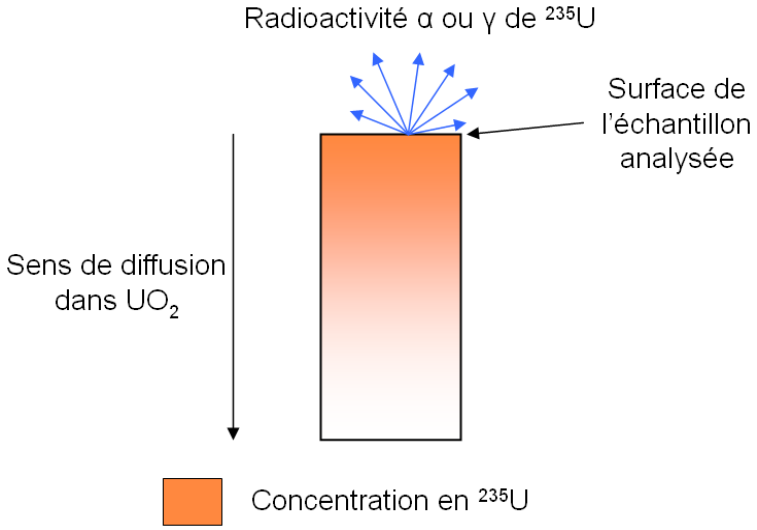


Figure 35 : Mesure de la concentration en ^{235}U en analysant la radioactivité α ou γ émise à la surface de l'échantillon d'UO_2

Cette méthode de détection est utilisée sous sa forme dite « intégrale » lorsque l'ensemble de l'échantillon est analysé avec un masque mobile (ne laissant passer que les particules α ayant une énergie suffisante pour traverser le masque), ou sous sa forme analytique lorsque l'échantillon est préalablement découpé en tranches fines (≈ 0,1 µm) ou érodé par meulage et récupéré pour analyse. Le profil d'activité radiologique est ensuite approché par une loi de diffusion et le coefficient d'auto-diffusion peut être évalué.

8.3. Conclusion

Expérimentalement, les coefficients d'auto-diffusion de l'oxygène et de l'uranium dans UO_2 sont évalués à partir de la détection de traceurs. Bien souvent, l'oxygène 16 (^{16}O) et l'uranium 238 (^{238}U) sont remplacés par leurs isotopes respectifs ^{18}O et ^{235}U.

Les échantillons peuvent subir différents traitements : dépôt d'une couche mince d'UO_2 ou atmosphère contrôlée contenant des isotopes suivit d'un traitement thermique. Enfin, avec la mesure des profils de concentrations en isotopes il est possible d'obtenir les coefficients d'auto-diffusion des composés.

9. Conclusions du Chapitre 1

L'étude des équilibres thermodynamiques du système ternaire U-C-O passe dans un premier temps par la bonne compréhension des équilibres existants dans les deux systèmes binaires sous-jacents qui sont U-C et U-O. Trois carbures d'uranium sont recensés UC, UC_2 et U_2C_3 dont deux semblent stables à température ambiante UC et U_2C_3. UC_2 peut être observé à basse température mais il est instable thermodynamiquement. Cela provient de sa cinétique de transformation en U_2C_3 qui s'avère être très lente à température ambiante. Les oxydes d'uranium sont au nombre de quatre. Dans l'ordre croissant du nombre d'oxydation sont trouvés UO_2, U_4O_9, U_3O_8 et UO_3. L'oxyde UO_2 a la particularité d'avoir un domaine de stabilité qui s'élargit fortement lorsque la température augmente ce qui jouera un rôle capital plus loin dans ce travail (Chapitre 5). Enfin, l'étude des équilibres ternaires a montré qu'il existe un composé $UC_{1-x}O_x$ pouvant accepter jusqu'à près de 18% at. d'oxygène soit $UC_{0,65}O_{0,35}$. Cette insertion d'oxygène en substitution du carbone se manifeste globalement par la diminution du paramètre de maille du composé $UC_{1-x}O_x$. Cette tendance sera validée au cours de cette étude (Chapitre 4, §5.1).

Le calcul d'enthalpie de réaction pour l'oxydation du carbure d'uranium a montré que la réaction est fortement exothermique. Elle peut se décomposer en trois réactions élémentaires qui sont toutes exothermiques. La chaleur totale libérée vaut en moyenne -1485 $kJ.mole^{-1}$ entre 300 K et 900 K.

L'oxydation du carbure d'uranium en présence d'oxygène est exothermique et conduit dans certaines conditions, à un embrasement de la poudre. La vitesse de cette réaction d'oxydation dépend principalement des paramètres suivants :

- La pression partielle d'oxygène dans le gaz environnant n'a pas d'influence sur le déroulement de la réaction d'oxydation de l'UC avant son ignition. Elle joue par contre un rôle important sur la vitesse d'oxydation durant l'ignition. La diminution de la teneur en oxygène rend la réaction pyrophorique moins violente. Il existe une pression partielle au-dessous de laquelle l'ignition ne se produit plus (cette pression partielle dépend de la configuration géométrique).
- La surface spécifique de la poudre est un facteur primordial. Plus elle est importante et plus l'ignition survient à basse température.

L'oxydation de l'UC, en présence d'oxygène, vers sa forme oxydée finale stable U_3O_8, passe par des oxydes intermédiaires et libère des espèces gazeuses avec la combustion du carbone (CO ou CO_2). Les recherches effectuées dans cette voie mettent en évidence que la cinétique d'oxydation de l'UC suit une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation qui dépend du domaine de température. La plupart des auteurs s'accordent sur une cinétique réactionnelle limitée par un mécanisme de diffusion à travers une couche d'oxyde dont l'énergie d'activation est proche de 100 $kJ.mol^{-1}$.

Les études menées sur l'oxydation d'autres carbures que l'UC mettent en évidence de nombreux points communs. Durant leur oxydation, tous les carbures présentés prennent de la masse de manière accélérée si la température augmente. La plupart des auteurs ont observé qu'au cours de l'oxydation, la masse des produits formés dépassait de manière plus ou moins flagrante 100% de la masse théorique calculée sur la base des composés finaux. C'est d'après eux dû au carbone qui resterait piégé avant d'être lui-même oxydé à plus haute température. Cette hypothèse a été validée par l'étude des gaz produits qui révèle que le CO_2 est libéré soit de manière concordant avec l'oxydation du carbure, soit à plus haute

température alors que le carbure est déjà totalement (ou en grande partie) oxydé. Une étude réalisée à haute température et à basse pression partielle d'oxygène sur des monocristaux de TiC a permis d'observer sous quelle forme se retrouvait le carbone. Il reste apparemment piégé dans une couche de Ti_3O_5 comprise entre le TiC encore vierge de toute oxydation et une couche de TiO_2 dans laquelle il n'apparaît plus. Il est regroupé sous la forme de feuillets de graphites d'épaisseur nanométrique.

De manière générale, la pyrophoricité d'un matériau provient de sa capacité à générer suffisamment de chaleur en son sein pour en déclencher l'ignition. De nombreux paramètres physiques liés à cette propriété sont recensés. Encore aujourd'hui, aucune procédure standard n'existe pour déterminer la température d'inflammation des poudres métalliques ou de carbure.

Les lois cinétiques les plus couramment rencontrées dans la littérature ont été détaillées afin de préciser les coefficients utilisés pour le calcul du taux de réaction k_T. Ce dernier (identique pour les deux cinétiques présentées et liées à un mécanisme de diffusion) est directement proportionnel au coefficient d'inter-diffusion de l'espèce et inversement proportionnel au carré du rayon initial des grains. Il est donc lié d'une part aux propriétés physiques de la couche d'oxyde, mais aussi à la morphologie des grains via l'équivalent de leur surface développée.

Il a été vu également que la diffusion dans les solides dépend fortement des défauts qu'ils contiennent et que c'est une propriété activée thermiquement. Cela explique les lois d'Arrhenius proposées pour l'évolution de k_T dans les lois cinétiques de diffusion (proportionnel au coefficient de diffusion).

Il faut toutefois différencier l'auto-diffusion (qui ne se produit que dans des systèmes homogènes en température et en composition) de la diffusion chimique (qui a lieu dans des systèmes soumis à des inhomogénéités). Le chapitre 5, exclusivement consacré à la diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$, démontrera qu'il peut y avoir une grande différence entre ces deux coefficients de diffusion.

Enfin, les méthodes expérimentales de mesure des coefficients d'auto-diffusion de l'oxygène et de l'uranium dans $UO_{2\pm x}$ ont été passées en revue. Toutes les techniques sont basées sur le suivi de traceurs radioactifs qui viennent se placer en substitution des atomes stables.

Le chapitre 2 présente les moyens expérimentaux utilisés au cours de cette étude. C'est-à-dire les appareils permettant de réaliser les oxydations des poudres d'UC mais également les appareils nécessaires à la caractérisation de ces poudres. Ensuite, le procédé d'obtention des poudres d'UC sera détaillé. Enfin, les poudres fraîchement synthétisées seront caractérisées.

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales et matériaux

1. Introduction

Ce chapitre découle naturellement de la synthèse bibliographique. En effet, le chapitre précédent a permis de faire l'état de l'art sur les paramètres principaux régissant l'oxydation des carbures et principalement du carbure d'uranium (UC).

Il est nécessaire de définir dès à présent les types de mesures qui vont être réalisées tout au long de ce travail ainsi que les moyens expérimentaux disponibles pour y parvenir. La synthèse bibliographique a mis en évidence que l'oxydation du carbure d'uranium est associée à une prise de masse, une forte libération de chaleur et une émission de CO_2 plus ou moins intense. Les techniques expérimentales devront donc permettre de détecter ces trois phénomènes. C'est pourquoi, les techniques expérimentales choisies sont les suivantes : DSC (Differential Scanning Calorimetry ou Calorimétrie Différentielle à Balayage), thermobalance (Analyse Thermique Différentielle ATD et Thermogravimétrique ATG) couplée à un spectromètre de masse (Suivi des gaz produits par la réaction d'oxydation des poudres d'UC).

Dans cette partie, le procédé expérimental permettant d'obtenir les poudres d'UC utilisées durant ce travail sera également détaillé.

2. Principe de la mesure

L'étude bibliographique portant sur l'oxydation des poudres de carbure d'uranium met en évidence leur caractère pyrophorique. C'est leur capacité à s'enflammer spontanément et à température ambiante dans l'air.

Les techniques principalement utilisées pour l'étude de la pyrophoricité sont axées sur la calorimétrie : mesure de la chaleur qu'échange la poudre avec son environnement proche (basées sur des mesures de températures au plus proche de la poudre). Elles sont également axées sur la mesure de l'évolution du poids de la poudre au cours du temps : c'est la thermogravimétrie (à condition que les produits solides de la réaction n'aient pas la même masse molaire que les réactifs initialement introduits).

Les moyens expérimentaux spécifiques (calorimétrie et thermogravimétrie) seront présentées en détail dans la suite de ce chapitre (§3).

Le carbure d'uranium pulvérulent est pyrophorique. Son ignition survient dans des conditions de pression et de température proches des conditions normales (pression atmosphérique, 20℃). Etudier ses domaines d'inflammations revient à relever le départ de l'emballement thermique conduisant à l'embrasement généralisé de la poudre. Cela a été vu dans le chapitre 1 (§1.3), selon Musgrave [72MUS] il n'existe pas dans la littérature de procédure standard pour déterminer la température d'ignition.

Parmi les deux méthodes qu'il propose, dans un souci d'économie de poudre, de temps et également d'essais, la version dynamique sera retenue : les échantillons de poudre sont soumis à un chauffage linéaire avec le temps. Lorsque l'ignition se produit, plusieurs signaux changent brutalement de pente ce qui permet de déterminer une valeur de la température à l'aide de la méthode des « tangentes » de part et d'autre de la rupture des pentes (détail Figure 36) :

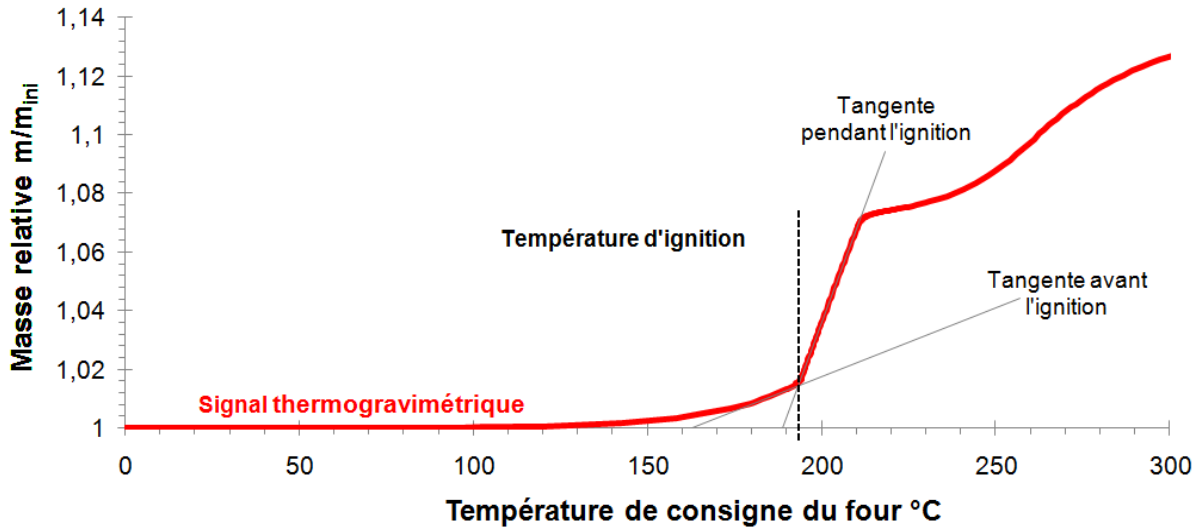


Figure 36 : Exemple du calcul de la température d'ignition par la méthode des « tangentes » à partir du signal thermogravimétrique

3. Installations expérimentales

Les essais d'oxydation et d'ignition du carbure d'uranium ont été menés dans plusieurs types d'appareils afin de mettre en évidence l'influence de la configuration expérimentale sur le phénomène étudié.

3.1. Essais en DSC

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) permet de mesurer la température de l'échantillon ainsi que la chaleur échangée entre l'échantillon et son environnement.

Les essais expérimentaux ont été réalisés dans un appareil DSC-131 de SETARAM, principalement composé d'un four et d'une cellule de mesure (Figure 37). Dans cette dernière se trouve un plateau métallique comportant deux logements permettant de disposer deux creusets : l'un dédié à la mesure et l'autre servant de référence. Un thermocouple est soudé sous chacun des logements pour réaliser une mesure différentielle de température. Au centre du plateau se trouve également un thermocouple servant à la régulation de la température du four. La cellule est insérée dans un bloc en argent qui est entouré par un élément chauffant et fermé par un couvercle en argent. Le gaz arrive par le bas du bloc en argent et il ressort par un orifice situé sur le couvercle (Figure 37).

Caractéristiques des creusets utilisés :

- Matériau : aluminium
- Diamètre : 6 mm
- Hauteur (h_c) : 2,5 mm

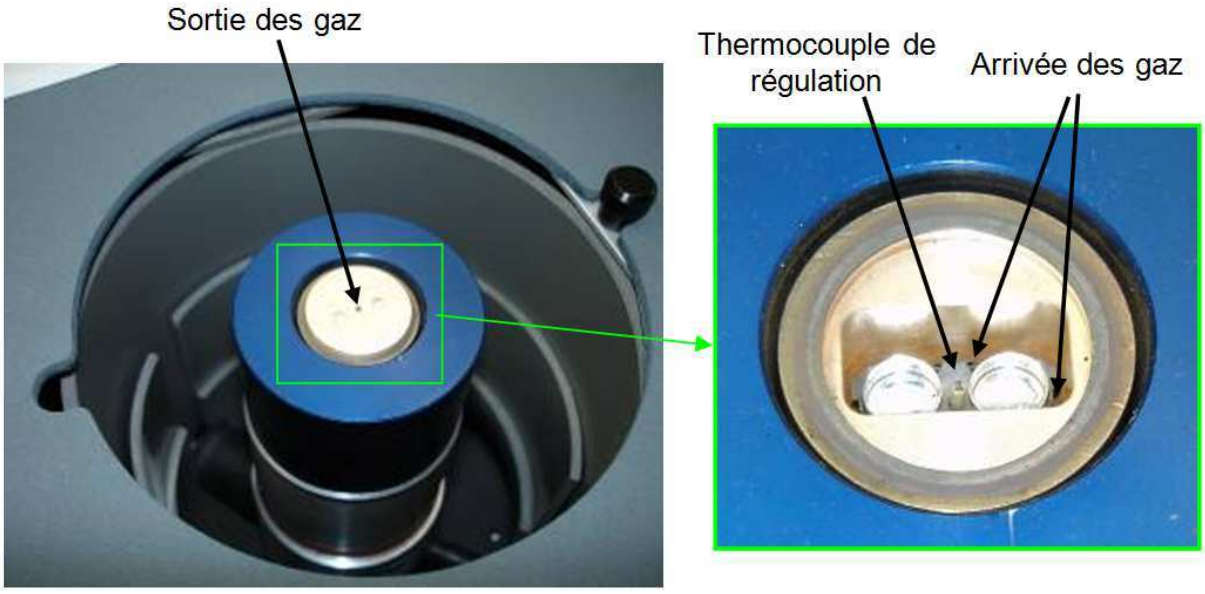


Figure 37 : Photo de la cellule de mesure fermée par son couvercle (gauche) et détail de la cellule sans le couvercle (droite)

3.2. Essais en Thermobalance

Les essais expérimentaux ont été réalisés dans deux thermobalances SETARAM TGA 92 (numérotés 1 et 2) sur lesquelles il est possible de pratiquer les mesures aussi bien en ATG qu'en ATD/ATG.

3.2.1. Principe de l'ATG

L'ATG (Analyse Thermogravimétrique), est une technique expérimentale d'étude macroscopique des matériaux par mesure directe de leur prise de masse en fonction de la température et/ou du temps.

3.2.2. Principe de l'ATD/ATG

L'ATD/ATG (Analyse Thermique Différentielle couplée à une Analyse Thermogravimétrique) diffère de l'ATG par la forme de la perle de suspension. Dans la thermobalance en configuration ATD/ATG, la canne creuse en alumine suspendue porte deux creusets, l'un servant de référence et l'autre contenant l'échantillon étudié. En configuration ATG, une tige métallique très fine supporte un seul creuset. La configuration ATD/ATG est détaillée sur la Figure 38. Celle-ci se distingue également de l'ATG par la dimension des creusets qui sont plus petits. Trois thermocouples sont situés sous chacun des creusets, référence et échantillon. Ils mesurent une différence de température permettant d'évaluer le flux de chaleur échangé entre l'échantillon et le milieu environnant (même principe qu'en DSC). Ce type de montage permet de suivre simultanément le flux de chaleur ainsi que la variation de poids de l'échantillon.

Caractéristiques des creusets ATD/ATG utilisés :

- Matériau : alumine
- Diamètre : 4 mm
- Hauteur (h_c) : 8 mm

Caractéristiques des creusets ATG utilisés :

- Matériau : alumine
- Diamètre : 10 mm
- Hauteur (h_c) : 19 mm

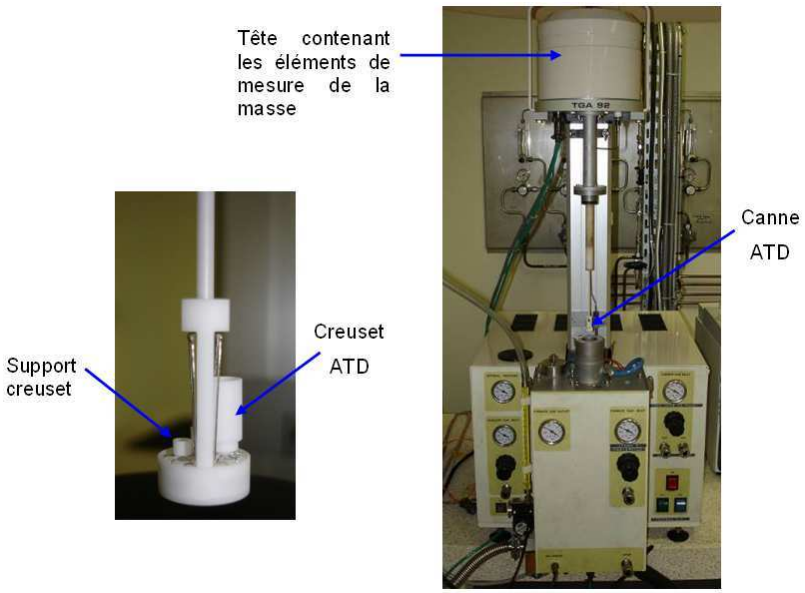


Figure 38 : Détail de la thermobalance en montage ATD/ATG : Canne ATD supportant les creusets (gauche) et vue globale du four ouvert (droite)

3.2.3. Analyse des gaz par spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse qui permet d'identifier et de doser une substance ou un élément chimique prélevé dans une atmosphère gazeuse.

Expérimentalement, un spectromètre de masse PFEIFFER OmniStar™ a été couplé à la Thermobalance 1. Les gaz sont prélevés directement sous la zone accueillant les creusets (ATG ou ATD/ATG), puis acheminés via un capillaire jusqu'au spectromètre de masse où ils seront analysés. Sa limite de détection est inférieure à 1 ppm et sa gamme de fonctionnement est comprise entre 1 et 200 amu (unité de masse atomique).

3.3. Essais dans le four multifonction de la plateforme PYRO

Quelques essais d'oxydation de poudre ont été réalisés dans la plateforme PYRO qui est constituée de deux boites à gants, inertées sous argon, contenant une thermobalance ainsi qu'un four multifonction (Figure 39).

Ce dernier permet de chauffer des échantillons (contenus dans des creusets de forme non-imposée) sous débit de gaz contrôlé tout en mesurant plusieurs températures à l'aide de plusieurs thermocouples : plateau chauffant (supportant les creusets), échantillon et gaz au-dessus du creuset. L'appareil est également équipé d'un système de mesure de la pression totale. Le déroulement de l'essai est enregistré à l'aide d'une caméra vidéo.

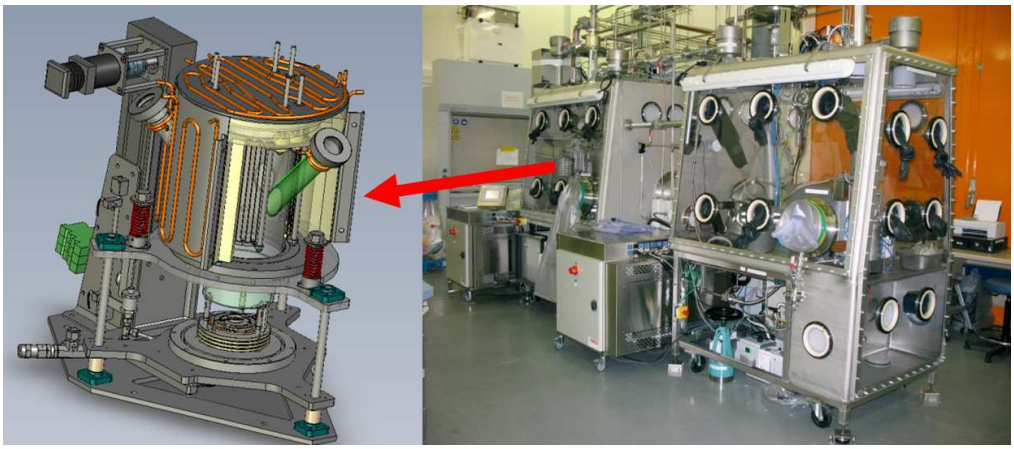


Figure 39 : Détail du four multifonction (gauche) et photo de la plateforme PYRO (droite)

Caractéristiques des creusets utilisés dans le four multifonction :

- Matériau : acier
- Diamètre : 16 mm
- Hauteur (h_c) : 6 mm

4. Caractérisations

Afin d'affiner les résultats obtenus à l'aide des études calorimétriques et thermogravimétriques, les échantillons ont été caractérisés après traitement.

L'identification des phases cristallines présentes dans les échantillons étudiés est réalisée par diffraction des rayons X (DRX) en utilisant un diffractomètre BRUKER D8 Advance équipé d'un tube détecteur scintillateur SolX (détection d'un composé cristallisé lorsqu'il est présent à plus de 5% massique de l'échantillon).

Pour cela, 30 mg de poudre est préalablement mélangé à une graisse siliconée (transparente aux rayons X). A cela est ajoutée de la poudre de tantale qui sert d'étalon afin de recaler la position des pics de diffraction.

L'appareil est toujours paramétré de la même manière : l'angle d'analyse varie de 20° à 80°, 1 seconde par pas de 0,01°, 40kV, 40mA.

L'observation de la morphologie des poudres est réalisée principalement à l'aide de deux microscopes électroniques à balayage (MEB) :

- LEICA Stereoscan 440
- ZEISS supra 55 équipé d'un canon à émission de champ (FEG).

5. Elaboration du carbure d'uranium

5.1. Elaboration des billes d'UC

Les billes de carbure d'uranium (UC) sont élaborées au CEA selon une procédure mise au point par Rado [05RAD], dans un four à arc, sous argon de pureté 6.0 (Fraction molaire d'impuretés dans le gaz inférieure ou égale à 10^{-6}) à partir d'uranium métal et de graphite (Figure 40).

L'uranium est sous forme métallique, non allié. Les principales impuretés sont le carbone (100 ppm), le fer (85 ppm) et le silicium (39 ppm). Le graphite est pur à 99,9995%.

Avant chaque élaboration, un morceau de titane est préalablement fondu dans le four, pour piéger l'oxygène résiduel contenu dans l'enceinte.

L'uranium est fondu sous l'arc et va ainsi dissoudre le graphite pour former, après refroidissement rapide, une bille d'UC, de 1 g environ. Elle est ensuite retournée puis fondue une seconde fois afin d'homogénéiser sa composition.

Il est très difficile de former un carbure totalement stœchiométrique. En effet, pour un carbure très légèrement sous-stœchiométrique, l'alliage est composé de grains d'UC et d'un peu d'uranium métal au niveau des joints de grains. Pour éviter cela, la composition a été volontairement prise avec un léger excès de carbone : $UC_{1,04}$ soit une teneur en carbone de 4,98% en poids, contre 4,80% en poids pour de l'UC parfaitement stœchiométrique. Dans ce cas, on observe la précipitation d'aiguilles d'UC_2 au sein des grains d'UC.

Figure 40 : Photographie d'une bille d'UC (~1g) fraichement élaborée de 6 mm de diamètre

Des analyses chimiques ont été réalisées sur différentes billes d'UC juste après leur élaboration (Tableau 8) à l'aide d'un analyseur à gaz LECO pour doser l'oxygène de certaines billes d'UC (l'analyse détruit l'échantillon). La teneur moyenne est de 2,1 % at. en oxygène.

Bille	Teneur en O (ppm)	Teneur en O (% at.)
UC004-5	2400 ± 360	1,85
UC009-3	2700 ± 200	2,09
UC009-9	2900 ± 130	2,24
Moyenne	2700 ± 360	2,1

Tableau 8 : Dosage de l'oxygène dans différents lots de billes d'UC

5.2. Obtention des poudres d'UC et granulométrie laser

5.2.1. Broyage des billes

Les billes d'UC sont ensuite broyées, à l'aide d'un vibro-broyeur, dans un mélange de dodécane (pour éviter le contact entre la poudre et l'oxygène de l'air), et de Beycostat (dispersant permettant d'éviter la formation d'agglomérats dans la poudre). La durée totale de broyage est de 5h scindée en séquences de 15 minutes. La procédure se décompose comme suit :

- 15 min de broyage à une fréquence de 25 Hz
- 10 min d'arrêt permettant au mélange de se refroidir

Tous les essais présentés dans ce mémoire ont été réalisés à partir de plusieurs lots de matière. Chacun a été obtenu à partir du broyage de trois billes simultanément, ce qui correspond à une masse comprise entre 2,5 et 3 g d'UC pour chacun des lots.

5.2.2. Granulométrie de la poudre

Une analyse par granulométrie laser (Figure 41) (Malvern 2600) des différents lots de poudre, après broyage et en suspension dans le mélange dodécane + dispersant, donne un diamètre moyen $D_{50\%}$ compris entre 2,5 et 3 µm suivant le lot. L'allure de la répartition granulométrique est similaire pour chaque lot. Les grains constituant la poudre ont tous un diamètre inférieur à 10 µm. Toutefois, à cause de la limite de détection du granulomètre qui est d'environ 1 µm, la répartition des plus petites particules ne peut pas être définie.

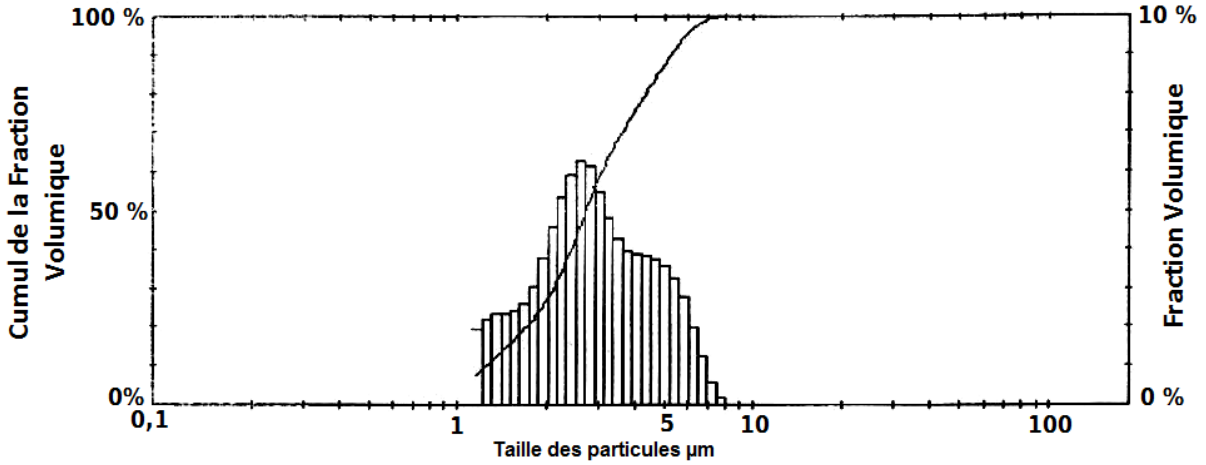


Figure 41 : Répartition granulométrique, mesurée à l'aide d'un granulomètre laser MALVERN 2600, d'un lot broyé sous dodécane et beycostat durant 5h

5.3. Lots de poudre utilisés durant cette étude

Dans le cadre de cette étude, quatre lots de poudre ont été utilisés. La masse volumique moyenne de chacun des lots a été déterminée à partir du rapport de masse entre la poudre et l'UC massif pour un même volume. La mesure est réalisée en remplissant un creuset ATD de 2 mm de rayon intérieur et 8 mm de hauteur, soit un volume de 100 µl. Les propriétés obtenues pour les lots de poudres sont présentées dans le Tableau 9 qui suit.

Lots	Masse de poudre pour un creuset plein	Masse Volumique kg.m^{-3}	$\frac{\rho_{poudre}}{\rho_{UC\ théorique}}$	Fraction Vol. de gaz (Porosité)
Lot 10	362,20 mg	3604	26,5 %	73,5 %
Lot 11	305,75 mg	3042	22,4 %	77,6 %
Lot 12	312,40 mg	3110	22,8 %	77,2 %
Lot G	332,12 mg	3300	24,3 %	75,7 %

Tableau 9 : Caractéristiques physiques des différents lots de poudres d'UC

Les lots ont été préparés de manière totalement indépendante. Les masses volumiques mesurées pour les différents lots sont variables (écart maximum d'environ 20% entre les différentes valeurs).

Toutefois, les essais d'inflammation en condition ATD/ATG montreront que cette différence peut conduire à une variation importante de la température d'ignition (Chapitre 4, §3.4).

Dans certains cas, la hauteur de poudre au fond du creuset sera nécessaire pour effectuer des calculs. Cette hauteur est évaluée à partir de la masse volumique de la poudre suivant le lot utilisé (Tableau 9) et de la masse de poudre sèche initialement introduite dans le creuset.

5.4. Elimination du solvant : séchage de la poudre

L'UC est conservé à l'abri de l'air sous forme de poudre dispersée dans le mélange de dodécane et de Beycostat qui a servi durant le broyage. Avant les essais d'oxydation, il est nécessaire d'éliminer ce solvant. Pour cela, quatre méthodes ont été testées.

5.4.1. Etuvage individuel des creusets in situ à 50°C

Ce premier type d'étuvage consiste à placer la pâte (mélange poudre + solvant) au fond d'un creuset ATD, puis à chauffer à 50°C pendant 70h sous balayage d'argon dans la thermobalance. Cette méthode était celle employée par Joffre [07JOF]. La perte de masse due à l'évaporation du mélange débute dès la montée en température. Il faut plus d'une vingtaine d'heure pour éliminer tout le solvant. Cet étuvage bien qu'efficace est contraignant car il monopolise la thermobalance pendant plusieurs jours.

5.4.2. Etuvage individuel des creusets in situ sous vide primaire

Une deuxième méthode consiste à étuver sous un vide primaire dynamique dans la thermobalance et sous une température de 50°C. Lors de cet essai, il faut environ une douzaine d'heures pour éliminer le solvant. Là aussi cet étuvage est efficace mais il monopolise l'appareil et peut donc être pénalisant sur l'enchaînement des essais.

5.4.3. Etuvage individuel des creusets à 50°C pendant 24h sous air

Dans ce cas, le creuset rempli de la pâte est placé dans une étuve sous air à 50°C pendant 24h. A la sortie de l'étuve, la poudre n'est pas pulvérulente au fond du creuset. Elle forme une sorte de croûte très fragile.

Par précaution, afin de s'assurer que le traitement de 24h sous air à 50°C n'a pas oxydé la poudre, une analyse DRX a été effectuée. Le diagramme obtenu (Figure 42) montre que la poudre est constituée essentiellement d'UC. UC_2 est présent en très faible quantité. Normalement, UC_2 n'est pas stable à basse température, mais une explication a déjà été fournie précédemment (Chapitre 1, §2.2). Il n'y a pas formation d'UO_2 ou d'UCO cristallisés en quantité suffisante pour être détecté par cette technique.

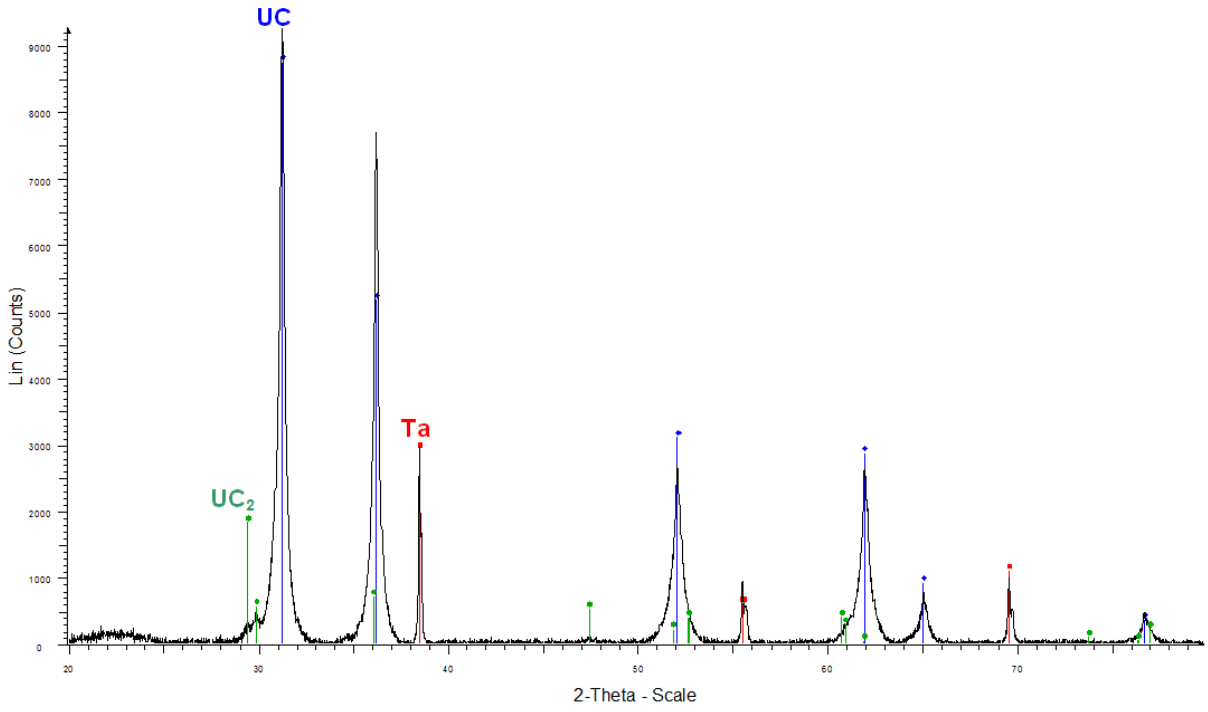


Figure 42 : Diagramme de diffraction X de la poudre d'UC étuvée 24 h à 50°C sous air avec en vert les pics théoriques d'UC_2, en bleu ceux d'UC et en rouge ceux du tantale

5.4.4. Etuvage de la totalité de l'échantillon à 50°C pendant 24h sous air

Cette dernière méthode consiste à placer la totalité de la pâte constituant l'échantillon au fond d'une coupelle en prenant soin de bien l'étaler. La coupelle est ensuite placée dans une étuve sous air à 50°C pendant 24h.

A la sortie de l'étuve, la poudre est sèche et collée au fond de la coupelle. A l'aide d'une spatule, la poudre est grattée puis disposée dans un pilulier. Grâce à cette méthode, les essais peuvent se succéder très rapidement avec un lot de poudre homogène.

5.4.5. Influence du mode d'étuvage sur le comportement pyrophorique sous air

Les poudres issues de ces quatre modes d'étuvage présentent un comportement sous air tout à fait similaire, notamment au niveau des températures d'inflammation enregistrées.

Par conséquent, l'étuvage global pendant 24h sous air à 50°C (dernière méthode présentée) sera retenu comme le moyen de sécher les poudres.

5.5. Déroulement d'un essai classique

5.5.1. Essai classique anisotherme

Un essai d'oxydation standard anisotherme en thermobalance correspond à un échantillon de poudre soumis à une chauffe régulière (Température de consigne linéaire avec le temps) depuis la température ambiante jusqu'à une température d'arrêt. Il est caractérisé par quatre paramètres :

- Masse de poudre sèche initialement introduite dans le creuset
- Débit de balayage du gaz dans l'enceinte du four
- Teneur en O_2 du gaz de renouvellement
- Rampe de chauffage du four

Lorsque la température d'arrêt est atteinte, la thermobalance est refroidie à 20 $K.min^{-1}$ dans le but de stopper le plus rapidement la réaction d'oxydation.

5.5.2. Essai classique isotherme

Un essai d'oxydation standard isotherme en thermobalance se déroule dans un premier temps comme un essai standard anisotherme. La poudre est chauffée directement dans le gaz oxydant depuis la température ambiante jusqu'à une température de consigne correspondant à la température isotherme souhaitée. Ensuite, cette température est maintenue le temps souhaité. Ce type d'essai est caractérisé par cinq paramètres :

- Masse de poudre sèche initialement introduite dans le creuset
- Débit de balayage du gaz dans l'enceinte du four
- Teneur en O_2 du gaz de renouvellement
- Rampe de chauffage du four
- Durée du palier isotherme

Lorsque le temps du palier isotherme est écoulé, la thermobalance est refroidie à 20 $K.min^{-1}$ dans le but de stopper le plus rapidement la réaction d'oxydation.

5.6. Caractérisation de la poudre sèche

5.6.1. Observations MEB de la poudre

La poudre d'UC a également été observée à l'aide d'un MEB (Microscope Electronique à Balayage). Les clichés obtenus (Figure 43) montrent que les grains peuvent former des agrégats très friables d'une centaine de micromètres de longueur. Les grains sont fins (De l'ordre du micromètre) et sont d'apparence lisse en surface. De nombreux grains de diamètre inférieur à 1 µm sont observables sur les clichés MEB. Ces derniers n'étaient pas décelables par la méthode de diffraction du granulomètre laser (Figure 41).

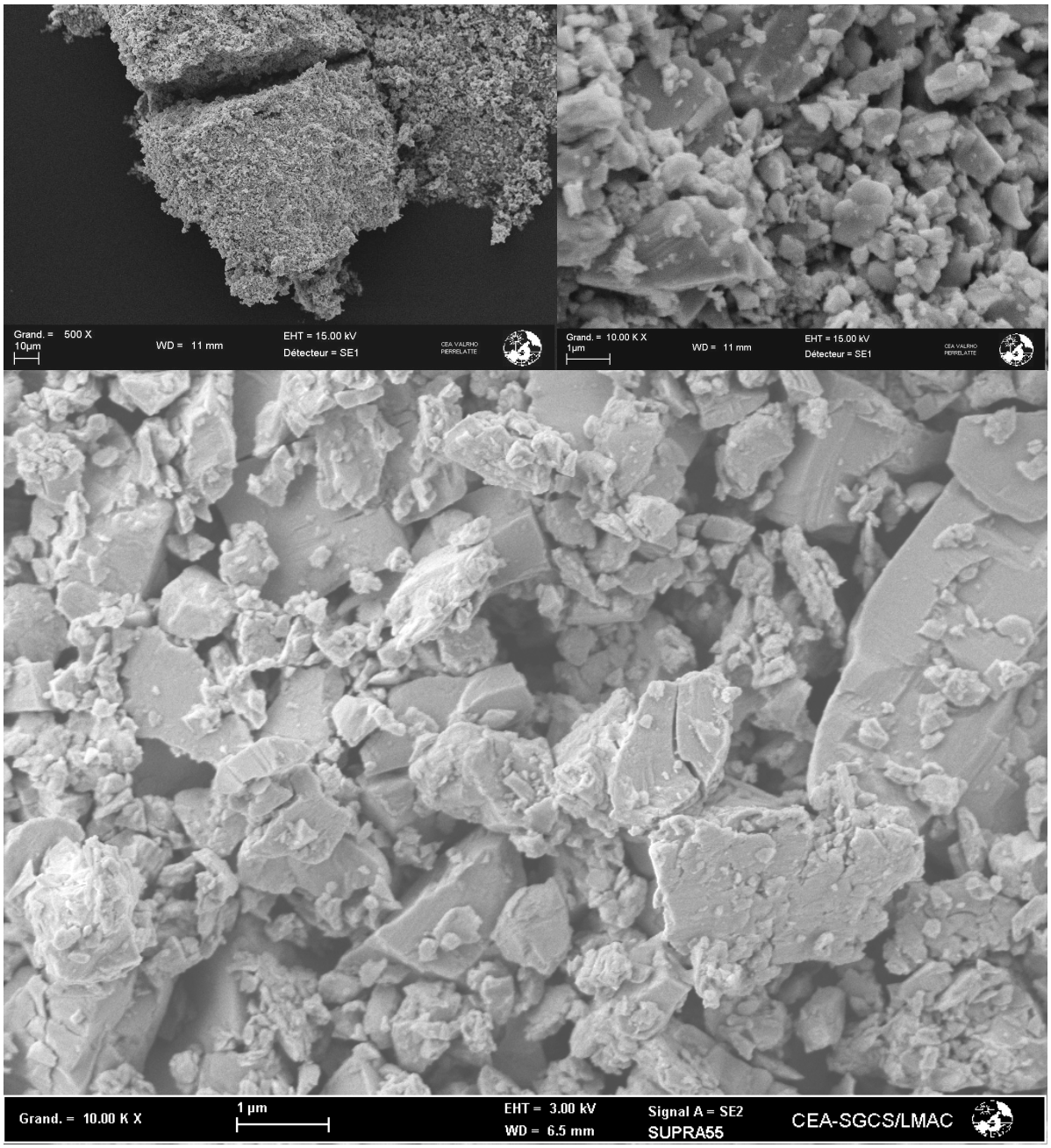


Figure 43 : Clichés MEB de la poudre d'UC : en haut, grossissement 500x (gauche) et 10000x (droite) et en bas observation au FEG 10000x

5.6.2. Mesure de la surface spécifique de la poudre par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller)

Un échantillon de 1 g de poudre d'UC a été analysé à l'aide d'un appareil BET ASAP 2010 de Micromeritics.

La poudre a été étuvée une première fois 24h à 50°C sous air (§5.4.4 pour plus de détails), puis une seconde fois sous balayage d'argon de très grande pureté (Argon **6.0**), pendant 2h à 500°C dans le four multifonction de la plateforme PYRO, pour être sûr d'éliminer toute trace de solvant néfaste pour l'appareil de mesure BET.

Les résultats BET indiquent une surface spécifique d'environ 2000 $m^2.kg^{-1}$ pour une poudre dont le diamètre médian est compris entre 2,6 et 2,8 µm.

6. Conclusions du Chapitre 2

Ce chapitre fait le point sur les outils disponibles pour observer et quantifier l'oxydation du carbure d'uranium.

Ce dernier est tout d'abord synthétisé dans un four à arc sous argon (Argon **6.0**) et se présente sous la forme de billes massives d'UC d'une masse de 1 g environ. Les billes d'UC sont synthétisées avec une quantité de carbone légèrement sur-stœchiométrique (composition moyenne $UC_{1,04}$) afin d'éviter toute présence d'uranium métal. Leur composition correspond à un équilibre de deux carbures : UC et UC_2.

La poudre de carbure d'uranium est ensuite obtenue par broyage des billes dans un broyeur à boulet en présence de solvant liquide pour bien dissiper la chaleur et éviter l'oxydation. Il est ensuite nécessaire d'éliminer le solvant avant d'effectuer les essais d'oxydation.

Les essais d'oxydation des poudres d'UC sont réalisés dans trois types d'appareils différents : une DSC pour les mesures précises de chaleur échangée entre la poudre et l'environnement, deux thermobalances pour les mesures thermogravimétriques (ATG) et les analyses thermiques différentielles (ATD) dont une est couplée à un spectromètre de masse pour l'analyse des espèces gazeuses produites, et enfin le four multifonction pour les essais avec de grandes quantités de poudre.

Les poudres (vierges ou oxydées) sont caractérisées à l'aide de différents outils. La diffraction des rayons X (DRX) fournit la nature des phases présentes dans la poudre. La granulométrie de la poudre est quantifiée à l'aide d'un granulomètre laser et observée au MEB. Sa surface spécifique est évaluée par la méthode BET.

Chapitre 3 : Essais d'inflammation de la poudre de carbure d'uranium

1. Introduction

Dans des conditions de pression et de température proches des conditions standards (101,3 kPa et 293 K), la poudre de carbure d'uranium est pyrophorique.

Dans un premier temps, une étude paramétrique a été effectuée en ATD/ATG et DSC sur de faibles quantités de poudre afin d'en déduire l'influence des conditions expérimentales. Le rôle de la quantité initiale de poudre sur le début de l'inflammation est passé en revue dans différentes configurations d'analyse : DSC, ATD/ATG et ATG. Enfin, à l'aide du four multifonction, des essais d'oxydation sur des masses plus importantes de poudre d'UC ont été réalisés.

Les échantillons ont ensuite été caractérisés à l'aide des méthodes présentées dans le chapitre traitant des méthodes expérimentales (Chapitre 2, §4).

Le travail développé dans ce chapitre consiste à comprendre les conditions conduisant à l'ignition des poudres de carbure d'uranium de manière à s'en prémunir. Pour cela, de nombreuses configurations expérimentales ont été testées.

Enfin, l'analyse de l'ensemble des essais réalisés vise à construire un modèle unique de mécanismes valable dans toutes les configurations.

2. Essais d'inflammation avec de faibles masses

2.1. Introduction

Ce paragraphe synthétise les résultats obtenus par Coullomb [09COU] lors d'une étude antérieure (2009).

Les premiers essais ont été réalisés sur de faibles quantités de matière : de 20 à 100 mg de poudre d'UC. Le but est de réaliser des essais avec la plus faible quantité de matière afin d'obtenir une homogénéisation de la température au sein de la poudre. Les différents paramètres expérimentaux testés sont :

- Appareil de mesure
- Gaz environnant
- Renouvellement du gaz
- Composition du carbure

Cette étude conduira à une première évaluation du rôle du carbone initialement lié à l'uranium dans le carbure et à son évolution au sein de la poudre durant l'oxydation.

2.2. Influence du type d'appareil : DSC et ATD/ATG

Les appareils utilisés ont été décrits précédemment dans le chapitre précédent (Chapitre 2, §3).

2.2.1. Conditions des essais

Les conditions sont les mêmes pour les essais DSC et ATD/ATG :

- Etuvage dans le creuset durant 24 h sous air à 50°C de la pâte constituée du mélange poudre + dodécane et beycostat
- Mise en place du creuset dans l'appareil (DSC ou ATD/ATG)
- Mise en marche du balayage d'air (débit de 3 $l.h^{-1}$). L'air utilisé est celui de la pièce qui est préalablement traité pour enlever l'humidité.
- Palier à température ambiante durant 30 min
- Chauffage à 5°C.min^{-1} jusqu'à 500°C
- Palier à 500°C durant 10 min
- Refroidissement à 20°C.min^{-1} jusqu'à la température ambiante

2.2.2. Résultats des essais en DSC

Dans la gamme de masse explorée par Coullomb [09COU], tous les essais se sont enflammés. Les résultats sont synthétisés sur la Figure 44.

La dispersion de la température d'inflammation selon ce type de procédure expérimentale est comprise entre 166°C et 267°C. Le graphique de la Figure 44 représente la dispersion des températures d'ignition obtenues par Coullomb [09COU] en DSC en fonction de la masse initiale des échantillons.

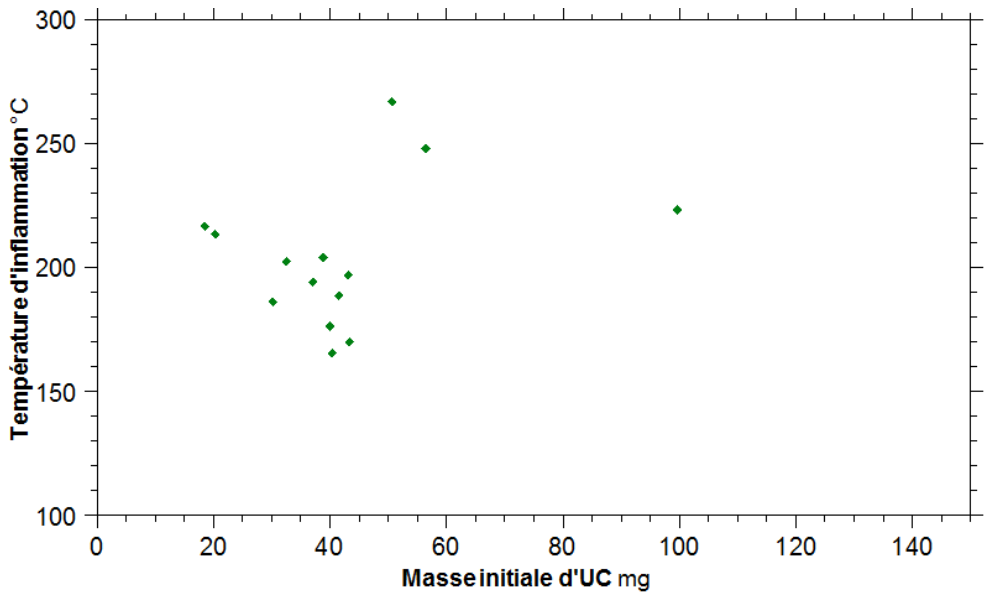


Figure 44 : Influence de la masse initiale de poudre d'UC sur la température d'ignition en DSC

La forte dispersion sur les résultats ne permet pas de distinguer de tendance sur l'évolution de la température d'ignition avec la masse initiale de poudre d'UC dans le creuset DSC. Ce point sera clarifié plus loin (§3) par des nouveaux essais en DSC dans des conditions spécifiques à ce travail.

La Figure 45 représente l'évolution en fonction du temps de la température et du flux de chaleur libéré par un essai d'oxydation de 20 mg de poudre d'UC.

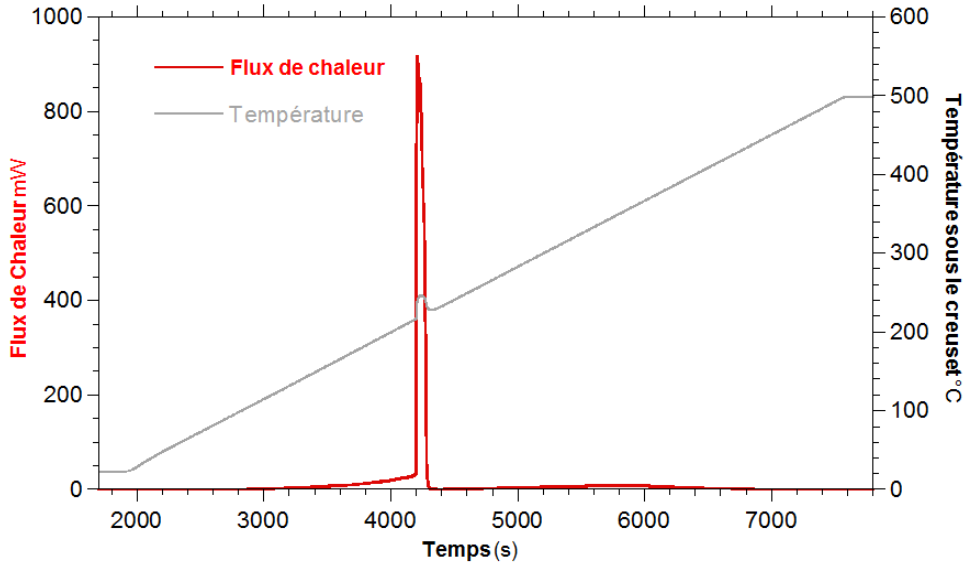


Figure 45 : Evolution de la température (gris) et du flux de chaleur (rouge) en fonction du temps enregistrés lors d'un essai d'oxydation de 20 mg d'UC en DSC

Afin de préciser les mécanismes de la réaction d'oxydation de la poudre d'UC en DSC, les essais sont arrêtés lors du chauffage à différentes températures et refroidis immédiatement sous argon. Après chaque essai, la poudre est analysée en DRX. Les résultats sont synthétisés sur la Figure 46.

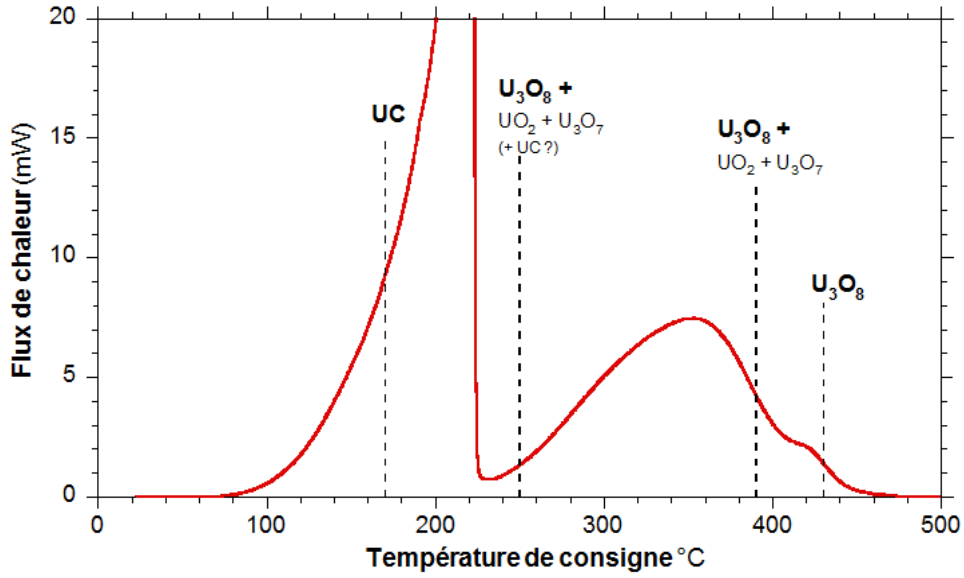


Figure 46 : Zoom sur l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température de consigne en DSC et phases identifiées en DRX à différentes températures d'arrêt

Lors du chauffage, une augmentation lente du flux de chaleur se produit suivie d'un pic exothermique intense vers 220°C (Figure 45). Pour les essais arrêtés avant l'apparition du pic exothermique, la poudre est constituée exclusivement d'UC. Si l'oxydation a commencé, elle demeure indétectable par DRX (ceci indique que, soit les composés formés sont amorphes ou peu cristallisés, soit leur quantité est faible, typiquement inférieure à 5% massique).

Après la fin du pic exothermique, la principale phase détectée par DRX est U_3O_8. Il reste également un peu d'UO_2 et U_3O_7 et éventuellement de l'UC en très faible quantité. Le flux de chaleur augmente à nouveau entre 240°C et 350°C (Figure 46) mais dans des proportions plus faibles, ce qui implique que la réaction n'est pas complètement terminée, puis le flux de chaleur diminue à nouveau au-delà de 350°C.

A 390°C, température qui correspond à la fin du second « pic exothermique », la poudre se compose majoritairement d'U_3O_8, ainsi que d'U_3O_7 et d'UO_2. UC n'est à présent plus détectable.

Il apparaît enfin un petit « pic » plus ou moins prononcé selon les essais, aux alentours de 420°C. Puis au-delà de cette température la poudre est exclusivement composée d'U_3O_8. Cette composition reste jusqu'à 500°C.

Un échantillon de 93 mg de poudre d'UC a été placé dans un creuset DSC dans le four multifonction. Le but de cet essai est de pouvoir observer visuellement le déroulement de l'ignition de la poudre au cours de la chauffe. Les conditions expérimentales sont les mêmes qu'en DSC. Les trois photos rassemblées sur la Figure 47 représentent la poudre avant, au début et durant l'ignition.

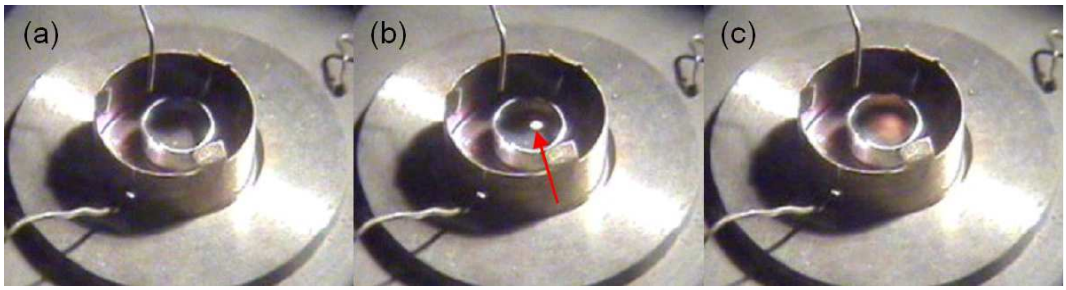


Figure 47 : Visualisation de l'ignition de la poudre d'UC dans le creuset DSC, à l'aide du four multifonction. Poudre au début de l'essai (a), début de l'ignition (b), et propagation de l'ignition au reste de la poudre (c)

L'ignition s'est déclarée vers 200°C et l'enregistrement vidéo (détails Figure 47) montre qu'elle débute sur une zone très petite en surface de la poudre et se propage ensuite à l'ensemble de la surface en moins d'une seconde. La couleur blanche du rayonnement thermique de la poudre (spectre visible) au début de l'ignition devient rapidement orangée dès lors qu'elle se propage. Cela témoigne de la baisse de la température de la zone chaude au fur et à mesure de sa propagation.

2.2.3. Proposition d'un scénario d'oxydation en configuration DSC

Les analyses DRX réalisées par Coullomb [09COU] sur des essais arrêtés à différentes températures, couplées à l'analyse précise de la vidéo obtenue dans le four multifonction permettent de proposer un scénario macroscopique pour le déroulement de l'oxydation (avec ignition au cours de la chauffe) des poudres d'UC en configuration DSC :

- Durant la phase initiale de chauffage, la chaleur libérée par l'oxydation de la poudre d'UC parvient à être évacuée. La vitesse de réaction est faible comme en témoigne le faible flux de chaleur enregistré ce qui explique que seul l'UC est détectable en DRX durant cette phase (Les oxydes UO_2, U_3O_7 et U_3O_8, s'ils sont présents, sont soit amorphes, soit en trop faibles quantités).
- Au-delà d'une température critique (forte dispersion sur sa valeur d'après les essais de Coullomb [09COU]), la cinétique d'oxydation de la poudre d'UC s'amplifie très brutalement et la chaleur libérée par la réaction ne peut plus être évacuée par l'action seule de la convection. Le rayonnement, majoritaire à haute température, prend le relai. C'est le départ de l'ignition qui, d'après la vidéo se manifeste à la surface de la poudre dans une zone très localisée qui doit correspondre à l'endroit de la poudre le moins à même à évacuer la chaleur. La température locale est très élevée d'après la couleur blanche du rayonnement.
- La conductivité thermique de la poudre, même faible, serait ensuite responsable de l'extension radiale de la zone d'ignition au cours de laquelle la température de la poudre semble s'abaisser d'après la teinte orangée du rayonnement. Cet abaissement pourrait être dû à un étouffement de la réaction par manque d'oxygène.
- Au terme de l'ignition, la poudre est constituée essentiellement d'U_3O_8. UC, présent en très faibles proportions va rapidement être oxydé en libérant encore un peu de chaleur : ceci se manifeste par un deuxième pic exothermique bien plus faible en intensité qui ne conduit pas à l'ignition de la poudre.
- La toute dernière « bosse » apparaissant dans le signal du flux de chaleur autour de 420°C semble provenir de la conversion des oxydes intermédiaire UO_2 et U_3O_7 en U_3O_8.

Des essais en thermobalance ont été réalisés par Coullomb [09COU] afin de compléter la compréhension des mécanismes réactionnels. Ils permettent d'évaluer, en plus du flux de chaleur, l'évolution d'une part de la masse de l'échantillon et d'autre part de la composition des gaz post-réactionnels. Le rôle du carbone dans l'oxydation de l'UC sera clairement mis en évidence par l'étude de l'émission de CO_2.

2.2.4. Résultats des essais en ATD/ATG

Dans cette configuration, l'ignition ne survient pas pour des masses inférieures à 30 mg et il faut noter que pour des masses supérieures à 60 mg, il survient une double ignition accompagnée d'une forte perte de masse par projection de poudre lors de la deuxième ignition.

La dispersion de la température d'inflammation selon ce type de procédure expérimentale est comprise entre 198℃ et 270℃. Le graphique de la Figure 48 représente la dispersion des températures d'ignitions obtenues par Coullomb [09COU] en ATD/ATG en fonction de la masse initiale des échantillons.

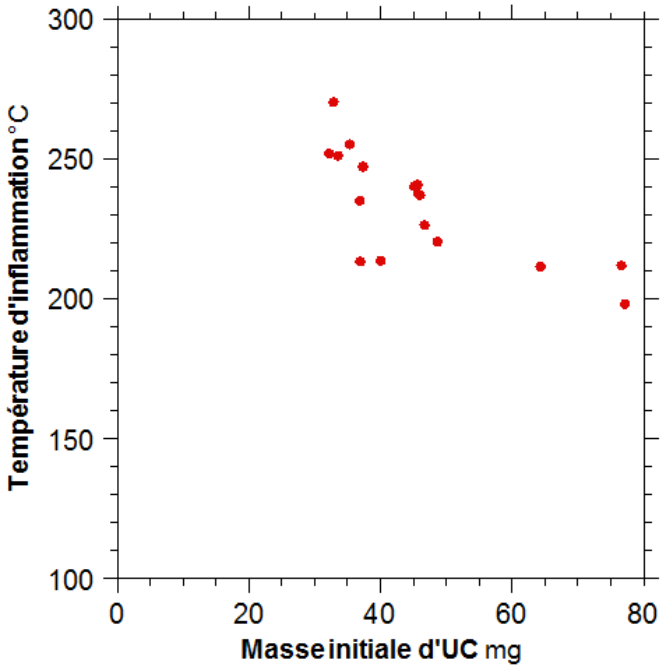


Figure 48 : Influence de la masse initiale de poudre d'UC sur la température d'ignition en thermobalance en configuration ATD/ATG

La dispersion sur les résultats est tout autant marquée qu'en DSC et ne permet toujours pas de distinguer une réelle tendance. Ce point sera clarifié plus loin (§3) par des nouveaux essais en ATD/ATG dans des conditions spécifiques à ce travail.

La Figure 49 représente l'évolution en fonction du temps de la température et du flux de chaleur (Heat Flow) libéré par un essai d'oxydation de 35 mg de poudre d'UC. Le flux de chaleur est exprimé en µV car la thermobalance n'est pas étalonnée pour convertir en Watts l'écart de température entre le creuset échantillon et le creuset de référence.

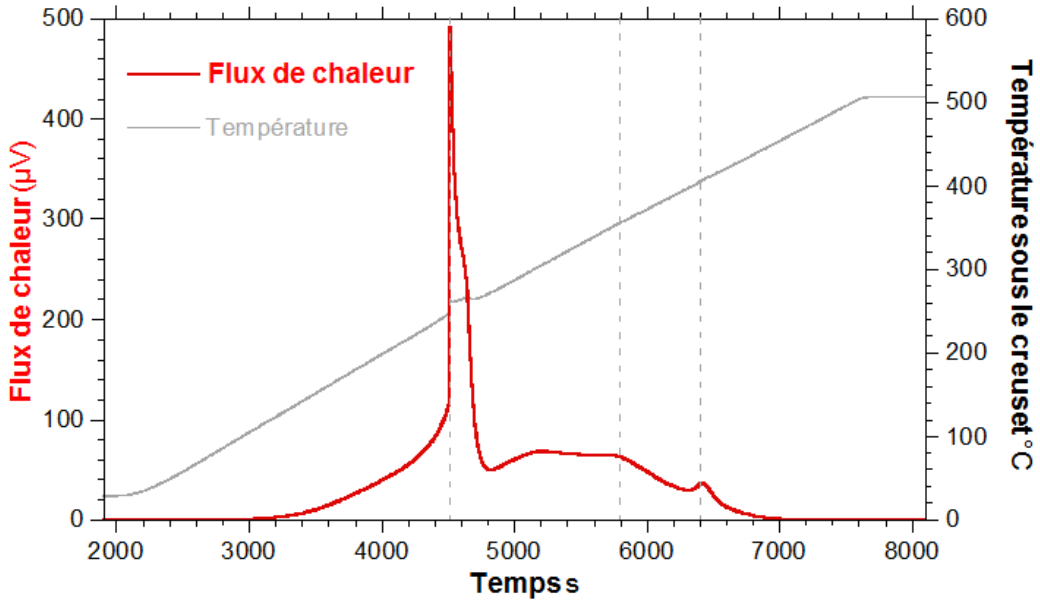


Figure 49 : Evolution de la température (gris) et du flux de chaleur (rouge) en fonction du temps enregistrés lors d'un essai d'oxydation de 35 mg d'UC en ATD/ATG

Tout comme cela a été fait en DSC, des essais ont été arrêtés lors du chauffage pour permettre d'analyser la poudre en DRX. Les résultats sont synthétisés sur la Figure 50.

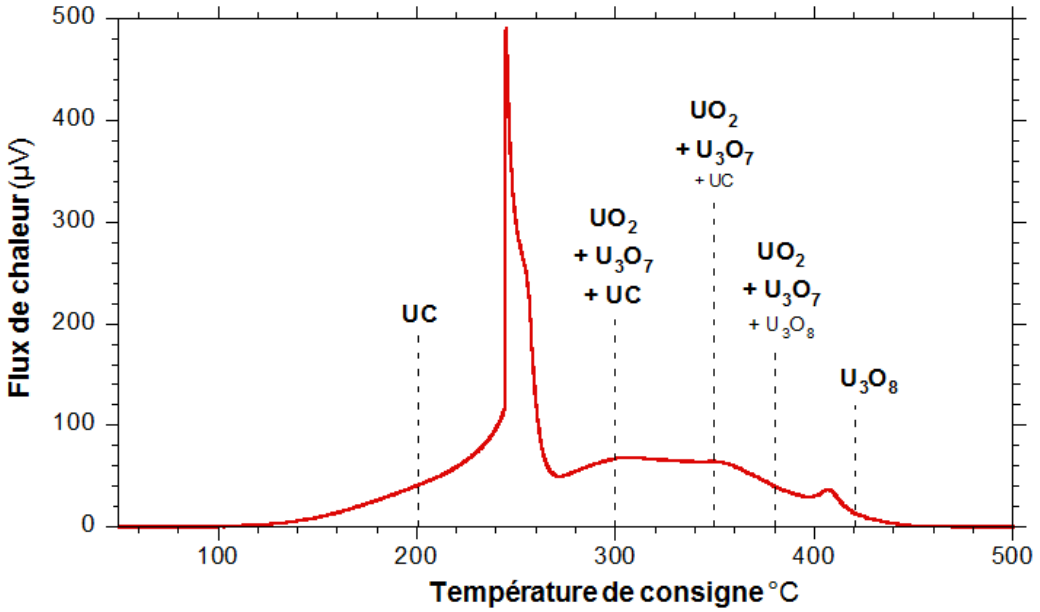


Figure 50 : Evolution du flux de chaleur en fonction de la température de consigne en ATD/ATG et phases identifiées en DRX à différentes températures d'arrêt

La description de la phase initiale de l'oxydation est exactement la même que celle présentée précédemment pour la DSC (§2.2.2). En revanche, la suite diffère complètement.

Après la fin du pic exothermique, plusieurs phases sont détectées par DRX : UC, UO_2 et U_3O_7. Contrairement aux essais en DSC, U_3O_8 n'apparaît pas à ce niveau-là. Le flux de chaleur augmente à nouveau entre 270℃ et 350℃ (Fi gure 49 et Figure 50) mais dans des proportions plus faibles, puis le flux de chaleur diminue de nouveau à partir d'environ 350℃.

A 390℃, température qui correspond à la fin du sec ond « pic exothermique », la poudre se compose d'UO_2 et d'U_3O_7. UC n'est à présent plus détectable, par contre U_3O_8 apparait.

Il apparaît enfin un petit « pic » plus ou moins prononcé selon les essais, aux alentours de 410℃ après lequel la poudre est exclusivement comp osée d'U_3O_8. Cette composition est ensuite fixe jusqu'à 500℃.

La Figure 51 représente l'évolution au cours du temps de la température et de la prise de masse du même échantillon.

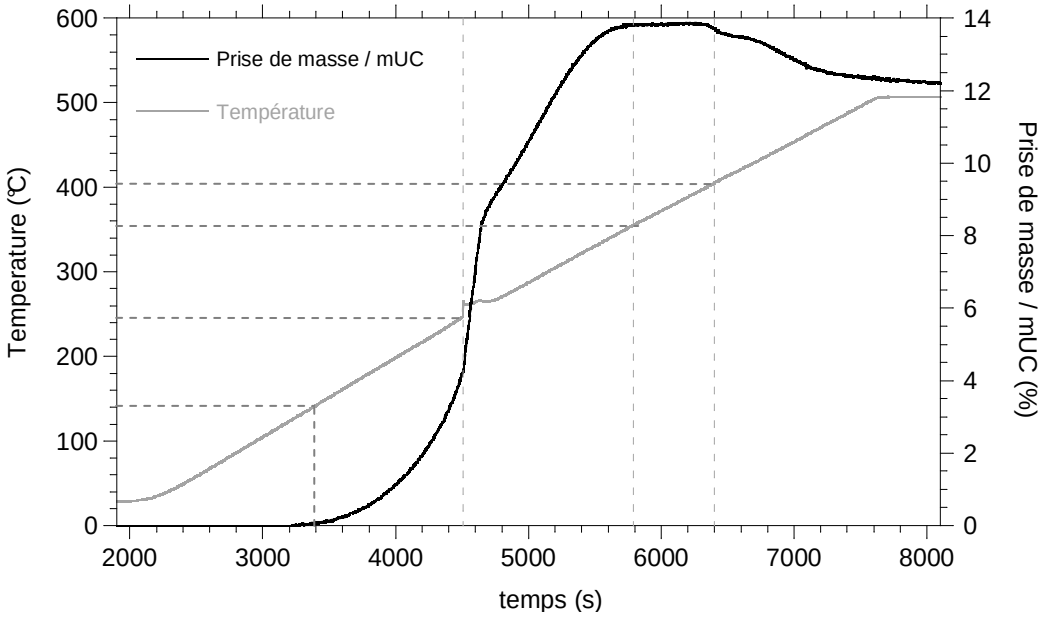


Figure 51 : Evolution de la température (gris) et de la prise de masse relative (noir) en fonction du temps en ATD/ATG

La masse relative augmente de manière perceptible dès 140℃ (Figure 51) en s'accélérant avec la hausse de température. Durant l'ignition (débutant à 247℃), la prise de masse relative s'accélère brusquement. Entre les deux pics exothermiques (247℃ et 410℃), la masse augmente régulièrement jusqu'à se stabiliser autour de 13,8%. Les phases majoritaires identifiées en DRX à 380℃ (Figure 50) , sont UO_2 et U_3O_7 en proportions équivalentes (U_3O_8 commence tout juste à se former).

En se basant sur les masses théoriques des composés connus, les prises de masse relatives attendues, si tout le carbone reste piégé seraient :

$$UC + O_2 \rightarrow UO_2 + C \qquad \frac{\Delta m}{m_{UC_{ini}}} = 12{,}8\% \qquad (41)$$

$$UC + \frac{7}{6}O_2 \rightarrow \frac{1}{3}U_3O_7 + C \qquad \frac{\Delta m}{m_{UC_{ini}}} = 14{,}93\% \qquad (42)$$

$$UC + \frac{4}{3}O_2 \rightarrow \frac{1}{3}U_3O_8 + C \qquad \frac{\Delta m}{m_{UC_{ini}}} = 17{,}05\% \qquad (43)$$

Ceci est cohérent avec les phases identifiées en DRX à 380°C (UO_2 et U_3O_7 majoritaires en proportions équivalentes, et U_3O_8 qui commence à se former) et la prise de masse relative expérimentale de 13,8%.

Toujours en se basant sur les masses théoriques des composés connus, les prises de masse relatives attendues, si tout le carbone réagit avec l'oxygène seraient :

$$UC + 2O_2 \rightarrow UO_2 + CO_2 \qquad \frac{\Delta m}{m_{UC_{ini}}} = 8\% \qquad (44)$$

$$UC + \frac{13}{6}O_2 \rightarrow \frac{1}{3}U_3O_7 + CO_2 \qquad \frac{\Delta m}{m_{UC_{ini}}} = 10{,}13\% \qquad (45)$$

$$UC + \frac{7}{3}O_2 \rightarrow \frac{1}{3}U_3O_8 + CO_2 \qquad \frac{\Delta m}{m_{UC_{ini}}} = 12{,}27\% \qquad (46)$$

Compte tenu de la prise de masse relative obtenue de 13,8%, il semblerait que le carbone ne réagisse pas complètement avec l'oxygène pour former du dioxyde de carbone. Il resterait piégé en grande partie dans la poudre sous une forme qui sera déterminée plus loin dans le chapitre traitant la cinétique d'oxydation des poudres d'UC (Chapitre 4, §7).

Toutefois, au-delà de 410°C, température pour laquelle la transformation de l'UO_2 et de l'U_3O_7 en U_3O_8 s'accélère fortement, la masse relative diminue pour atteindre la valeur de 12,22% qui est très proche de la valeur théorique de 12,27% correspondant à la transformation complète d'UC en U_3O_8 et CO_2. Cette perte de masse au-dessus de 410°C doit être associée à un dégagement significatif de CO_2, ce qui sera vérifié par l'étude de la composition des gaz post-réactionnels qui suit (Figure 52).

La Figure 52 montre l'évolution des concentrations en O_2 et en CO_2 mesurées par spectrométrie de masse au cours de l'essai d'oxydation de l'UC. Le prélèvement des gaz s'effectue environ 2 cm sous les creusets dans la thermobalance par un capillaire.

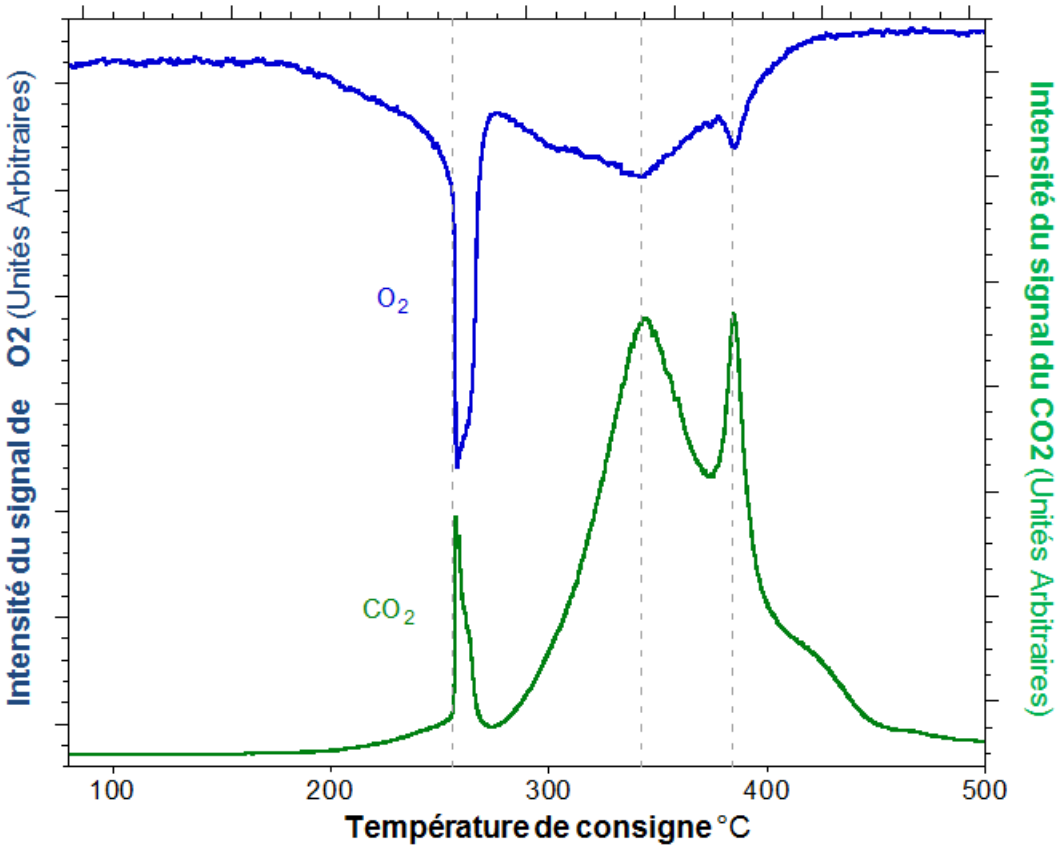


Figure 52 : Evolution des teneurs en O_2 (bleu) et CO_2 (vert) en fonction du temps en configuration ATD/ATG. Prélèvement des gaz 2 cm sous les creusets.

Durant l'ignition, la concentration en oxygène (bleu) autour du creuset diminue et il se produit simultanément un pic d'émission de CO_2 (vert) très bref.

Après le pic exothermique, l'émission de CO_2 augmente à nouveau pour atteindre un maximum vers 350℃. Elle diminue ensuite en même te mps que le flux de chaleur diminue.

Un nouveau pic d'émission de CO_2 correspond au « petit pic » exothermique déjà mentionné précédemment vers 410℃. Ceci est cohérent compte t enu de la chaleur libérée par l'oxydation du carbone pour former du CO_2 (Chapitre 1, Figure 9).

La hauteur relative des trois pics de CO_2 peut varier d'un essai à l'autre. Les intégrations normalisées du signal du flux de chaleur ainsi que du signal du CO_2 montrent que lors de l'ignition, seulement 5% du CO_2 est émis, alors que 25% de l'énergie totale est libérée. La quasi-totalité de l'émission de CO_2 se déroule après le pic d'ignition du carbure d'uranium.

Suivant la même procédure déjà proposée en DSC, deux échantillons de poudre d'UC respectivement de 57 mg et 28 mg ont été placés dans deux creusets ATD dans le creuset du four multifonction. L'ignition a lieu vers 200°C et l'enregistrement vidéo (Figure 53) montre qu'elle a d'abord lieu pour le creuset contenant 57 mg de poudre d'UC. Pour le creuset contenant 28 mg, elle est visiblement moins intense et a lieu 20 s plus tard.

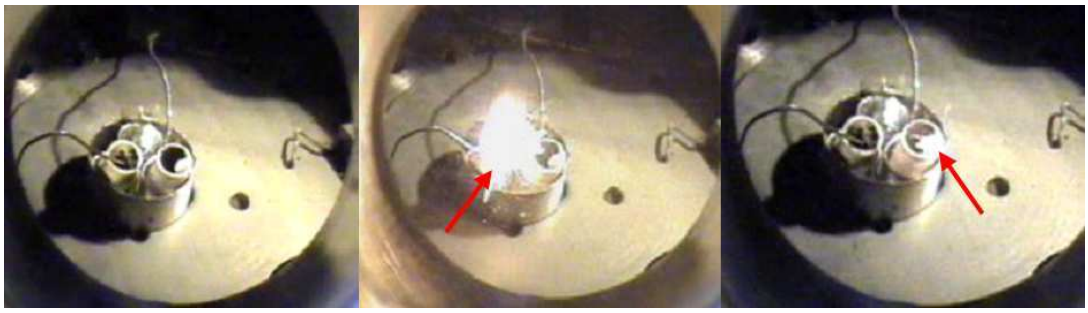


Figure 53 : Visualisation de l'ignition de la poudre d'UC dans les creusets ATD, à l'aide du four multifonction de la plateforme PYRO. Début de l'essai (a), ignition des 57 mg d'UC (b), ignition des 28 mg d'UC (c)

2.2.5. Proposition d'un scénario d'oxydation en configuration ATD/ATG

Les analyses DRX réalisées par Coullomb [09COU] sur des essais arrêtés à différentes températures, couplées à l'analyse de l'évolution de la masse, à la composition des gaz post-réactionnels et également à l'analyse précise de la vidéo obtenue dans le four multifonction permettent de proposer un scénario macroscopique pour le déroulement de l'oxydation (avec ignition au cours du chauffage) des poudres d'UC en configuration ATD/ATG :

- Durant la phase initiale de chauffage, la chaleur libérée par l'oxydation de la poudre d'UC parvient à être évacuée par convection et rayonnement vers l'environnement. La vitesse de réaction s'accélère comme en témoigne le flux de chaleur et la masse de l'échantillon. Ceci permet d'affirmer que l'oxydation a bien débuté. Pourtant, seul UC est détectable en DRX durant cette phase. Les oxydes UO_2, U_3O_7 et U_3O_8, s'ils sont présents, sont soit amorphes, soit en trop faibles quantités. Cette évolution est très proche de la première étape observée en DSC.
- Au-delà d'une température critique, la cinétique d'oxydation de la poudre d'UC s'amplifie très brutalement et la chaleur libérée par la réaction ne peut plus être évacuée par l'action seule de la convection. C'est le départ de l'ignition. La vidéo montre seulement deux flashs (un pour chaque creuset) et ne permet pas de distinguer la zone correspondant au départ de l'ignition comme cela avait été possible dans le creuset DSC. Durant l'ignition, les autres signaux révèlent une prise de masse très rapide, une diminution forte de la teneur en oxygène et un pic de libération de CO_2 correspondant à une faible partie du signal total (5% environ).
- Au terme de l'ignition, la poudre est constituée d'UC, d'UO_2 et d'U_3O_7. A ce niveau-là, la différence est flagrante avec la DSC pour laquelle la phase majoritairement observée en DRX après l'ignition était U_3O_8. Si ce dernier oxyde n'est pas obtenu à ce stade de l'oxydation, c'est sans doute parce que l'ignition a provoqué localement dans la poudre une forte baisse de la pression partielle d'oxygène. UC qui présente plus d'affinité avec l'oxygène s'oxyderait préférentiellement, empêchant ainsi les

oxydes déjà formés de s'oxyder à leur tour en U_3O_8. Il semble qu'en configuration ATD/ATG l'apport en oxygène dans le creuset soit un facteur limitant. Ceci sera validé plus tard dans ce chapitre (§3.8).

- Avec la hausse de la température après l'ignition, l'UC encore présent s'oxyde en libérant encore un peu de chaleur : ceci se manifeste par le plateau enregistré pour le signal du flux de chaleur entre 270°C et 350°C. La poudre est alors composée de carbure (en faible quantité) et d'oxydes intermédiaires : UO_2 et U_3O_7.
- Cependant, à 350°C, la prise de masse relative de l'échantillon (13,8%) dépasse largement la prise de masse théorique de la conversion complète de l'UC en $U_3O_8 + CO_2$ (12,1%). Ceci a déjà été mentionné dans la littérature pour l'oxydation d'autres carbures (Chapitre 1, §5) et traduirait le fait que le carbone issu du carbure initial reste piégé dans les oxydes avant de s'oxyder sous la forme gazeuse CO_2 à plus haute température.
- Autour de 350°C, le signal d'émission du CO_2 atteint son maximum avant de diminuer. Un dernier pic d'émission est détecté à 410°C et correspond parfaitement au petit pic de chaleur déjà observé en DSC et confirmé en ATD/ATG. L'étude en DRX de la composition de la poudre après ce pic d'émission montre qu'elle est exclusivement composée d'U_3O_8. Cette fois ci, le carbone s'est entièrement échappé car la prise de masse finale obtenue (12,22%) est très proche de celle de la conversion totale du carbure initial en U_3O_8 (12,27%).

2.2.6. Evolution de la morphologie des poudres en ATD/ATG

La poudre issue du lot G a été caractérisée au MEB - FEG, après étuvage mais également après différents essais d'inflammation. Les quatre figures (Figure 54, Figure 55, Figure 56 et Figure 57) montrent l'évolution de sa morphologie en fonction de différents traitements thermiques.

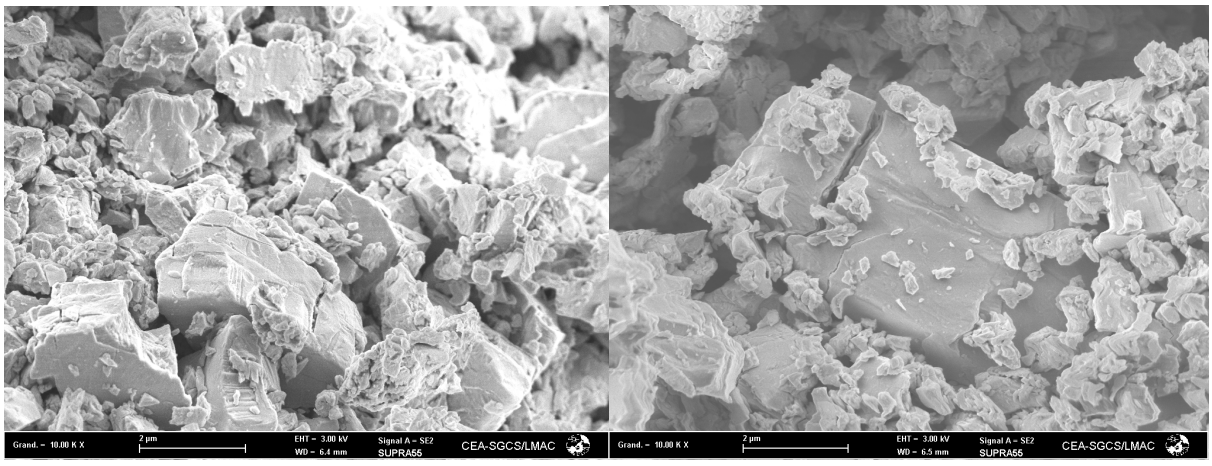


Figure 54 : Morphologie de la poudre d'UC (lot G) après broyage et séchage

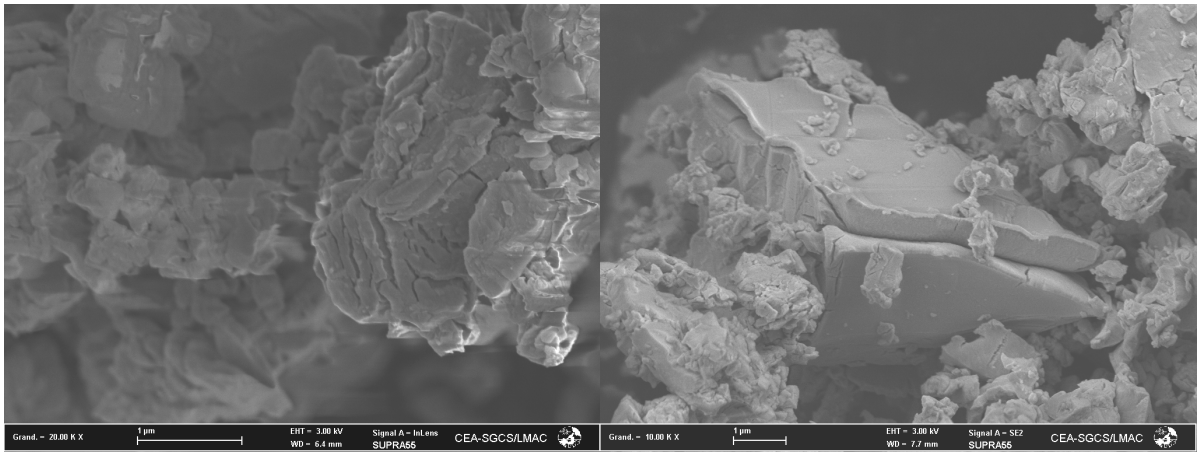


Figure 55 : Morphologie de la poudre d'UC (lot G) après inflammation à 201°C puis chauffage jusqu'à 230°C sous air

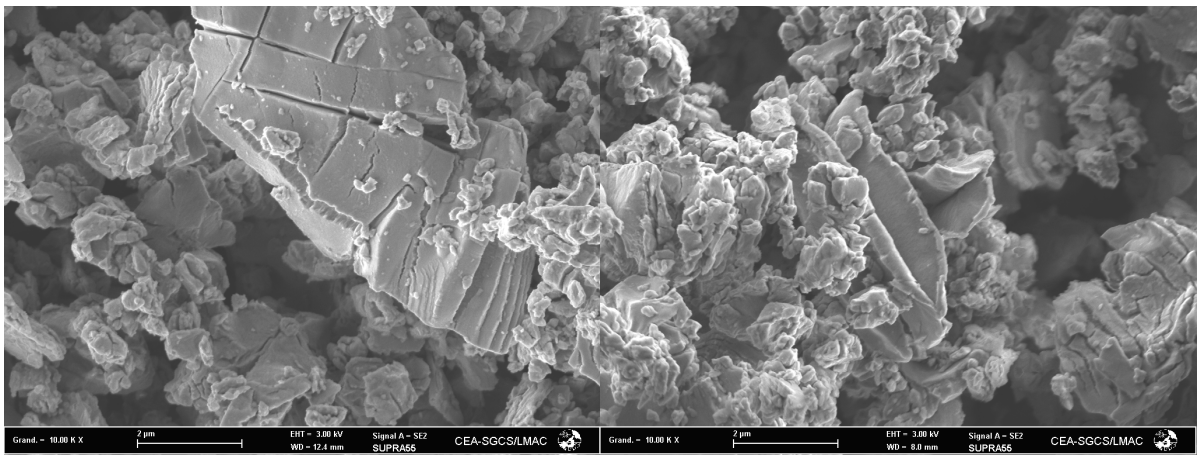


Figure 56 : Morphologie de la poudre d'UC (lot G) après inflammation à 207°C puis chauffage jusqu'à 500°C sous air

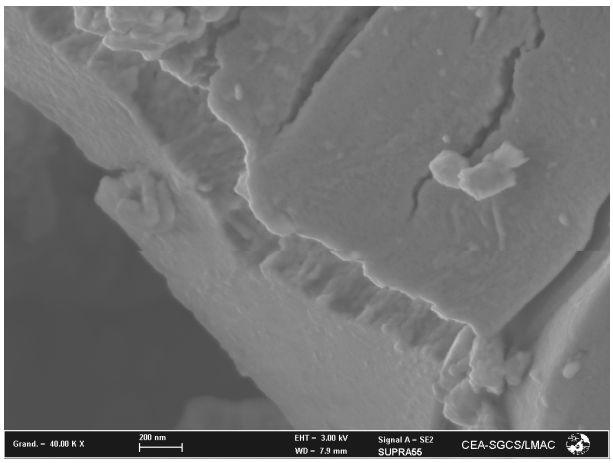


Figure 57 : Détail de la texture de la surface d'un grain d'UC (lot G) après inflammation à 207°C puis chauffage jusqu'à 500°C sous air

La morphologie des poudres suit l'évolution suivante :

- **UC broyé puis étuvé 24 h à 50℃ sous air :** La poudre est constituée de grains dont la taille varie de quelques micromètres à une taille inférieure au dixième de micromètres (Figure 54). Les grains sont de forme très anguleuse.
- **Essai avec inflammation à 201℃, arrêt à 230℃ :** Les phases attendues post-inflammation sont : UC + UO_2 + U_3O_7. Les grains se sont fortement fissurés (Figure 55) et pour les gros grains on observe une décohésion entre la couche oxydée et le grain qui prend la forme d'une croix de Malte (ceci a déjà été observé et décrit par Herrmann et Herrmann [68HER]).
- **Essai avec inflammation à 207℃, arrêt à 500℃ :** La phase attendue après 420℃ est l'U_3O_8 exclusivement. Les grains sont très fissurés (Figure 56) et pour les gros grains on observe également une décohésion entre la couche oxydée et le grain sous forme de croix de malte, de manière plus accentuée que précédemment. La texture apparente de la couche oxydée est très fine à 500℃ (Figure 57).

- L'inflammation conduit à une fissuration des grains et à la décohésion de la couche d'oxyde du grain sous forme d'une croix de malte. L'essentiel de la transformation est observé à 230℃, après l'inflammation. Le chauffage jusqu'à 500℃ ne modifie que légèrement la morphologie de la poudre. La fissuration des grains peut provenir de la prise de volume qu'occasionne la transformation de l'UC en oxydes.

2.3. Dispersion des résultats de Coullomb [09COU]

Les essais d'inflammation proposés par Coullomb [09COU] ont été réalisés en déposant avec une petite spatule la pâte constituée du mélange de la poudre d'UC et de dodécane directement au fond des creusets puis étuvés pour éliminer le dodécane.

Avec cette procédure, il a obtenu une forte dispersion sur la température d'inflammation que ce soit en DSC comme en ATD/ATG. La Figure 58 fait le bilan de cette dispersion obtenu pour les essais réalisés en DSC et en ATD/ATG en fonction de la masse de poudre.

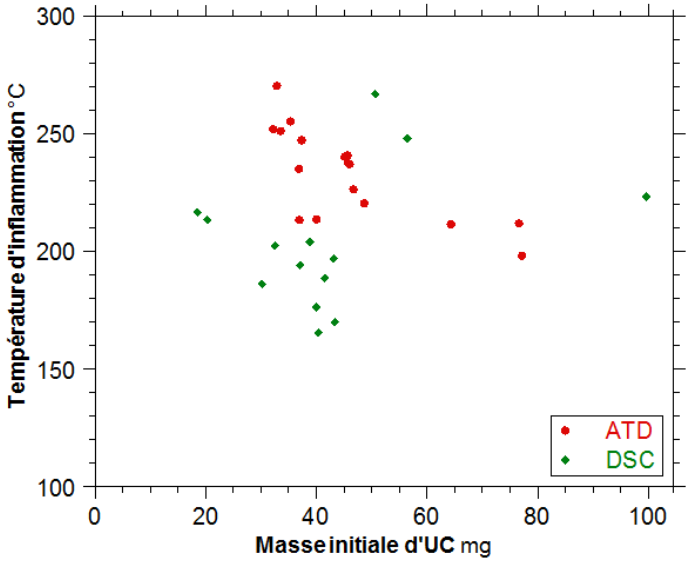


Figure 58 : Influence de la masse de poudre d'UC sur la température d'inflammation, pour le creuset ATD et le creuset DSC

La dispersion des points donne l'impression que l'ignition de la poudre d'UC est un caractère aléatoire qui dépend peu de la masse de poudre utilisée.

Il s'avère que la pâte (poudre d'UC + dodécane) est plus ou moins visqueuse selon la quantité de dodécane prélevée avec la poudre. Les différentes configurations sont schématisées sur la Figure 59.

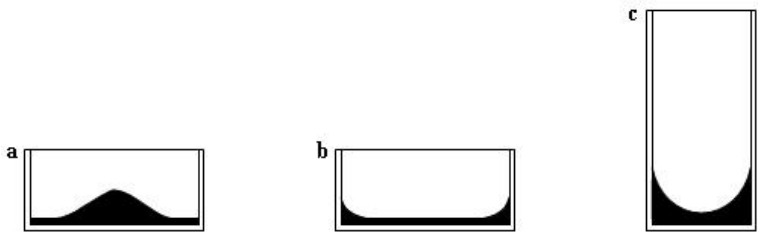


Figure 59 : Dans un creuset DSC (a et b), la poudre peut former aussi bien un monticule qu'un ménisque. Dans un creuset ATD/ATG (c), la poudre forme préférentiellement un ménisque.

Dans le cas des creusets DSC qui sont larges, la pâte s'étale dans la majorité des cas en formant un petit monticule dans le creuset (Figure 59, a) mais peut également former un ménisque si la pâte contient beaucoup de solvant (Figure 59, b).

Dans le cas des creusets ATD qui sont plus étroits, la spatule, qui est presque aussi large que le creuset, touche forcément les bords du creuset et la pâte s'étale en formant un ménisque dans le creuset (Figure 59, c).

Cependant, la manière dont la pâte, plus ou moins visqueuse, va s'étaler n'est pas reproductible et des essais ultérieurs montreront qu'il s'agit de la cause du caractère non reproductible de l'ignition des poudres d'UC.

Au cours de ce travail, de nouveaux essais ont été effectués dans le but de faire disparaitre ce caractère aléatoire de la température d'ignition. Ils seront présentés plus loin dans ce chapitre (§3).

2.4. Influence du débit et de la composition du gaz

Les essais réalisés en configuration ATD/ATG et DSC montrent des différences : la réaction d'oxydation d'UC est quasi-complète en DSC alors qu'elle n'est que partielle en ATD/ATG à l'issue de la phase d'inflammation.

Coullomb [09COU] a réalisé une étude de l'influence du débit et de la composition du gaz sur l'inflammation de la poudre de carbure d'uranium. Tous les essais présentés ont été menés à une pression totale égale à la pression atmosphérique. Sauf contre-indication, la fraction molaire d'oxygène est celle de l'air (21%).

2.4.1. Influence du débit d'air en ATD/ATG

Coullomb [09COU] a conclu qu'une diminution du débit d'air (2 $l.h^{-1}$ et 1 $l.h^{-1}$) conduit à une baisse de l'intensité de l'ignition et à un allongement de la durée du pic exothermique. En revanche, au-delà de 3 $l.h^{-1}$, il n'y a plus d'influence du débit d'air sur le déroulement de la réaction.

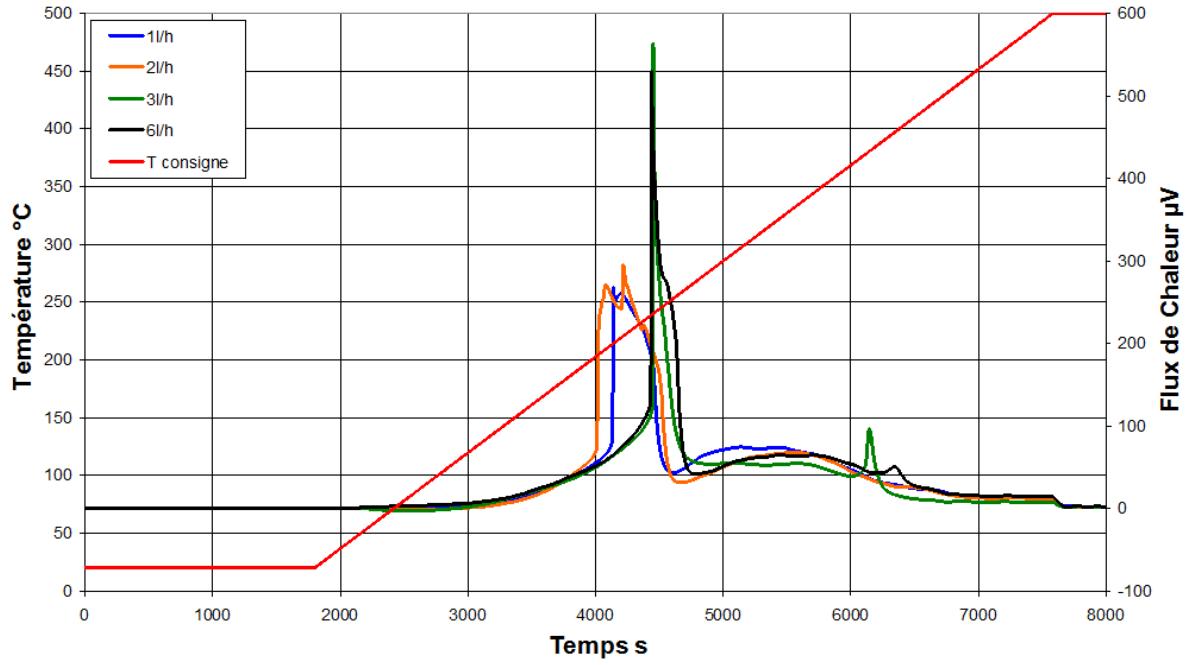


Figure 60 : Evolution du flux de chaleur et de la température de consigne en fonction du temps pour des débits de renouvellement d'air de 1 $l.h^{-1}$ à 6 $l.h^{-1}$

2.4.2. Utilisation de l'azote en ATD/ATG

Coullomb a réalisé un essai en configuration ATD/ATG jusqu'à 1000℃, sous azote de grande pureté (Fraction molaire d'impuretés inférieure à 10^{-6}), en utilisant les conditions d'essai classique.

Il en a déduit que la réaction de la poudre d'UC avec l'azote commence vers 430℃ et se termine vers 750℃. La caractérisation DRX après l'essai a révélé que la poudre est constituée essentiellement d'U_2N_3 et d'un peu d'UO_2 (La présence d'oxygène sous forme de traces suffit à oxyder partiellement le carbure d'uranium).

2.4.3. Influence d'une forte teneur en oxygène en ATD/ATG

Coullomb [09COU] a testé deux teneurs d'oxygène : 50% puis 100% avec un débit de balayage de 3 $l.h^{-1}$ ($p_{totale} = p_{atm}$). Avant l'ignition, le déroulement est identique pour les deux teneurs en O_2. L'intensité du pic exothermique augmente avec la quantité d'oxygène (Figure 61). Le flux de chaleur libéré est comparable à celui observé en DSC sous air : réaction quasi complète à l'issue de l'ignition de la poudre.

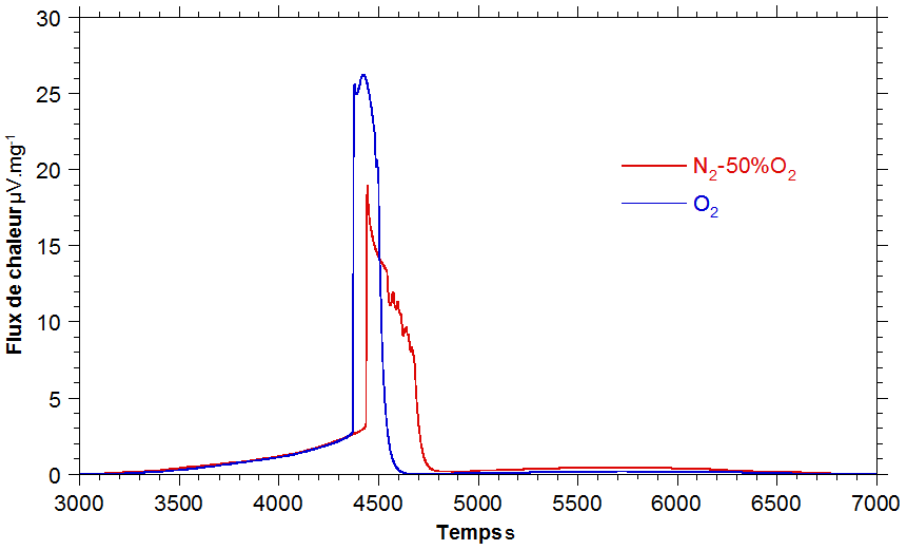


Figure 61 : Influence de la teneur en oxygène sur la réaction en ATD/ATG

2.4.4. Influence, en DSC, de faibles teneurs en oxygène

Coullomb [09COU] a également étudié l'influence de la teneur en oxygène à pression atmosphérique en DSC à la fois avec des mélanges gazeux N_2 + O_2 mais aussi avec des mélanges gazeux Ar + O_2.

Les pics exothermiques obtenus sont moins intenses et plus larges pour des faibles pressions partielles d'O_2 (Figure 62). On retrouve le même déroulement de la réaction que celui observé en ATD sous air.

Dans le cas de l'essai à 3% d'O_2, on note deux pics exothermiques successifs. Pour l'essai à 1% d'oxygène, il n'y a pas de pic exothermique. Celui-ci est remplacé par une oxydation lente et régulière. En configuration DSC, il semblerait que le seuil d'ignition se situe entre 1 et 3% d'O_2.

Les résultats pour les mélanges Ar + O_2 sont identiques, l'allure des courbes obtenues est similaire. On constate que le seuil à partir duquel se produit l'ignition, se situe également entre 1 et 3% d'O_2.

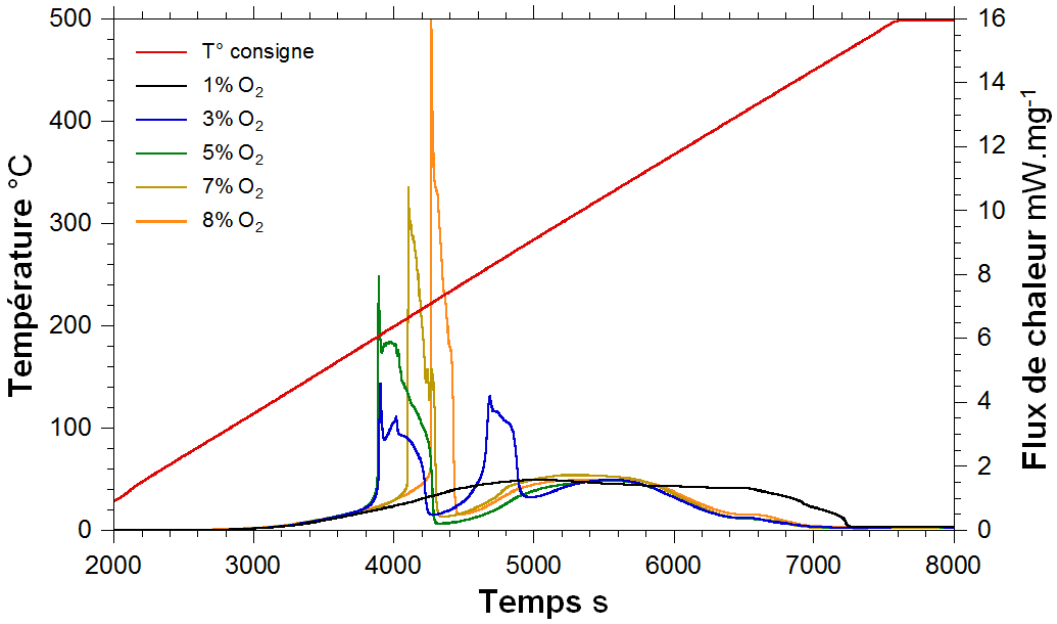


Figure 62 : Température de consigne et flux de chaleur rapporté à la masse initiale pour des concentrations en oxygène variant de 1 à 8 %, essais DSC

Les essais d'inflammation réalisés par Coullomb [09COU] comportaient une forte dispersion sur la température d'ignition (ceci a été présenté dans le §2.2.4). Ceci explique pourquoi certains essais à basse teneur en oxygène s'enflamment plus tôt que d'autres avec une teneur en oxygène plus élevée.

2.5. Rôle du carbone : essais avec des poudres d'UC_2

2.5.1. Résultats

Des essais ont été réalisés avec la composition moyenne $UC_{1,9}$ pour mettre en évidence le rôle du carbone sur les phénomènes observés.

La poudre d'UC_2 (composition moyenne $UC_{1,9}$) a été élaborée par Rado [05RAD] dans les mêmes conditions que les lots d'UC. L'analyse DRX de la poudre obtenue ne met en évidence que de l'UC_2 (Figure 63).

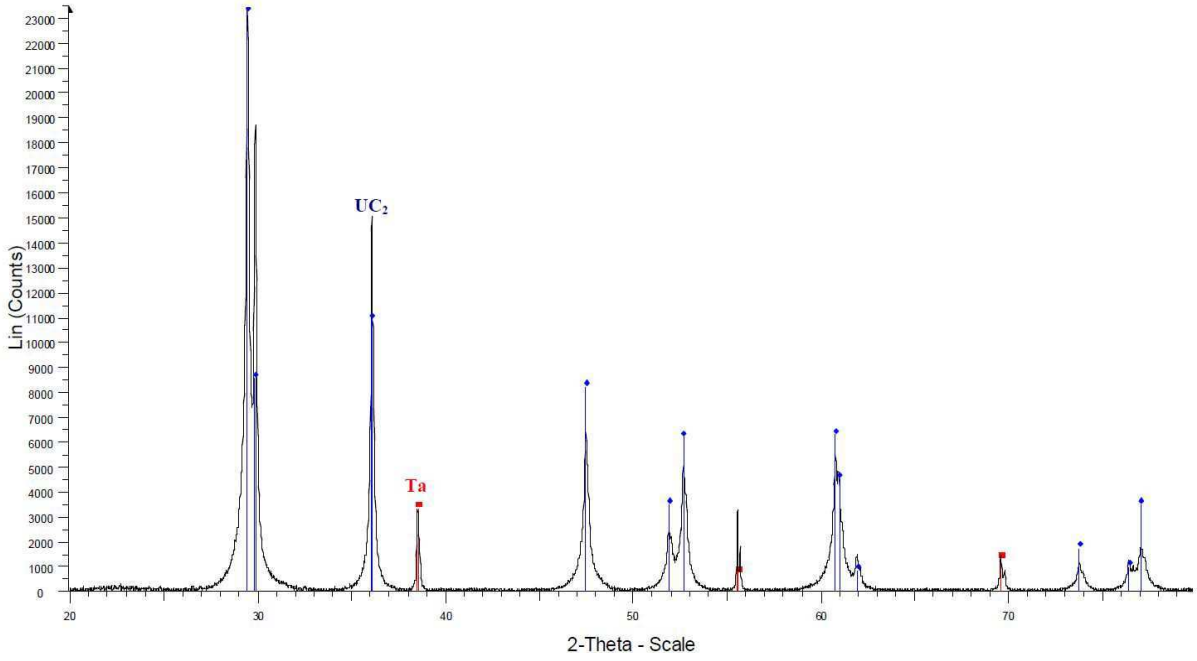


Figure 63 : Diagramme de DRX de la poudre d'UC_2 étuvée 24 h à 50°C sous air avec en bleu les pics de diffraction théoriques d'UC_2 et en rouge ceux du tantale

Deux essais avec une masse comprise entre 40 et 44 mg ont été réalisés en ATD. Les résultats obtenus pour ces deux essais sont très similaires. La Figure 64, la Figure 65 et la Figure 66 présentent les courbes de flux de chaleur, de variation de masse ainsi que du signal CO_2 enregistrées durant ces essais.

Comme lors des essais avec l'UC, il apparaît un premier pic exothermique, à 230°C pour l'essai présenté. La dispersion sur la température d'inflammation de la poudre d'UC_2 pour une masse initiale fixée est tout à fait comparable à celle obtenue avec les poudres d'UC. Ce premier pic exothermique s'accompagne d'un pic d'émission de CO_2, d'une consommation importante d'oxygène et d'une prise de masse rapide.

Contrairement à l'oxydation de quantité équivalente d'UC, on observe un second pic exothermique à une température de 349°C. La Figure 65 montre, simultanément à ce pic, une très forte perte de masse ainsi qu'une émission très importante de CO_2. La Figure 66 montre que ce pic est également associé à une forte consommation d'oxygène.

On retrouve à environ 410°C un petit "pic" exotherm ique accompagné d'un petit pic de CO_2, comme pour les essais avec UC.

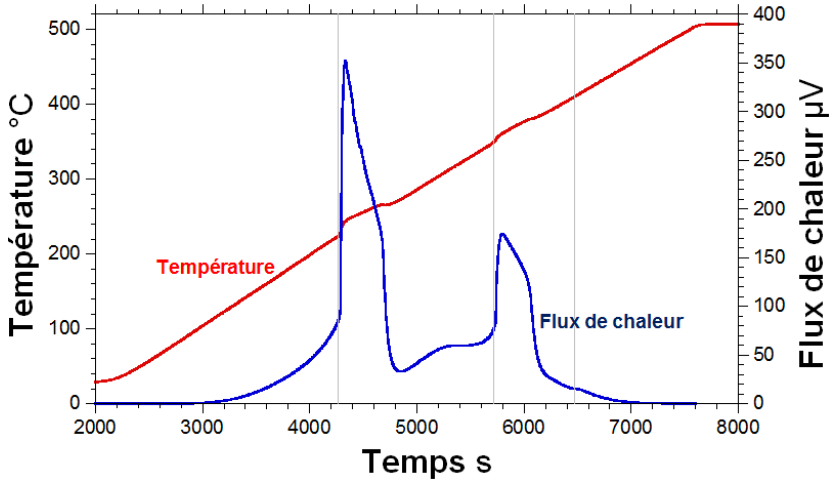


Figure 64 : Variation du flux de chaleur et de la température lors d'un essai ATD avec UC_2

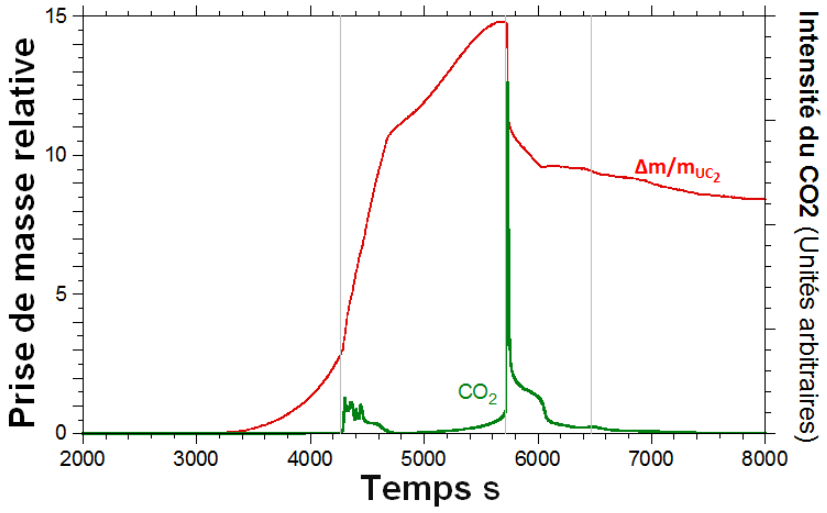


Figure 65 : Variation de la prise de masse relative et du signal CO_2 lors d'un essai ATD avec UC_2

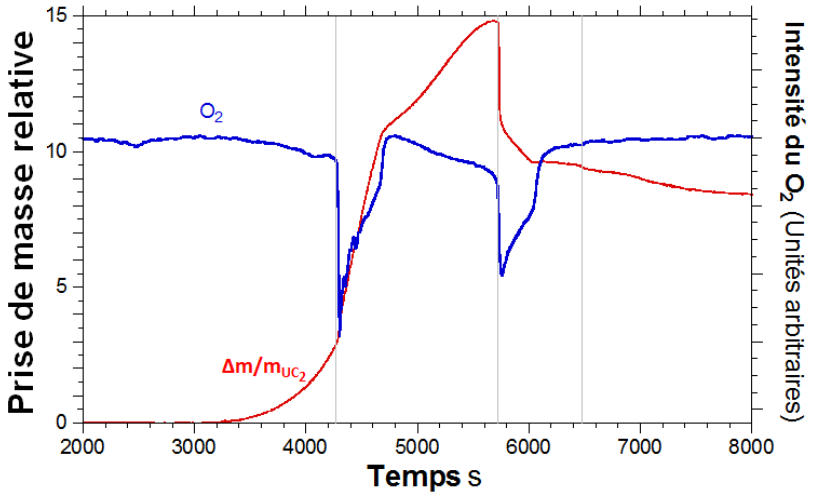


Figure 66 : Evolution de la prise de masse relative et du signal O_2 lors d'un essai classique avec de l'UC_2 en ATD/ATG

Plusieurs essais en ATD avec une masse comprise entre 40 et 59 mg ont été arrêtés à différentes températures puis refroidis sous argon. Une partie de la poudre a ensuite été prélevée puis analysée en DRX. Les résultats sont regroupés dans le *Tableau 10*.

Température d'arrêt ℃	**Température d'ignition** ℃	**Analyses DRX**
200	Non	**UC_2**
250	221	**UC_2 +** UO_2
330	216	**U_3O_7 + UO_2** + U_3O_8 + UC_2
500	230	**U_3O_8**

Tableau 10 : Synthèse des résultats DRX obtenus à différentes températures d'arrêt

Pour l'essai arrêté avant l'ignition, il n'y a qu'UC_2 détectable dans la poudre (limite inférieure de détection de la DRX : 5% massique).

L'essai arrêté après le premier pic exothermique (ignition à 221℃), montre la présence majoritaire d'UC_2 ainsi que d'UO_2 en plus faible quantité.

Pour l'essai arrêté à 330℃ juste avant le second pic exothermique, UO_2 et U_3O_7 sont majoritaires en quantités comparables. On constate également la présence en très faible quantité d'UC_2 et d'U_3O_8.

Enfin, l'essai porté à 500℃ n'est composé que d'U_3O_8.

2.5.2. Discussion

Les phases majoritaires identifiées en DRX à 330℃ sont UO_2 et U_3O_7 en proportions équivalentes, U_3O_8 commence à se former et il reste un peu d'UC_2.

Les prises de masse relatives qui devraient être obtenues si tout le carbone réagissait avec l'oxygène seraient :

$$UC_{1,9} + 2,9\,O_2 \rightarrow UO_2 + 1,9\,CO_2 \qquad \frac{\Delta m}{m_{UC_{ini}}} = 3,53\% \qquad (47)$$

$$UC_{1,9} + \left(\frac{7}{6} + 1,9\right) O_2 \rightarrow \frac{1}{3} U_3O_7 + 1,9\,CO_2 \qquad \frac{\Delta m}{m_{UC_{ini}}} = 5,57\% \qquad (48)$$

$$UC_{1,9} + \left(\frac{4}{3} + 1,9\right) O_2 \rightarrow \frac{1}{3} U_3O_8 + 1,9\,CO_2 \qquad \frac{\Delta m}{m_{UC_{ini}}} = 7,62\% \qquad (49)$$

Ceci n'est pas cohérent avec la prise de masse relative mesurée de 14,8%.

En revanche, les prises de masse relatives qui devraient être obtenues si tout le carbone restait piégé seraient :

$$UC_{1,9} + O_2 \rightarrow UO_2 + 1,9\,C \qquad \frac{\Delta m}{m_{UC_{ini}}} = 12,27\% \qquad (50)$$

$$UC_{1,9} + \frac{7}{6} O_2 \rightarrow \frac{1}{3} U_3O_7 + 1,9\,C \qquad \frac{\Delta m}{m_{UC_{ini}}} = 14,31\% \qquad (51)$$

$$UC_{1,9} + \frac{4}{3} O_2 \rightarrow \frac{1}{3} U_3O_8 + 1,9\,C \qquad \frac{\Delta m}{m_{UC_{ini}}} = 16,36\% \qquad (52)$$

Ce qui est plus cohérent avec les phases identifiées en DRX à 380°C et la prise de masse relative mesurée de 14,8%.

Les essais réalisés sur de la poudre d'UC_2 montrent que les températures d'ignition sont comparables à celles obtenues pour UC.

Les mécanismes d'oxydation de l'UC_2 sont également très voisins de ceux de l'UC en ATD/ATG. On a tout d'abord oxydation de l'UC_2 en UO_2 puis en U_3O_7 pendant et après le premier pic exothermique. La différence majeure entre les essais avec UC et ceux avec UC_2, est visible durant le deuxième pic exothermique. Ce dernier est lié à une forte perte de masse couplée à une forte émission de CO_2.

Le carbone, pourtant présent en proportions doublées par rapport à l'UC (9% massique) n'est jamais détecté par les analyses DRX. Cela signifie que le carbone se présente soit à l'état amorphe, soit sous forme de domaines cohérents nanométriques, ce qui est le cas pour l'oxydation du TiC présentée précédemment dans la synthèse bibliographique (Chapitre 1, §5.5).

3. Mise en évidence de l'influence de la hauteur initiale de poudre d'UC sur la température d'ignition

3.1. Introduction

Dans le cas des essais réalisés par Coullomb [09COU], la pâte est déposée au fond des creusets. Cette dernière, ne s'étale pas de manière reproductible au fond des creusets ce qui donne un caractère aléatoire aux conditions initiales des essais car le ménisque peut être plus ou moins marqué selon la manière dont la pâte est déposée. Soumettre le creuset à une vibration n'homogénéise pas la répartition. Au contraire, la pâte vient se coller encore plus haut sur les parois du creuset.

La nouvelle campagne d'essais réalisés pour ce travail nécessite un pré-étuvage de la pâte pour que la poudre soit sèche au moment de son introduction dans les creusets. De cette manière, elle ne colle pas aux parois et par l'action d'une simple vibration se répand uniformément au fond des creusets (DSC, ATD et même ATG). L'utilisation de cette nouvelle méthodologie va mettre à jour l'influence de la quantité de matière et plus précisément de la hauteur de poudre au fond du creuset sur la température d'ignition.

3.2. Conditions des essais

Les conditions sont les suivantes :

Pré-étuvage de la pâte (mélange poudre d'UC + dodécane et Beycostat) durant 24h sous air à 50°C dans une coupelle (procédure d'étuvage déjà présentée dans le chapitre 2, §5.4.4). La poudre est grattée puis placée dans un pilulier avant de servir pour les essais.

Que ce soit en conditions DSC, ATD/ATG ou encore ATG seulement, le déroulement d'un essai est le même :

- Palier sous air à 20°C pendant 30 min
- Chauffage sous air à 5°C.min $^{-1}$ jusqu'à une température maximale fixée
- Refroidissement à 20°C.min $^{-1}$ jusqu'à la température ambiante sous argon
- Débit de gaz de 3 l.h^{-1}

Avant chaque essai, pour éviter tout tassement de la poudre au fond des creusets, celle-ci est versée délicatement dans le creuset à l'aide d'une petite spatule en acier inoxydable.

3.3. Essais en DSC

Les essais ont été réalisés à partir du lot 10 en DSC avec les creusets spécifiques (en aluminium, diamètre intérieur 5,5 mm, hauteur 2,5 mm). Les masses utilisées sont comprises entre 60 mg et 215 mg, ce qui correspond à des hauteurs de poudre au fond du creuset DSC allant de 0,7 mm à 2,5 mm (creuset plein). Le Tableau 11 présente les différentes températures d'ignition obtenues en fonction de la masse et de l'épaisseur de la poudre. Les points sont repris sur le graphique de la Figure 67.

Masse initiale d'UC mg (± 0,05 mg)	**Hauteur de poudre** mm	**Température d'ignition** ℃ (± 2℃)
60,00	0,7	199
105,00	1,2	176
214,50	2,5	151

Tableau 11 : Température d'ignition de l'UC en fonction de la masse et de l'épaisseur initiale de poudre en DSC

La Figure 67 représente l'évolution de la température d'ignition expérimentale obtenue en DSC en fonction de la hauteur de poudre initiale pour le lot 10.

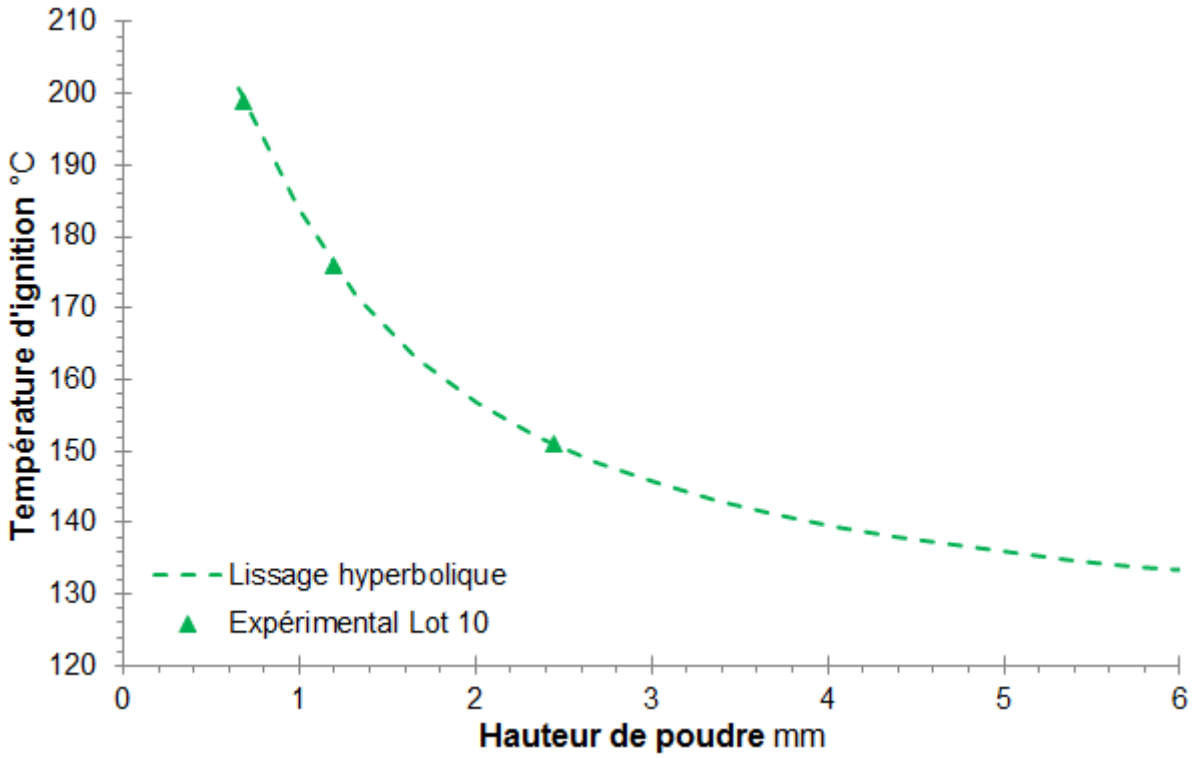


Figure 67 : Effet de la hauteur initiale de poudre d'UC (lot 10) dans le creuset DSC sur la température d'ignition (prise sous le creuset)

Bien que l'étude en DSC ne rassemble que trois essais, la tendance est directement visible : la température d'ignition diminue lorsque la hauteur de poudre initiale augmente. Bien que les résultats qui seront obtenus plus loin dans cette étude en configuration ATD/ATG et ATG le prouveront, il n'est pas possible de conclure pour l'instant sur une stabilisation possible de la température d'ignition pour les fortes hauteurs de poudre.

Les résultats obtenus en configuration DSC avec la méthode d'étuvage consistant à sécher la poudre préalablement aux essais montrent que le caractère chaotique de la température d'ignition a été fortement atténué. La température d'ignition évolue de manière « monotone » avec la hauteur de poudre.

3.4. Essais en ATD/ATG

3.4.1. Evolution de la température d'inflammation

Les essais ont été réalisés à partir des lots 12 et G en thermobalance en configuration ATD/ATG avec les creusets ATD (en alumine, diamètre intérieur 4 mm, hauteur 8 mm). Les masses utilisées sont comprises entre 20 mg et 290 mg environ, ce qui correspond à des hauteurs de poudre au fond du creuset ATD allant de 0,5 mm à 7,3 mm. Le Tableau 12 présente les différentes températures d'ignition obtenues pour le lot 12 en fonction de la masse et de l'épaisseur de la poudre. Le Tableau 13 rassemble celles obtenues pour le lot G. Les points sont repris sur le graphique de la Figure 68.

Masse initiale d'UC mg (± 0,05 mg)	**Hauteur de poudre** mm	**T ignition** °C (± 2°C)	$\frac{\delta m_{poudre}}{\delta t}_{\text{initiale}}$ mg.min^{-1}
19,77	0,5	Non	-
29,26	0,8	214	0,65
50,49	1,3	183	0,62
51,75	1,3	183	0,66
53,53	1,4	185	0,67
68,78	1,8	176	0,71
103,57	2,7	156	0,73
155,34	4,0	149	0,92
198,04	5,1	146	1,03
285,27	7,3	142	2,01

Tableau 12 : Synthèse des essais d'inflammation en ATD/ATG sur le lot 12

Masse initiale d'UC mg (± 0,05 mg)	**Hauteur de poudre** mm	**T ignition** ℃ (± 2℃)	$\left(\frac{\delta m_{poudre}}{\delta t}\right)_{initiale}$ mg.min^{-1}
41,20	1,0	208	0,64
48,90	1,2	199	0,67
119,11	2,9	170	0,82
222,92	5,4	161	0,96

Tableau 13 : Synthèse des essais d'inflammation en ATD / ATG sur le lot G

L'inflammation n'a pas eu lieu pour une masse de poudre de 19,77 mg avec le lot 12. Elle semble se produire seulement si la quantité de poudre d'UC initiale est suffisante : la masse minimale nécessaire est comprise entre 19,8 mg et 29,3 mg. Ce point avait déjà été mis en relief par Coullomb [09COU].

La Figure 68 représente l'évolution de la température d'ignition expérimentale en fonction de la hauteur de poudre initiale pour les deux lots de poudre utilisés (lot 12 et lot G).

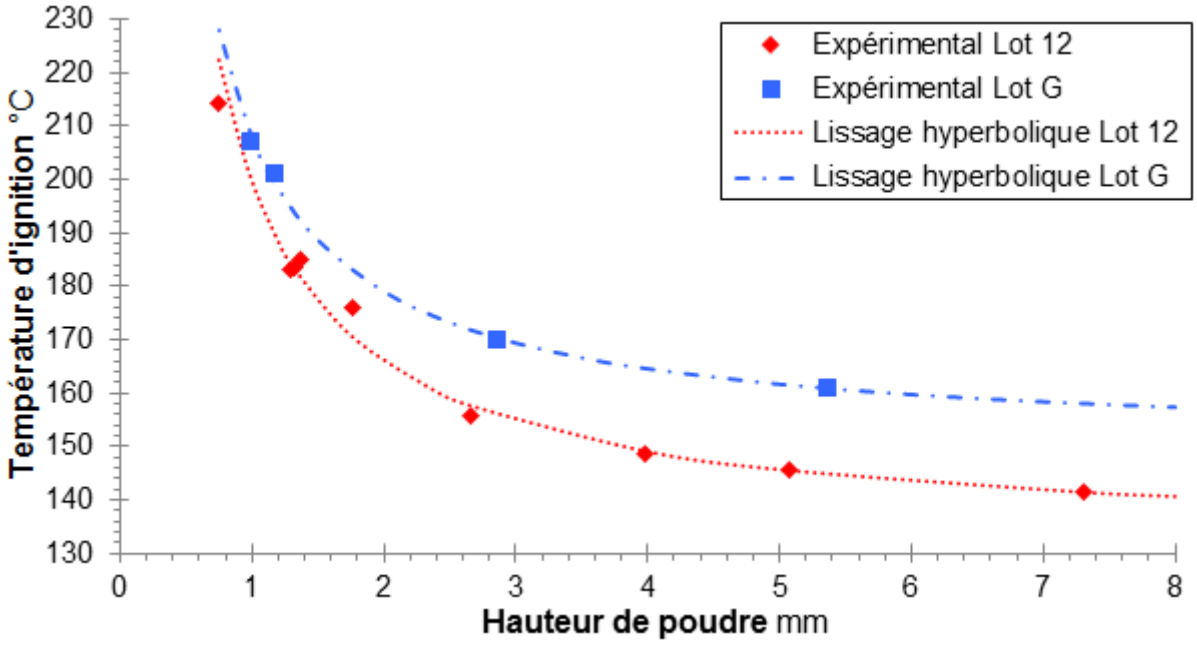


Figure 68 : Effet de la hauteur initiale de poudre d'UC dans le creuset ATD sur la température d'ignition (prise sous le creuset)

Tout comme cela a été mis en évidence en configuration DSC, les résultats en configuration ATD/ATG montrent que la température d'ignition de la poudre d'UC est une fonction décroissante de la hauteur initiale de poudre avec une tendance à se stabiliser pour les hauteurs de poudre élevées (stabilisation non atteinte pour 7 mm de poudre).

Trois essais ont été réalisés avec le lot 12 pour des hauteurs de poudre initiales très proches, pour étudier la répétabilité des expériences. Les hauteurs initiales étaient de 1,29 mm, 1,32 mm et 1,37 mm. Les températures d'ignition obtenues pour ces trois essais sont comprises entre 183℃ et 185℃. Les trois essa is ont été réalisés dans une zone où la variation de la température d'ignition avec la hauteur initiale est grande (-57℃.mm $^{-1}$). De ce fait, la dispersion de 2℃ évaluée à 1,3 mm de poud re environ donne l'ordre de grandeur de l'erreur maximale sur la température d'ignition relevée.

Les résultats obtenus en configuration ATD/ATG avec la nouvelle méthode d'étuvage conduisent aux mêmes conclusions qu'en DSC : le caractère chaotique du départ de l'ignition a été corrigé. La température d'ignition évolue de manière « monotone » avec la hauteur de poudre.

Le lissage de la courbe représentant la température d'ignition en fonction de la hauteur de poudre avec la nouvelle méthode d'étuvage vient confirmer que l'aspect chaotique obtenu précédemment par Coullomb [09COU] provenait exclusivement de la méthode d'introduction de la poudre (pâte) et de son étuvage directement dans le creuset.

3.4.2. Vitesse de réaction maximale au début de l'ignition

Lorsque survient l'ignition de la poudre, le signal TG augmente brusquement puis progresse quasi-linéairement avec le temps jusqu'à la fin de l'ignition.

La vitesse de réaction peut être évaluée à partir des variations relatives du signal TG en fonction du temps. Celle-ci est maximale au début de l'ignition et dépend de la hauteur de poudre au fond du creuset ATD.

La Figure 69 montre l'évolution de la vitesse de réaction maximale (prise au début de la phase d'ignition) en fonction de la hauteur initiale de poudre.

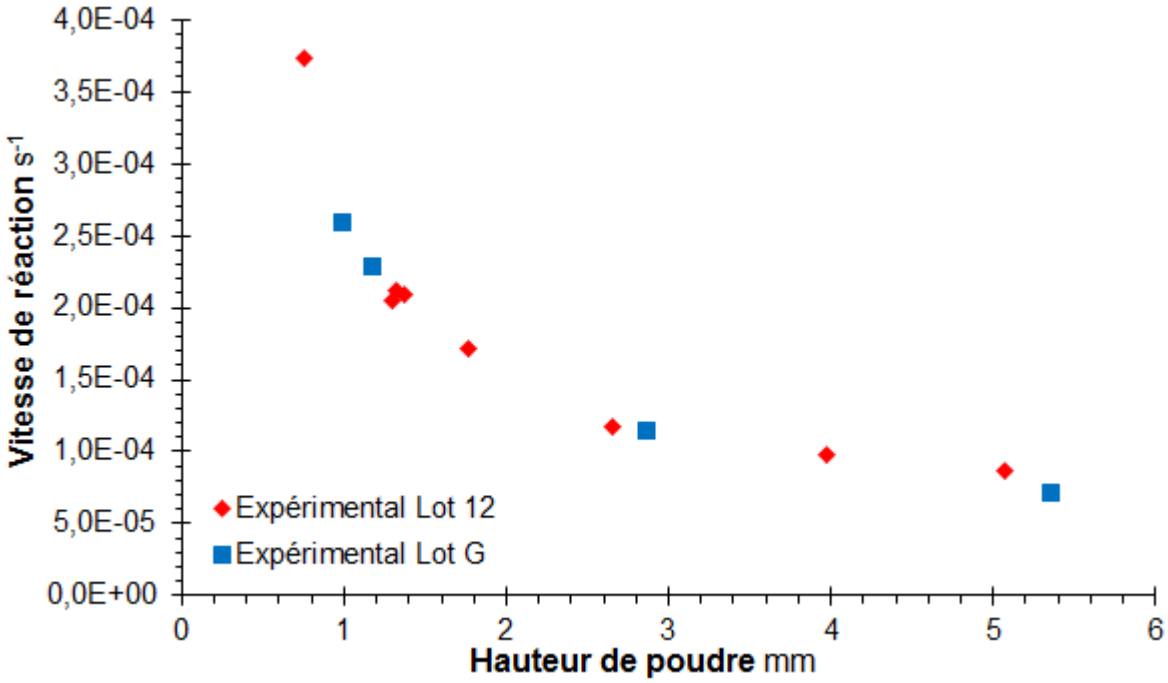


Figure 69 : Evolution de la vitesse de réaction maximale en fonction de la hauteur de poudre dans le creuset ATD pour deux lots de poudre

L'analyse des deux courbes sur la Figure 69 met en évidence que la vitesse de réaction maximale est une fonction décroissante de la hauteur de poudre. De plus, bien que les propriétés physiques des deux lots soient différentes, celle-ci semble ne pas dépendre du lot de poudre utilisé mais seulement de sa hauteur. Cette observation a déjà été mentionnée de façon plus qualitative dans la synthèse bibliographique (Chapitre 1, §4.3). Mukerjee [94MUK] en est arrivé aux mêmes conclusions : augmenter la masse initiale de l'échantillon diminue de la réactivité de la poudre.

La limitation de la vitesse de réaction serait due à un facteur géométrique. Il se pourrait que le creuset ATD (petit diamètre et grande hauteur) soit peu favorable à l'arrivée de l'oxygène jusqu'à la poudre. Cette théorie sera testée plus loin dans ce chapitre (§3.8) et viendra valider cette hypothèse.

3.4.3. Conclusions des essais en configuration ATD/ATG

Les essais réalisés en thermobalance en configuration ATD/ATG apportent des informations précieuses non seulement pour la compréhension des facteurs conduisant à l'ignition mais également pour le déroulement même de l'ignition.

Il a été mis en évidence que la température d'ignition dépend du lot de poudre et décroit si la hauteur de poudre augmente. La température d'ignition résulte d'une part des propriétés physiques de la poudre (granulométrie, porosité) et d'autre part des conditions géométriques dans lesquelles elle se trouve. Dans le cas des faibles masses de poudre la dépendance géométrique de la température d'ignition sera expliquée plus loin dans ce chapitre (§3.7) et appuyée lors de calculs de simulations (Chapitre 6, §3.3.4).

De plus, il a été déterminé que la vitesse de réaction durant l'ignition diminue si la hauteur de poudre augmente et ne dépendrait que de la hauteur de poudre. Cette limitation durant l'ignition semble provenir uniquement des conditions géométriques dans laquelle se trouve la poudre. Cette propriété sera elle aussi expliquée plus loin dans ce chapitre (§3.8) puis validée lors de calculs de simulations (Chapitre 6, §3.3.5).

3.5. Essais en ATG

Les essais ont été réalisés à partir du lot 11 en thermobalance en configuration ATG avec les creusets correspondants (en alumine, diamètre intérieur 10 mm, hauteur 19 mm). Les masses utilisées sont comprises entre 220 et 1200 mg, ce qui correspond à des hauteurs de poudre au fond du creuset ATG allant de 1 à 5 mm. Le Tableau 14 présente les différentes températures d'ignition obtenues en fonction de la masse et de l'épaisseur de la poudre. Les points sont repris sur le graphique de la Figure 70.

Masse initiale d'UC mg (± 0,05 mg)	**Hauteur de poudre** mm	**T ignition** ℃ (± 2℃)
223,22	0,9	172
258,19	1,1	170
460,09	1,9	134
699,17	2,9	122
942,46	3,9	119
1197,40	5,0	123

Tableau 14 : Synthèse des essais d'inflammation en ATG sur le lot 11

Les deux essais réalisés avec une hauteur de poudre de 1 mm ont été menés jusqu'à la température de 500℃. L'inflammation à environ 170° C de ces deux essais survient avec un écart de moins de 2℃.

Pour les essais réalisés avec plus de 400 mg de poudre, il a été décidé d'arrêter les essais juste après l'inflammation et de basculer sous argon pour arrêter la réaction et ainsi éviter un foisonnement trop important de la poudre qui pourrait déborder du creuset et également éviter la projection de la poudre vers 340℃ causée par le dégagement massif de CO_2.

La Figure 70 présente l'évolution de la température d'ignition en fonction de la hauteur de poudre d'UC au fond du creuset ATG.

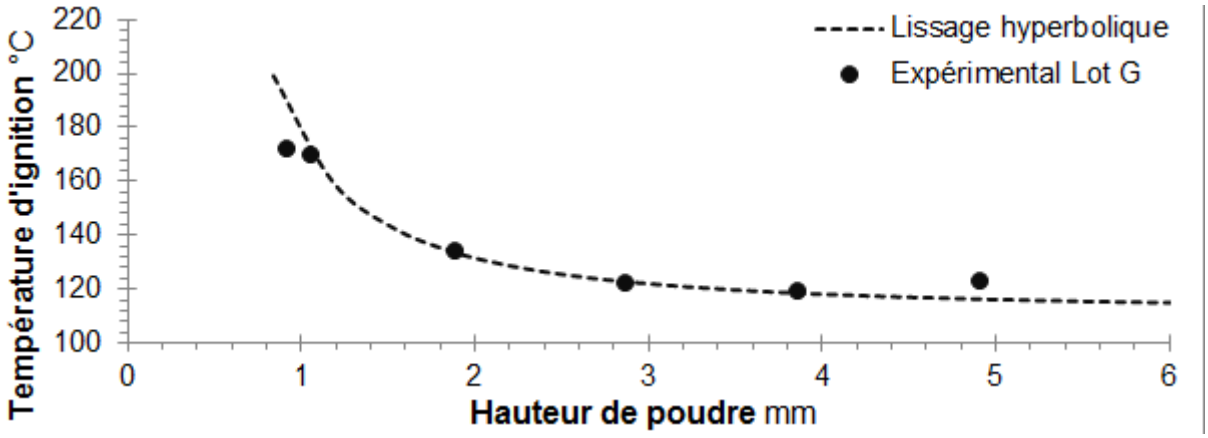


Figure 70 : Evolution de la température d'inflammation en fonction de la hauteur de poudre d'UC dans le creuset ATG

Comme mis en évidence précédemment en configurations DSC et ATD/ATG, les résultats en configuration ATG montrent que la température d'ignition de la poudre d'UC est une fonction décroissante de la hauteur initiale de poudre avec une tendance à se stabiliser pour les hauteurs de poudre élevées (stabilisation autour de 120℃ au-dessus de 3 mm).

Deux essais ont été réalisés avec une masse très proche pour étudier la répétabilité des expériences en ATG. Les hauteurs initiales étaient de 0,93 mm et 1,08 mm. Les températures d'ignition obtenues pour ces deux essais sont respectivement de 170℃ ± 2℃ et 172℃ ± 2℃. Les deux essais ont été réalisés da ns une zone où la variation de la température d'ignition avec la hauteur de poudre initiale est grande (-43℃.mm $^{-1}$). De ce fait, la dispersion de 2℃ évaluée pour 1 mm de poudre en viron indique de nouveau l'ordre de grandeur de l'erreur maximale sur la température d'ignition relevée.

3.6. Discussion

3.6.1. Synthèse des résultats obtenus en DSC, ATD/ATG et ATG

La Figure 71 reprend l'évolution de la température d'ignition de la poudre de carbure d'uranium en fonction de la hauteur de poudre sèche au fond des différents creusets pour les essais réalisés en DSC (creusets en aluminium de 6 mm de diamètre), en thermobalance en configuration ATD/ATG (creusets en alumine de 4 mm de diamètre) et ATG (creusets en alumine de 10 mm de diamètre).

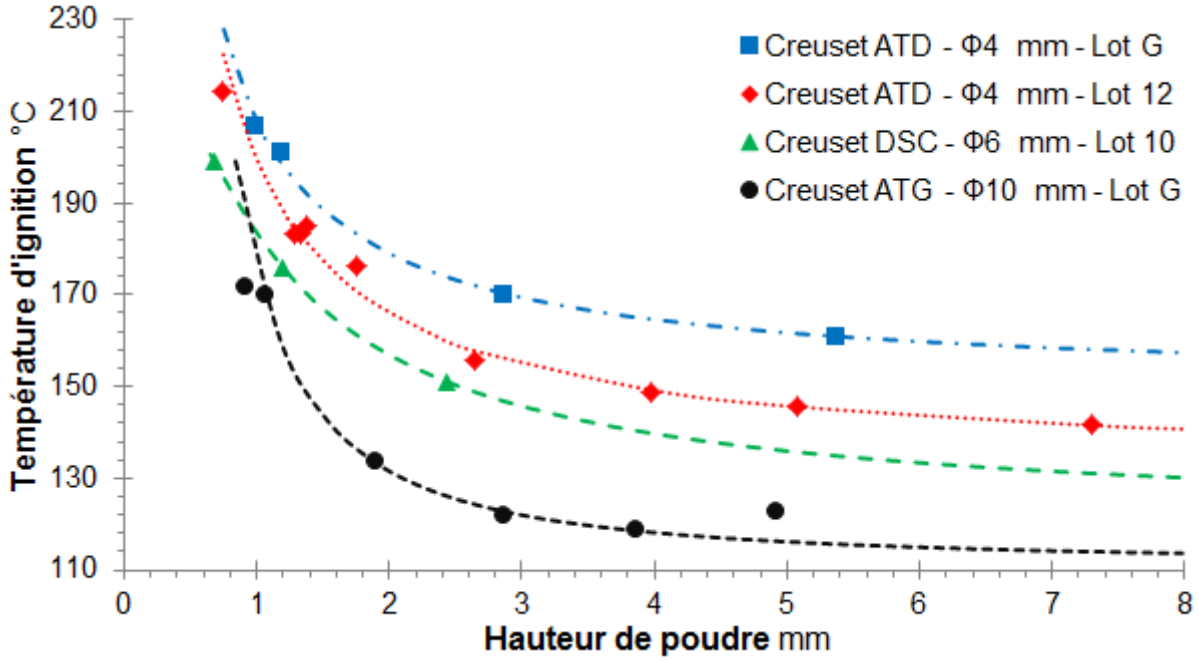


Figure 71 : Evolution de la température d'ignition en fonction de la hauteur initiale de poudre sèche d'UC en configuration DSC, ATD/ATG et ATG. Les lissages hyperboliques respectifs sont également représentés

Dans tous les cas, la température d'ignition diminue lorsque la hauteur de poudre dans le creuset augmente et tend vers une limite basse à partir d'une hauteur qui dépend à la fois de la poudre utilisée et du diamètre du creuset.

Il semble que lorsque le diamètre des creusets augmente, la hauteur de poudre, au-delà de laquelle la température d'ignition se stabilise, soit plus faible (non atteinte pour 2,5 mm en DSC, supérieure à 6 mm en ATD/ATG et autour de 3 mm en ATG).

La température d'ignition d'une poudre de carbure d'uranium dépend non seulement des propriétés physiques de la poudre utilisée, mais aussi de facteurs géométriques (hauteur de poudre, diamètre du creuset). Le paragraphe qui suit montre que la température d'ignition est fortement liée au rapport de sa surface d'échange par son volume.

La vitesse de réaction maximale de la poudre est limitée. La suite de ce travail (§3.8) prouvera que c'est dû au manque d'oxygène lorsque ce dernier est en forte demande lors de l'ignition.

Il serait intéressant de faire des nouveaux essais en utilisant un seul lot de poudre pour toutes les configurations (DSC, ATD/ATG et ATG). Ceci permettrait de quantifier plus clairement l'influence du diamètre du creuset sur la température d'ignition.

3.6.2. Comparaison avec la pyrophoricité des poudres d'uranium

Tetenbaum et al. [62TET] ont étudié l'évolution de la température d'ignition de poudres d'uranium métallique, en fonction de la hauteur de poudre dans différents creusets. Ils expliquèrent que la disposition de la poudre d'uranium dans le creuset doit être prise en compte.

Le graphique de la Figure 72 met en évidence l'évolution de la température d'ignition avec l'épaisseur du lit de poudre d'uranium.

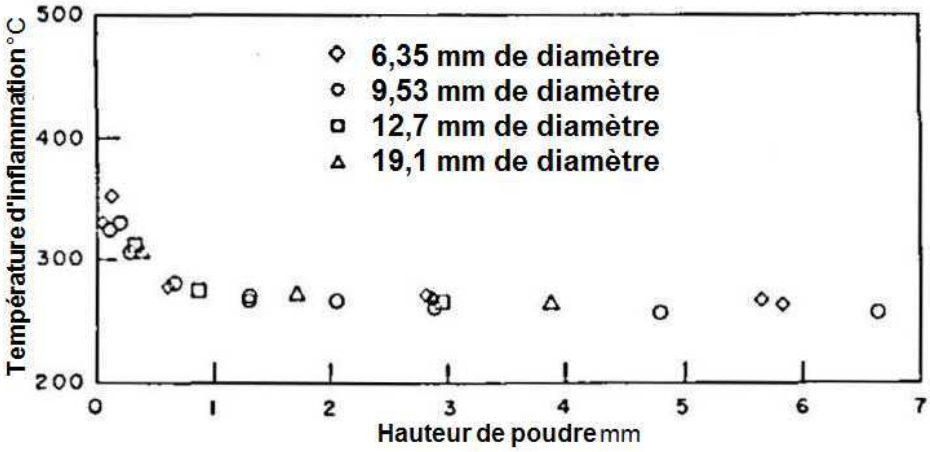


Figure 72. Evolution de la température d'ignition en fonction de la hauteur du lit de poudre pour différents diamètres de creusets (granulométrie des grains d'uranium comprise entre 63 µm et 74 µm)

Ils concluent que l'augmentation de l'épaisseur du lit de poudre fait diminuer la température d'ignition (même observation dans ce travail), et cela pratiquement indépendamment du diamètre du creuset utilisé (observations différentes dans ce travail mais ils ont utilisé des diamètres de creuset bien plus grands). La température d'ignition s'abaisse puis se stabilise quand la hauteur de poudre augmente. D'après Tetenbaum et al. [62TET], cette hauteur, qu'ils nommèrent « hauteur critique », dépend de la granulométrie de la poudre utilisée.

3.7. Lien entre la température d'ignition et la géométrie de la poudre

3.7.1. Introduction

Les poudres de carbure d'uranium sont réactives en présence d'oxygène. Leur oxydation conduit à une libération de chaleur au sein de la poudre. Le principe de conservation de l'énergie prévoit qu'une partie de l'énergie libérée reste dans la poudre et contribue à son échauffement, et l'autre partie est évacuée dans l'environnement extérieur par convection et rayonnement.

Deux phénomènes entrent ainsi en concurrence : la libération de chaleur dans le volume de la poudre, et son évacuation par la surface de contact avec l'environnement. Les paragraphes qui suivent montrent le lien fort qui relie la température d'ignition des poudres au rapport de ces deux contributions.

3.7.2. Simplification de l'équation de la chaleur

L'équation de la chaleur en trois dimensions est une équation aux dérivées partielles. Celle-ci peut se ramener une équation différentielle ordinaire si la température dans le corps est supposée uniforme à tout instant. Dans ce cas, le bilan thermique simplifié sur un corps quelconque s'écrit comme suit (en négligeant le rayonnement dans sa partie non linéarisable à haute température) :

$$\rho_{poudre} \cdot c_{p_{poudre}} \cdot \frac{dT}{dt} = h \cdot \frac{S}{V} \cdot \left(T_{amb} - T\right) + \dot{Q}_T \qquad (53)$$

Sur cette équation, il est possible de voir que les échanges convectifs entre le corps et l'environnement sont directement reliés au rapport entre la surface apparente du corps et son volume.

Le paragraphe suivant (§3.7.3) va mettre en évidence un lien apparent fort entre la température d'ignition des poudres d'UC et le rapport surface apparente sur volume.

3.7.3. Application aux résultats obtenus en ATD/ATG

Pour les essais d'oxydation réalisés en ATD/ATG, la poudre est placée au fond du creuset ATD (rayon 2 mm et hauteur 8 mm) et est répartie de manière uniforme. Elle forme un cylindre (Figure 73). La surface apparente de la poudre correspond à la surface extérieure du cylindre et son volume est pris égal au volume du cylindre formé. La hauteur de poudre initiale est évaluée à partir de sa masse et de la masse volumique de la poudre.

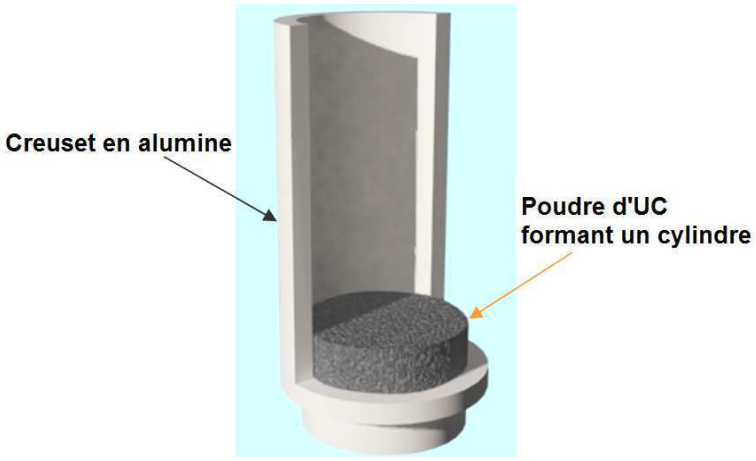


Figure 73 : Vue d'un creuset ATD coupé (couleur claire) contenant de la poudre d'UC (cylindre noir au fond du creuset)

La Figure 74 représente l'évolution de la température d'ignition relevée expérimentalement pour les lots G et 12 en fonction du rapport $\frac{S}{V}$.

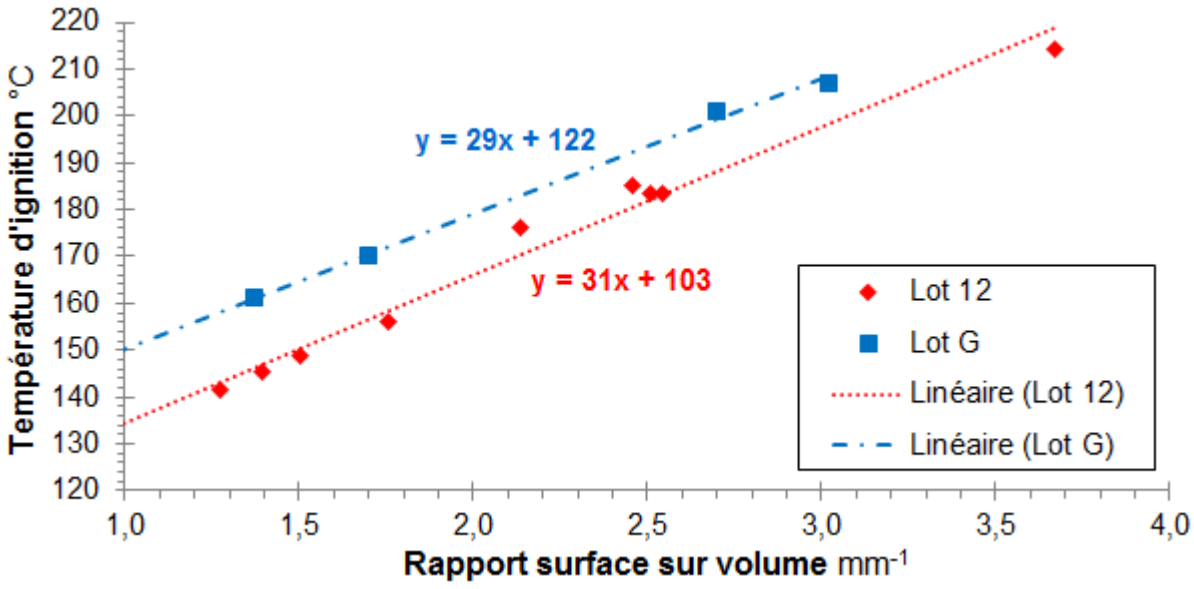


Figure 74 : Evolution de la température d'ignition en fonction du rapport $\frac{S}{V}$ en configuration ATD/ATG pour les lots de poudre G et 12

Les températures d'ignition relevées pour les deux échantillons étudiés en configuration ATD/ATG sur la Figure 74 peuvent être approchées par des fonctions affines du rapport $\frac{S}{V}$.

La surface apparente et le volume d'un cylindre se calculent en fonction du rayon du creuset et de la hauteur de poudre au fond du creuset :

$$\begin{aligned} S &= 2 \cdot \pi \cdot r_c \cdot h_p + 2 \cdot \pi \cdot r_c^2 \\ V &= \pi \cdot r_c^2 \cdot h_p \\ \Rightarrow \frac{S}{V} &= 2 \cdot \left(\frac{1}{r_c} + \frac{1}{h_p} \right) \end{aligned} \qquad (54)$$

Les creusets ATD ont un diamètre fixé r_c = 2 mm. De ce fait, le rapport $\frac{S}{V}$ possède une limite basse si la hauteur de poudre augmente. Idéalement, lorsque h_p tend vers l'infini, le rapport $\frac{S}{V}$ tend vers $\frac{2}{r_c} = 1$ mm^{-1}. Ainsi, si la relation affine qui lie la température d'ignition au rapport $\frac{S}{V}$ est valide pour les fortes hauteurs de poudre, alors il est possible d'estimer la température minimale d'inflammation dans les creusets ATD pour les deux lots de poudre G et 12. Les régressions linéaires effectuées sur les points du graphique de la Figure 74 donnent les relations suivantes :

$$\begin{aligned} &Lot\ G \quad \begin{cases} T_{igni} = 29_{\pm 4} \cdot \frac{S}{V} + 122_{\pm 8} \\ \Rightarrow T_{igni} = 29_{\pm 4} \cdot \left(\frac{S}{V} - \left(\frac{S}{V} \right)_{\min} \right) + \left(122_{\pm 8} + 29_{\pm 4} \cdot \left(\frac{S}{V} \right)_{\min} \right) \end{cases} \\ &Lot\ 12 \quad \begin{cases} T_{igni} = 31_{\pm 5} \cdot \frac{S}{V} + 103_{\pm 11} \\ \Rightarrow T_{igni} = 31_{\pm 5} \cdot \left(\frac{S}{V} - \left(\frac{S}{V} \right)_{\min} \right) + \left(103_{\pm 11} + 31_{\pm 5} \cdot \left(\frac{S}{V} \right)_{\min} \right) \end{cases} \end{aligned} \qquad (55)$$

Lorsque le rapport $\frac{S}{V}$ tend vers le rapport minimal $\left(\frac{S}{V} \right)_{\min}$ (h_p tend vers l'infini) alors la température d'ignition prend également sa valeur minimale. Celle-ci peut être évaluée (en °C) pour les deux lots G et 12 par les expressi ons suivantes :

$$\begin{aligned} Lot\ G : \left(T_{igni} \right)_{\min} &= 122_{\pm 8} + 29_{\pm 4} \cdot \left(\frac{S}{V} \right)_{\min} = 150_{\pm 8} \\ Lot\ 12 : \left(T_{igni} \right)_{\min} &= 103_{\pm 11} + 31_{\pm 5} \cdot \left(\frac{S}{V} \right)_{\min} = 135_{\pm 11} \end{aligned} \qquad (56)$$

3.7.4. Conclusion

La mise en relief d'une corrélation simple liant fortement la température d'ignition de la poudre et la géométrie dans laquelle elle se trouve montre que cette propriété n'est pas un caractère intrinsèque à la poudre de carbure d'uranium.

Les relations affines trouvées entre la température d'ignition et le rapport $\frac{S}{V}$ ne sont pas des corrélations valables pour toutes les géométries. Elles ne le sont qu'en configuration ATD/ATG, probablement parce que les masses utilisées sont très faibles et que la poudre présente en tout point un accès quasi-illimité à l'oxygène pendant les premières phases d'inflammation. Dans cette configuration, cette relation affine prédit que la température d'ignition possède une limite basse pour un rayon fixé lorsque la hauteur de poudre augmente.

Ce type de corrélation ne fonctionne pas pour les essais DSC et ATG, pour lesquels la quantité de poudre importante empêche l'homogénéité des températures dans la poudre et l'accès identique en tous points à l'oxygène. Seuls les modèles numériques développés par la suite (Chapitre 6) permettront de prévoir la température d'inflammation des poudres.

3.8. Limitation théorique de la vitesse d'oxydation

3.8.1. Rappels

Précédemment dans ce chapitre (§3.4.2), il a été montré que la vitesse de réaction en configuration ATD/ATG durant l'ignition est bornée. Quelle est l'origine de cette limitation ?

Dans le développement qui suit, cette question est élucidée grâce à l'hypothèse suivante : La vitesse d'oxydation est limitée par l'apport d'O_2 depuis le sommet du creuset jusqu'à la poudre.

Le calcul de diffusion à travers un film stagnant de gaz permet d'évaluer, de manière théorique, le flux total d'O_2 arrivant à la surface de la poudre d'UC. L'oxygène doit diffuser depuis le haut du creuset (Figure 75) dans un mélange binaire de gaz (ici O_2 + N_2)

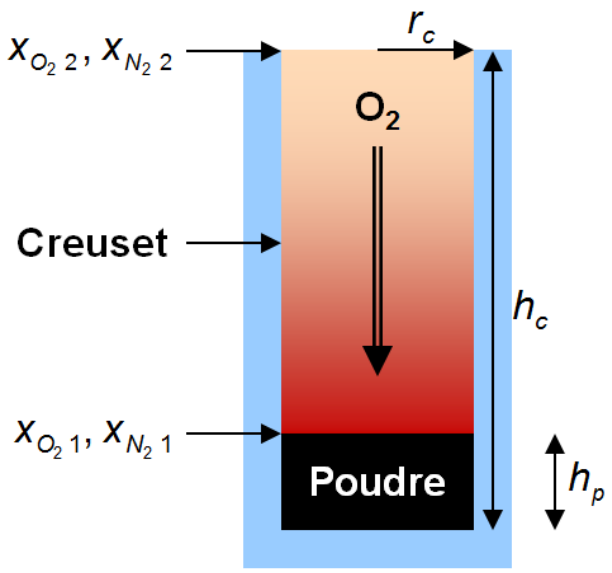


Figure 75 : Schéma de la diffusion d'O_2 à l'intérieur d'un creuset ATD contenant la poudre d'UC

3.8.2. Hypothèses du calcul de diffusion dans un film stagnant de gaz

- La poudre est placée au fond d'un tube dont les parois ne laissent pas diffuser les gaz
- Le gaz bi-constituant est maintenu à pression totale constante (ex : $p_{N_2} + p_{O_2} = p$)
- Les coefficients d'inter-diffusion d'O_2 et de N_2 dans le mélange N_2 + O_2 sont supposés constants quelles que soient les teneurs respectives de ces deux gaz
- Un seul des deux gaz est consommé à la surface de la poudre, pour l'autre le flux global est nul (ceci suppose qu'un équilibre s'établit entre le flux diffusif et le flux convectif pour chacune des deux espèces gazeuses présentes)

3.8.3. Résultats analytiques du calcul de diffusion

Le résultat du calcul du flux de diffusion-convection d'O_2 à la surface de la poudre est donné par l'équation qui suit (Le détail du calcul est donné dans le livre de Bird [02BIR]$_2$) :

$$J_{O_2} = \frac{p}{R \cdot T} \cdot \frac{D_{O_2}^{gaz}}{h_c - h_p} \cdot \ln\left(\frac{1 - x_{O_2\,2}}{1 - x_{O_2\,1}}\right) \tag{57}$$

Afin de comparer ce modèle aux résultats expérimentaux, il faut transformer cette expression pour en déduire la vitesse de réaction maximale, ce qui est donné directement par l'équation suivante :

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\substack{\max \\ théorique}} = \frac{\pi \cdot r_c^2 \cdot M_{O_2} \cdot J_{O_2}}{m_{\substack{UC \\ ini}}} = \frac{M_{O_2} \cdot p \cdot D_{O_2}^{gaz}}{R \cdot T \cdot \rho_{poudre} \cdot h_p \cdot (h_c - h_p)} \cdot \ln\left(\frac{1 - x_{O_2\,2}}{1 - x_{O_2\,1}}\right) \tag{58}$$

Si cette théorie décrit correctement le phénomène observé, la vitesse maximale de l'avancement devrait se linéariser en fonction du rapport $\frac{1}{h_p \cdot (h_c - h_p)}$

3.8.4. Données thermodynamiques pour le calcul de diffusion

Fractions molaires d'oxygène et pression totale du gaz :

$x_{O_2\,1} = 0$ (Consommation totale d'O_2 à la surface de la poudre, flux maximal)

$x_{O_2\,2}$ (Fraction molaire d'oxygène imposée au sommet du creuset)

$p = 10^5$ Pa

$T = T_{ignition}$ (Relevée expérimentalement)

Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le mélange de gaz 79%N_2 + 21%O_2 à pression atmosphérique peut être calculé à l'aide des propriétés de transport en phase gazeuse (Annexe). La Figure 76 reprend les valeurs calculées :

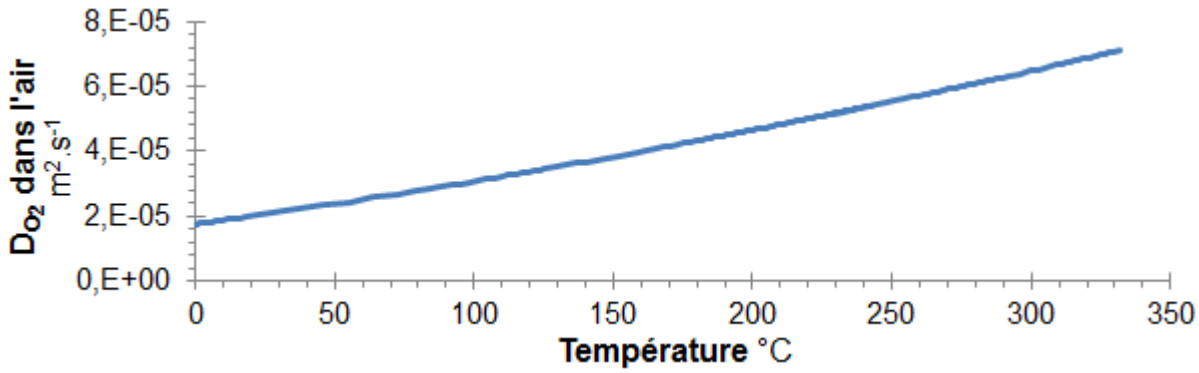


Figure 76 : Evolution calculée (Annexe) du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'air en fonction d'une variable réduite de la température

Les vitesses de réaction, expérimentales et calculées à partir de la relation 72, sont représentées sur le graphique de la Figure 77 en fonction du rapport $\frac{1}{h_p \cdot (h_c - h_p)}$.

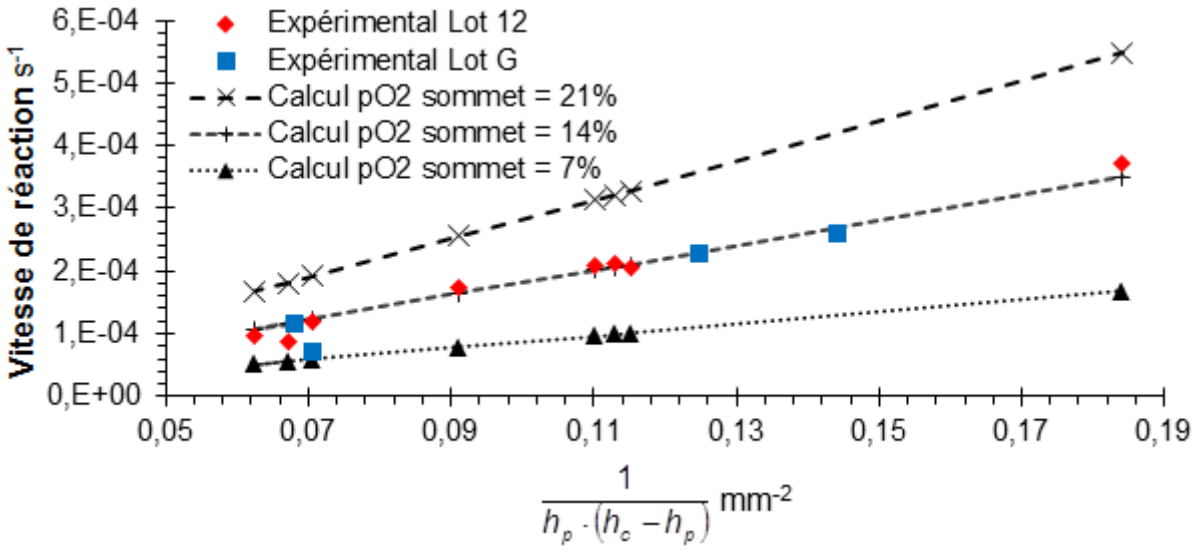


Figure 77 : Evolution expérimentale et calculée des vitesses de prise de masse au début de l'ignition en fonction du rapport $\frac{1}{h_p \cdot (h_c - h_p)}$

L'analyse des vitesses de réaction maximales expérimentales exprimées en fonction du rapport $\frac{1}{h_p \cdot (h_c - h_p)}$ met en évidence une linéarisation des points tel que le prévoit la théorie du film stagnant présentée précédemment ((§3.8.3). De plus, quel que soit le lot, les points s'alignent sur la même droite. Ceci souligne le fait que la vitesse maximale de réaction ne dépend pas du lot de poudre utilisé, mais simplement de la géométrie du conteneur dans lequel elle est placée, surtout de la hauteur qui sépare le sommet de la poudre au sommet du creuset. Cette distance établit une « barrière de diffusion » ralentissant l'accès de l'oxygène à la poudre.

Toutefois, la vitesse de réaction expérimentale est plus faible que ne le prédit le modèle en imposant 21% d'oxygène au sommet du creuset ATD. En revanche, en imposant une fraction molaire d'oxygène plus faible au sommet du creuset (14%) il est possible de faire correspondre les résultats de ce modèle aux valeurs expérimentales sur toute la gamme de hauteur de poudre étudiée.

3.8.5. Discussion

Ce modèle permet effectivement de montrer de manière simple que le flux total d'oxygène arrivant à la surface de la poudre est borné. Cependant, les résultats obtenus en utilisant les hypothèses les plus défavorables surestiment la quantité d'oxygène entrant dans la poudre. Cette surestimation provient certainement des conditions aux limites utilisées (trop simples). Pour corriger cela, il faudrait tenir compte de plusieurs hypothèses présentées ci-dessous :

- La fraction molaire d'oxygène à la surface de la poudre $x_{O_2 1}$ n'est pas nulle. En effet, sa valeur résulte d'un équilibre entre le flux total d'oxygène arrivant dans la poudre et la cinétique d'oxydation consommant ce dernier. Si la fraction molaire d'oxygène dans la poudre augmente, le gradient de concentration entre la poudre et le haut du creuset diminue et ainsi le flux total d'oxygène arrivant à la surface de la poudre est plus faible.
- La fraction molaire d'oxygène au sommet du creuset $x_{O_2 2}$ n'est pas imposée et constante comme cela est supposé. En effet, le creuset est lui-même placé dans un tube de plus gros diamètre (four de la thermobalance) dans lequel le gaz circule du haut vers le bas à la vitesse moyenne de 3 $mm.s^{-1}$. Ainsi, le gradient de concentration d'oxygène s'étend dans la cavité du four, tendant à diminuer la fraction molaire d'oxygène au sommet du creuset. L'effet de ce paramètre est bien visible sur la vitesse théorique maximale de réaction lorsqu'il passe de 21% à 7% (Figure 77).
- Une dernière hypothèse consisterait à tenir compte du CO_2 produit par la combustion du carbone durant la phase d'ignition (Cela a été étudié précédemment dans ce chapitre (§2.2.4, Figure 52), le CO_2 est émis en faible proportion durant l'ignition). Le CO_2 s'ajoutant au mélange O_2 + N_2 ferait diminuer la fraction molaire d'oxygène abaissant ainsi le flux de diffusion de ce dernier. Cependant, le développement analytique dans cette configuration à trois gaz est difficilement accessible de manière simple.

4. Essais en four multifonction

4.1. Introduction

Les essais réalisés en thermobalance en conditions ATD/ATG ou ATG seulement, ou encore en DSC ne permettent pas de visualiser directement le déroulement de l'oxydation et surtout de l'ignition.

Le four multifonction de la plateforme PYRO (présenté précédemment dans le chapitre 2, §3.3) permet d'une part la visualisation directe du déroulement de l'oxydation par l'expérimentateur, et d'autre part l'enregistrement vidéo de l'essai.

4.2. Conditions expérimentales

La pâte (mélange poudre d'UC + dodécane et Beycostat) est d'abord pré-étuvée durant 24h sous air à 50°C dans une coupelle (procédure d'étuv age déjà présentée dans le chapitre 2, §5.4.4). La poudre est grattée puis placée dans un creuset en acier inoxydable de 15 mm de diamètre.

L'essai présenté regroupe 1,5 g de poudre d'UC. Initialement, la poudre forme un tas conique de 2 - 3 mm d'épaisseur au fond du creuset (Figure 78).

Les températures relevées sont celles du plateau chauffant supportant le creuset, celle juste au-dessus de la poudre (Thermocouple Echantillon 1) et celle de la paroi extérieure du creuset (Thermocouple Echantillon 2). Le détail est visible sur la Figure 78.

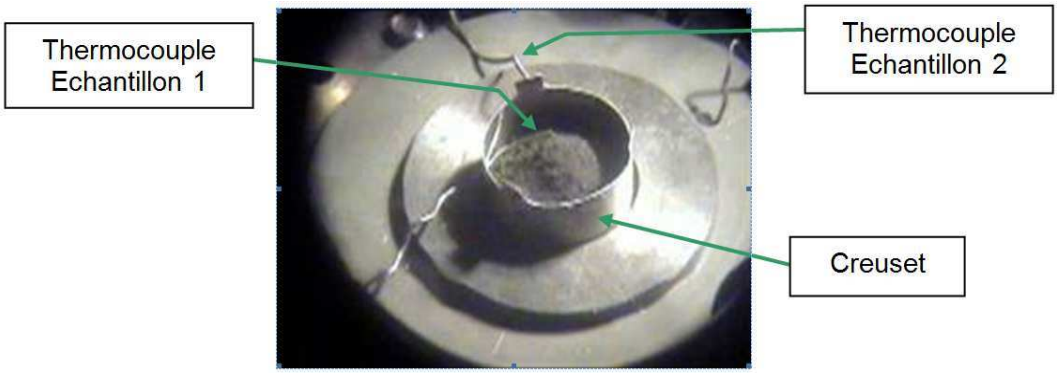


Figure 78 : Configuration des thermocouples Echantillon

Le déroulement des essais est similaire à celui mis en place en DSC et ATD/ATG :

- Palier à température ambiante durant 5 min sous air
- Chauffage jusqu'à 500°C à 5°C.min $^{-1}$
- Palier à 500°C durant 30 min
- Refroidissement à 20°C.min $^{-1}$ jusqu'à la température ambiante
- Débit de renouvellement d'air de 10 l.min^{-1} (soit 2 fois le volume du four par minute)

4.3. Résultats

La Figure 79 présente l'évolution des différentes températures relevées et de la pression dans l'enceinte du four au cours du temps.

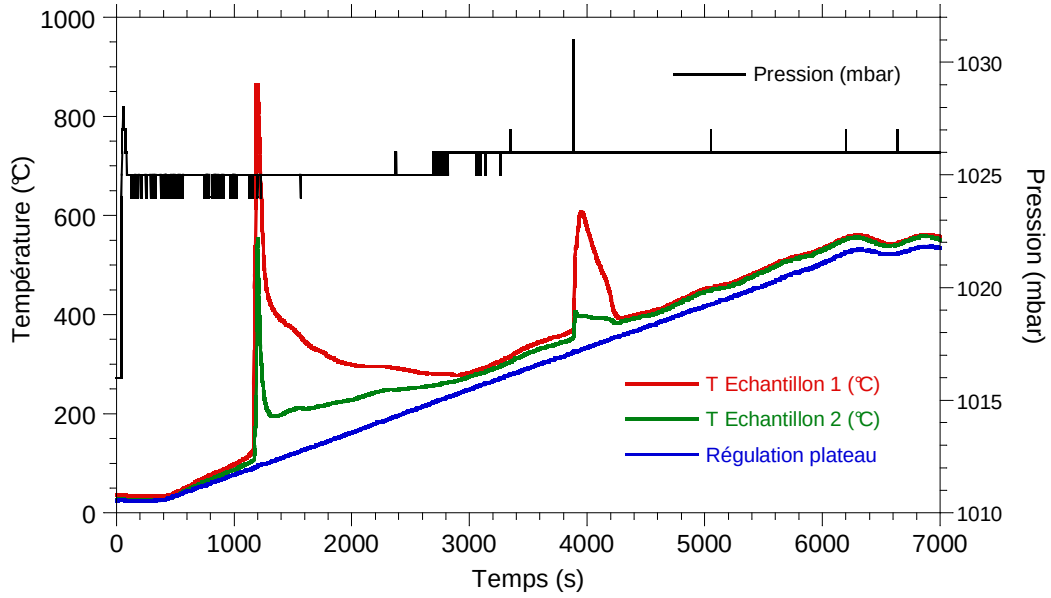


Figure 79 : Evolution de la température mesurée par les thermocouples et de la pression sur toute la durée de l'essai

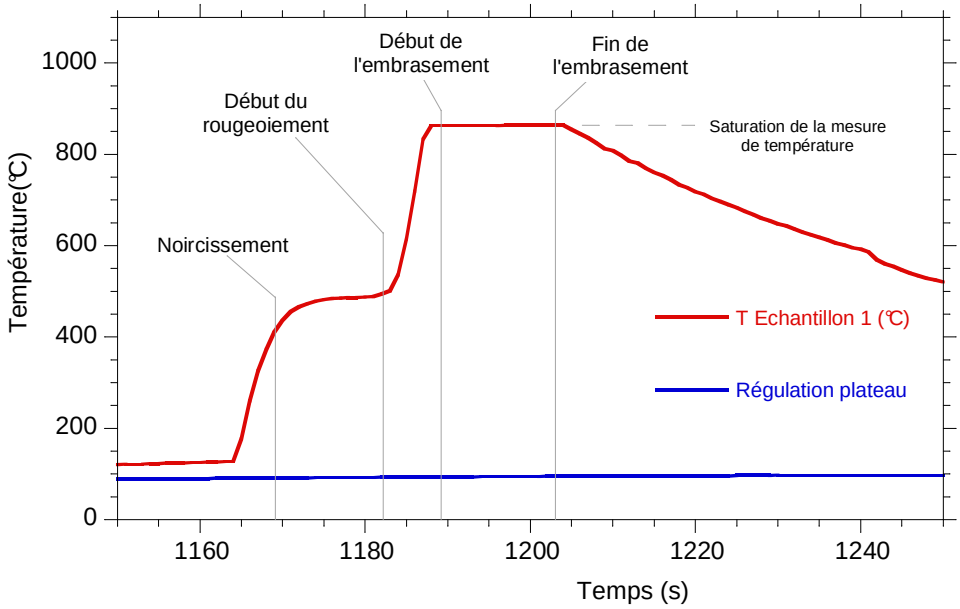
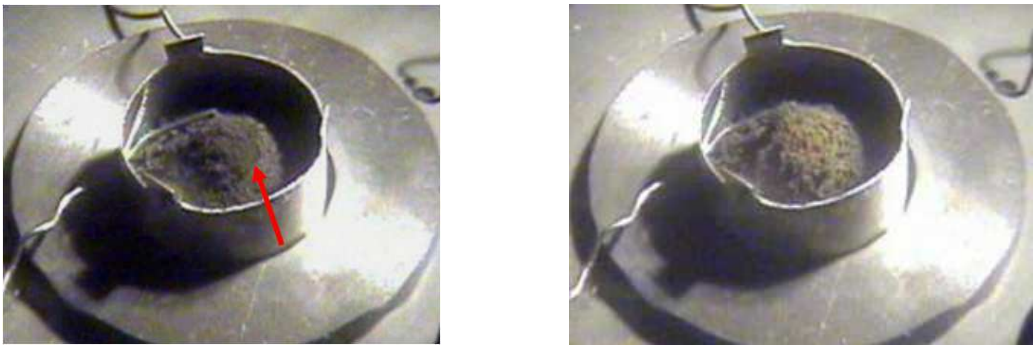


Figure 80 : Détail de l'évolution de la température de l'échantillon durant le premier pic exothermique (température de régulation : 91°C environ)

Lorsque le balayage de gaz est activé au début de l'essai, l'enceinte du four est mise en légère surpression (passage de 1016 mbar à 1025 mbar).

Rapidement après le début de l'expérience, la température de l'échantillon devient supérieure à la température du support (Figure 80). L'enregistrement vidéo montre un premier phénomène de noircissement de la poudre pour une température de régulation du plateau de 92,5℃ (flèche Figure 81) se propageant sur toute la surface de la poudre en deux secondes. Pendant ce noircissement très rapide, la température échantillon 1 passe de 373℃ à 410℃. La température de régulation plateau n'est alors que de 92,5℃ (Figure 80).

Pour une température de régulation du plateau de 93,5℃, on aperçoit les premières traces du rougeoiement de la poudre d'UC (Figure 81) qui s'accompagne d'une nouvelle augmentation de la température échantillon 1. L'embrasement apparaît en surface lorsque la consigne atteint 94℃ (tâche lumineuse intense au centre de la poudre) et se propage à l'ensemble de la surface (Figure 82). La température échantillon 1 sature alors à 864℃, tandis que la température de régulation plateau n'est toujours que de 94℃. Enfin, à partir de 95℃, l'embrasement s'estompe (apparition de taches sombres à la surface de la poudre). L'embrasement total de la poudre a pris environ 10 s.



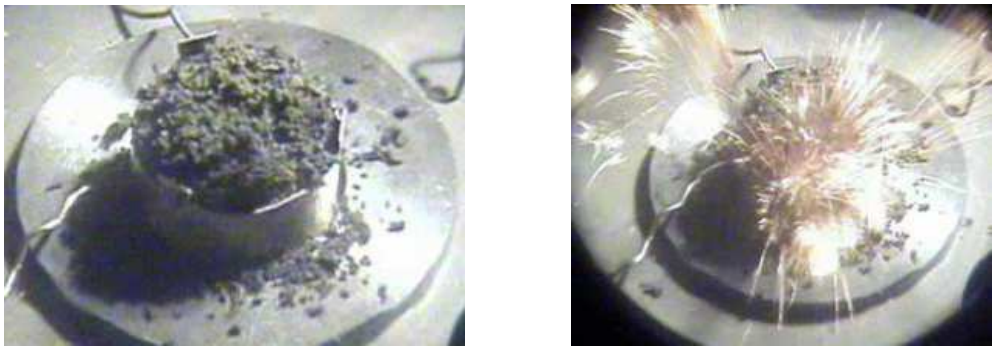
$T_{plateau}$ = 92,5℃ **$T_{plateau}$ = 93,5℃**

Figure 81 : Noircissement puis rougeoiement de la poudre d'UC

$T_{plateau}$ = 94,0℃ **$T_{plateau}$ = 94,5℃**

Figure 82 : Embrasement de la poudre d'UC et propagation radiale du front d'ignition

La réaction conduit progressivement à un foisonnement très important de la poudre d'UC et entraîne un débordement hors du creuset (Figure 83). Pendant ce temps, la température relevée par le thermocouple « échantillon 1 » diminue lentement tout en restant supérieure à la température de régulation du plateau (Figure 79).



$T_{plateau}$ = 180℃ $T_{plateau}$ = 324℃

Figure 83 : Foisonnement important de la poudre et phénomène de projections

A 324℃, apparaît un phénomène de projections de po udre incandescente qui dure environ quatre secondes (Figure 83). Ce phénomène s'accompagne d'une augmentation de la pression dans l'enceinte du four d'une durée équivalente. Les thermocouples de mesure relèvent également une hausse de la température conséquente (Figure 84).

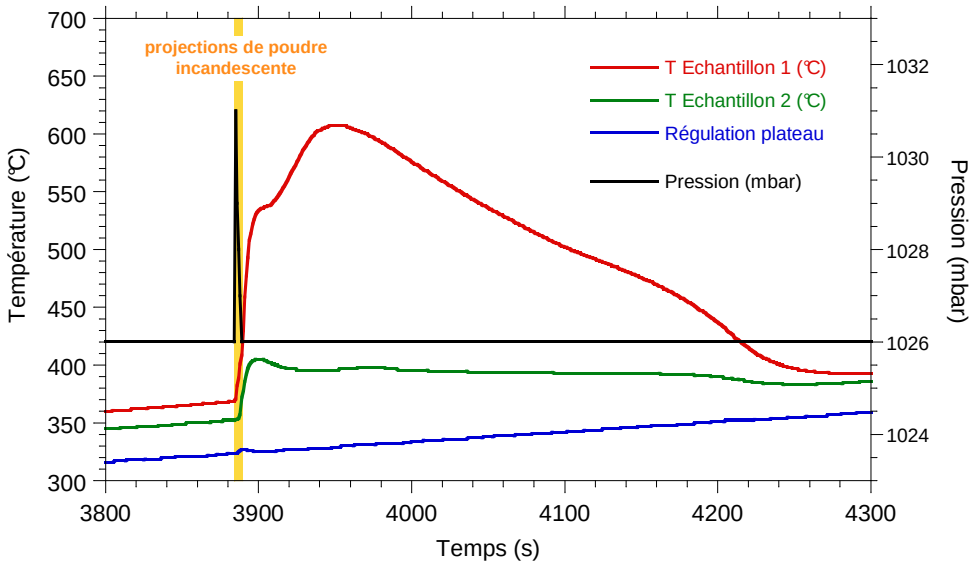


Figure 84 : Zoom sur le deuxième pic exothermique accompagné de la projection de poudre et du pic de pression totale de l'enceinte du four

4.4. Bilan des observations

Les différentes étapes de cet essai sont récapitulées dans le Tableau 15.

Phénomène	Temps	Température éch. 1	Température éch. 2	Température régul. Plat.
Hausse de Température	1164 s	128℃	106℃	91℃
Noircissement	1169 s	410℃	110℃	93℃
Rougeoiement	1182 s	496℃	166℃	94℃
Embrasement	1189 s	863℃*	235℃	94℃
Projections poudre	3886 s	370℃	353℃	324℃

** Saturation du signal du thermocouple*

Tableau 15 : Récapitulatif des différentes étapes

L'essai réalisé dans le four multifonction met en évidence deux phénomènes distincts, d'une part un embrasement de la poudre pour une température proche de 95℃ et d'autre part des projections incandescentes pour une température proche de 325℃.

Ces phénomènes sont cohérents avec les essais réalisés notamment en ATG :

- Embrasement vers 120℃ pour des hauteurs de poudr e supérieures à 3 mm
- Projection de poudre vers 340℃

4.5. Proposition d'un scénario d'oxydation dans le four multifonction

Les analyses détaillées des résultats ainsi que de la vidéo enregistrée permettent de proposer un scénario macroscopique pour le déroulement de l'oxydation (avec ignition durant la chauffe) des poudres d'UC dans le four multifonction.

- Dès le début du chauffage de la poudre, sa température devient supérieure à la température de régulation du plateau. Cela traduit l'apport thermique intense de l'oxydation même à basse température. Pour une grande quantité de matière regroupée, la chaleur s'évacue plus difficilement (rapport surface / volume défavorable).
- Lorsque la chaleur libérée dans la poudre par l'oxydation devient trop forte, la convection seule ne parvient plus à l'évacuer suffisamment vite. La température de la poudre augmente de manière brutale pour retrouver un équilibre thermique par rayonnement. C'est le départ de l'ignition pour une température de régulation du plateau de 93℃.
- Visuellement, l'embrasement est précédé d'une onde noire qui se propage depuis le centre du creuset à la surface de la poudre vers les bords. Ceci est certainement dû à la formation rapide d'une couche d'oxyde UO_2 à la surface des grains d'UC. Ensuite, tout comme cela a été mis en évidence lors de l'essai mené dans ce four

dans un creuset DSC, une zone chaude s'installe au centre du creuset à la surface de la poudre et s'étend en direction des bords du creuset.

- Rapidement après que l'ignition se soit déclarée, la poudre prend du volume et va même jusqu'à déborder du creuset. Ceci s'explique par la formation d'oxydes qui ont un volume molaire bien supérieur au carbure d'uranium et au changement de morphologie des grains qui sera détaillé par la suite (Chapitre 4, §6).
- Enfin, lorsque la température de consigne atteint 293,5℃ (échantillon entre 350℃ et 370℃), il se produit un phénomène de projection de poudre incandescente. En se référant aux essais menés en configuration ATD/ATG, ce serait dû à la phase d'oxydation du carbone piégé dans les oxydes pour former du CO_2. La projection de poudre indique que la pression partielle de CO_2 est supérieure à la pression dans l'enceinte. Ceci est confirmé sur l'enregistrement et se manifeste par un pic d'augmentation de la pression totale dans l'enceinte du four.

5. Proposition d'un mécanisme d'oxydation commun

Toutes les propositions faites précédemment pour les différents scénarii d'oxydation des poudres d'UC mettent en relief les mêmes comportements que ce soit en DSC, ATD/ATG, ATG ou encore dans le four multifonction. En rassemblant toutes les hypothèses présentées, il est possible de proposer un mécanisme unique commun à toutes les configurations expérimentales.

- L'oxydation de la poudre d'UC débute à basse température pour former UO_2 et du carbone, et suivant la quantité de matière utilisée, le flux de chaleur devient perceptible au-dessus de 140°C en ATD/ATG et au-dessus de 100°. Ceci met déjà en relief le rôle de la quantité de matière. La poudre composée d'UC et d'UO_2 étant mauvaise conductrice de chaleur (Chapitre 6, §2.2.4) la hausse de la quantité de matière rend plus difficile les échanges de chaleur entre le cœur de la poudre et l'environnement.
- Le chauffage de la poudre active rapidement la réaction d'oxydation et avec cela la libération de chaleur dans tout le volume. Lorsque la production de chaleur volumique ne peut plus être évacuée suffisamment vite par les échanges convectifs entre la poudre et son environnement, la réaction s'emballe et conduit à l'embrasement de la poudre jusqu'à l'établissement d'un équilibre radiatif.
- Le départ de l'ignition semble se produire dans la zone la plus défavorable aux transferts thermiques. Dans un creuset, cette zone est située loin des bords du creuset (plus favorables à l'évacuation de la chaleur), et donc proche de son centre. Cette zone s'étale ensuite à toute la poudre par conduction. La température d'ignition des poudres d'UC dépend donc fortement des conditions géométriques dans lesquelles elles sont placées.
- Durant l'ignition, les essais pratiqués en configuration ATD/ATG ont révélé que la limitation de la vitesse de réaction est due à l'apport insuffisant d'oxygène dans la poudre par diffusion dans le gaz environnant. La confrontation des résultats montre qu'à la fin de la première phase d'ignition l'oxyde final U_3O_8 n'est présent que pour les essais DSC. Cela permet de conclure que dans les creusets ATD/ATG, le manque d'oxygène provoqué par la forte demande de la poudre ne permet pas de former l'oxyde final U_3O_8 alors que c'est le cas dans les creusets DSC bien plus favorables à l'arrivée de l'oxygène (car ils sont moins hauts).
- Lorsque l'ignition se termine, il peut encore rester du carbure. Si l'apport d'oxygène a été suffisant durant l'ignition, l'oxyde formé est essentiellement U_3O_8. Dans le cas contraire, ne sont formés que les oxydes intermédiaires UO_2 et U_3O_7. Si la chauffe se poursuit jusqu'à 500°C, les résidus d'UC ainsi que tous les oxydes intermédiaires seront oxydés en U_3O_8. Cette phase de conversion vers l'oxyde final U_3O_8 s'accompagne d'une forte hausse du volume de la poudre due au changement de volume molaire et de forme des grains entre UC et U_3O_8.
- La dernière étape caractéristique de l'oxydation des poudres d'UC se produit lorsque la température de la poudre dépasse 350°C et que l'oxygène est présent en quantités suffisantes (durant l'ignition, la température est bien plus élevée que 350°C, mais la pression partielle d'oxygène est très basse compte tenu de sa consommation préférentielle et rapide par l'oxydation d'UC). Le carbone, piégé dans les oxydes sous forme de graphite (Chapitre 4, §7) s'oxyde de manière très brutale. Cela se traduit par une projection de poudre incandescente due à une forte émission de CO_2.

6. Conclusions du Chapitre 3

L'étude paramétrique visant à déterminer les domaines d'inflammation des poudres d'UC a mis en évidence l'importance de la géométrie des creusets dans laquelle les poudres sont déposées. En effet, si le creuset est large et peu profond, l'inflammation est violente, la quasi-totalité de la réaction se déroule durant l'ignition. A contrario, si le creuset est étroit et haut, l'inflammation s'étale dans le temps et lorsqu'elle se termine, la réaction d'oxydation n'est que partielle. Ceci s'explique par la difficulté qu'a l'oxygène contenu dans le gaz environnant à diffuser jusqu'à la poudre à travers le film stagnant de gaz neutre (N_2 ou Ar suivant les essais).

De plus, la raréfaction de l'oxygène dans le gaz de balayage n'a d'influence que lors de l'ignition. Diminuer sa teneur rend l'inflammation moins violente mais ne modifie pas la température d'inflammation. Ceci permet de conclure que l'oxygène juste avant l'ignition n'est pas en défaut alors que c'est le cas durant l'ignition.

Toujours dans les facteurs géométriques, la manière dont la poudre se répartit au fond des creusets peut engendrer une grande dispersion sur les mesures de la température d'inflammation. Pour s'affranchir de cela, les poudres ont été pré-étuvées et séchées avant leur introduction dans les creusets. De même, la hauteur de poudre initiale joue un rôle important. En effet, l'augmenter revient à abaisser la température d'ignition. Toutefois, au-delà d'une certaine hauteur, cette température tend à se stabiliser.

Des tests comparatifs ont été réalisés sur les composés UC et UC_2 afin de déterminer le rôle du carbone. Ce dernier n'a aucune influence sur l'ignition de la poudre. Elle se produit de manière similaire dans les mêmes conditions pour l'UC et l'UC_2. En revanche, les mesures thermogravimétriques ont révélées que le carbone reste piégé dans la poudre durant la phase d'oxydation et d'inflammation du carbure. Ce dernier s'oxyde à son tour au-delà de 350°C que ce soit pour l'UC ou l'UC_2, produisant principalement CO_2. Cette libération de gaz dans la poudre conduit, pour la plupart des essais, à l'expulsion de poudre hors du creuset. Ce phénomène est plus marqué pour UC_2 car il y a deux fois plus de carbone à oxyder libérant un volume deux fois plus important de gaz. La visualisation dans le four multifonction a montré que les projections sont composées de grains incandescents.

L'analyse et la compilation de l'ensemble des essais réalisés soit par Coullomb [09COU] soit dans le cadre de cette étude ont permis la mise au point d'un mécanisme d'oxydation unique et commun à toutes les configurations. Celui-ci sera validé lors de simulations spécifiques détaillées dans le dernier chapitre (Chapitre 6).

Chapitre 4 : Cinétique d’oxydation des poudres de carbure d’uranium

1. Introduction

Le chapitre précédent, axé sur l'ignition des poudres d'UC a permis de mettre en évidence l'influence des différents paramètres. Grâce à l'analyse des poudres, soumises à une chauffe linéaire avec le temps depuis la température ambiante jusqu'à 500°C, les différentes étapes de l'oxydation de l'UC ont été proposées.

Il s'agit à présent d'étudier la cinétique d'oxydation des poudres d'UC. Ce type d'étude nécessite la connaissance précise de la température au sein de la poudre.

L'étude de la cinétique d'oxydation des poudres d'UC réalisée pour ce travail est basée exclusivement sur l'évolution de la masse des échantillons qui permet d'obtenir des informations sur le type de mécanisme et la cinétique associée. Celle-ci est réalisée en thermobalance en configuration ATD/ATG.

De manière à observer plus finement l'évolution de la composition, les échantillons ont été caractérisés suite à leur traitement thermique par diffraction des rayons X. Des ***affinements Rietveld***[1] des diagrammes de diffraction X obtenus ont été effectués afin de mettre en évidence l'évolution du paramètre de maille de l'UC en fonction de son traitement thermique.

Les poudres d'UC ont également été observées à l'aide de plusieurs techniques. Les observations au FEG ont permis d'avoir accès à la morphologie des poudres d'UC utilisées. Les observations au MET ont fourni des informations sur le carbone après l'oxydation ainsi que sur la taille des cristallites d'UO_2 formées. Enfin, le déroulement de l'oxydation au plus proche des grains de poudre a été suivi par observations en MEB environnemental.

2. Conditions expérimentales

L'étude cinétique de l'oxydation des poudres de carbure d'uranium en thermobalance doit être réalisée dans des conditions contrôlées avec de faibles quantités de poudre pour s'assurer que d'une part que l'ignition n'ait pas lieu et d'autre part que l'apport d'oxygène par diffusion/convection dans le gaz ne soit pas un facteur limitant. Il faut toutefois prendre suffisamment de poudre pour que le signal de la prise de masse soit significativement plus grand que le bruit de fond de la thermobalance (± 4 µg). Voilà pourquoi les essais présentés dans ce chapitre ont été réalisés avec des quantités de poudre d'environ 20 mg. En effet, cela a été vu dans le chapitre précédent (Chapitre 3, §2.2.4 pour les essais de Coullomb [09COU] et §3.4 pour les essais spécifiques à cette étude), la masse critique dans les creusets ATD au-dessus de laquelle l'ignition de la poudre se déclare est comprise entre 20 mg et 29,3 mg quels que soient les lots).

Normalement, pour des études cinétiques de ce genre, il est préférable de réaliser les oxydations de manière isotherme c'est à dire en chauffant la poudre sous argon, puis une fois la température de palier souhaitée atteinte, remplacer le balayage d'argon par l'air (ou un mélange gazeux oxydant). Toutefois, le déroulement de la bascule des gaz en configuration ATD/ATG a été observé à l'aide d'un spectromètre de masse. Le taux d'oxygène augmente progressivement et il faut au moins une heure pour remplacer complètement l'argon par l'air (air sec ou air synthétique en bouteille). De plus, dans la

[1] La méthode de Rietveld est une méthode d'analyse en diffractométrie des rayons X (et de neutrons) sur poudre. Développée en 1969 par Hugo Rietveld, cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré.

configuration utilisée en ATD/ATG, le remplacement de l'argon par l'air conduit à une variation de la masse apparente due à la différence de poussée d'Archimède et de frottements visqueux entre l'argon et l'air sur l'ensemble suspendu dans la thermobalance. Pour éviter ces problèmes, les essais de cinétique d'oxydation présentés dans ce travail ont été réalisés avec le balayage de gaz oxydant dès la température ambiante.

La pâte d'UC + dodécane est pré-étuvée 24 h à 50°C sous air selon un procédé détaillé précédemment (séchage avant son introduction dans les creusets, détails dans le chapitre 2, §5.4.4). Les essais se déroulent selon la méthode classique présentée précédemment (Chapitre 2, §5.5.2)

3. Présentation des essais en ATD/ATG

Les essais ont été réalisés en thermobalance en configuration ATD/ATG avec les creusets ATD (en alumine, diamètre intérieur 4 mm, hauteur 8 mm). Trois lots différents ont été utilisés : lot 11, 12 et G. Leurs caractéristiques physiques ont déjà été présentées (Chapitre 3, Tableau 9).

Le gaz de balayage oxydant est soit de l'air sec (lots 11, 12) soit de l'air synthétique (lots G) ou encore un mélange gazeux de composition 97%N_2 + 3%O_2 (lot 11).

Les tableaux qui suivent (Tableau 16, Tableau 17, Tableau 18 et Tableau 19) présentent les différentes configurations d'essais réalisées pour ce travail.

N°Essai	Masse initiale d'UC mg (± 0,05 mg)	Chauffe °C.min^{-1}	Température du palier °C	Durée du palier
TB2-169	25,84	5	101,2	90 h
TB2-173	19,75	5	140	5 min
TB2-161	20,08	5	144,3	30 h
TB2-172	19,70	5	180	5 min
TB2-160	19,37	5	184,8	13 h
TB2-181	21,17	20	181,9	13 h
TB2-174	17,28	5	230	5 min
TB2-171	23,63	5	232,9	5 h
TB2-167	20,80	5	233,7	40 h

Tableau 16 : Synthèse des essais de cinétique d'oxydation sous air sec sur le lot 11

N°Essai	Masse initiale d'UC mg (± 0,05 mg)	Chauffe °C.min $^{-1}$	Température du palier °C	Durée du palier
TB2-179	21,12	5	141,5	30 h
TB2-178	22,90	5	182,8	13 h
TB2-175	19,77	5	233,2	5 h

Tableau 17 : Synthèse des essais de cinétique d'oxydation sous 97%N_2 + 3%O_2 sur le lot 11

N°Essai	Masse initiale d'UC mg (± 0,05 mg)	Chauffe °C.min $^{-1}$	Température du palier °C	Durée du palier
TB2-183	44,27	5	183,0	13 h

Tableau 18 : Essai de cinétique d'oxydation sous air sec sur le lot 12

N°Essai	Masse initiale d'UC mg (± 0,05 mg)	Chauffe °C.min $^{-1}$	Température du palier °C	Durée du palier
TB2-225	59,05	5	121,8	20 h
TB2-222	24,23	5	204,0	20 h
TB2-219	15,20	5	234,6	5 h

Tableau 19 : Synthèse des essais de cinétique d'oxydation sous air synthétique sur le lot G

4. Evolution de la masse au cours du temps

4.1. Rappels sur les prises de masses relatives théoriques

L'étude cinétique est basée sur la prise de masse des échantillons. Dans ce cas, il peut être utile de comparer les prises de masses relatives expérimentales aux valeurs théoriques calculées à partir des produits de réaction connus (UO_2, U_3O_7, U_3O_8, C et CO_2). Ces valeurs ont déjà été présentées précédemment (Chapitre 3, §2.2.4).

L'étude faite au chapitre précédent (Chapitre 3, §2.2.4) en configuration ATD/ATG couplée au spectromètre de masse a montré que le carbone s'oxyde pour former du CO_2 en grande quantité au-dessus de 250°C. Tous les essais présentés pour cette étude cinétique ont été menés à des températures variant entre 100°C et 230 °C. En toute logique, si les hypothèses réactionnelles proposées dans le chapitre précédent s'avèrent justes, le carbone devrait rester piégé dans les oxydes. Ceci se manifesterait par des prises de masses relatives expérimentales au moins supérieures à 12,27% si l'essai est maintenu suffisamment longtemps. Cette observation est directement présentée dans le paragraphe qui suit (§4.2).

4.2. Description de la prise de masse expérimentale

L'oxydation de la poudre d'UC s'accompagne d'une augmentation de sa masse au cours du temps. La prise de masse relative des échantillons permet de suivre l'évolution de l'avancement moyen de la réaction.

La Figure 85 représente l'évolution de la prise de masse relative de l'essai TB2-167 porté à environ 230℃ durant 40h.

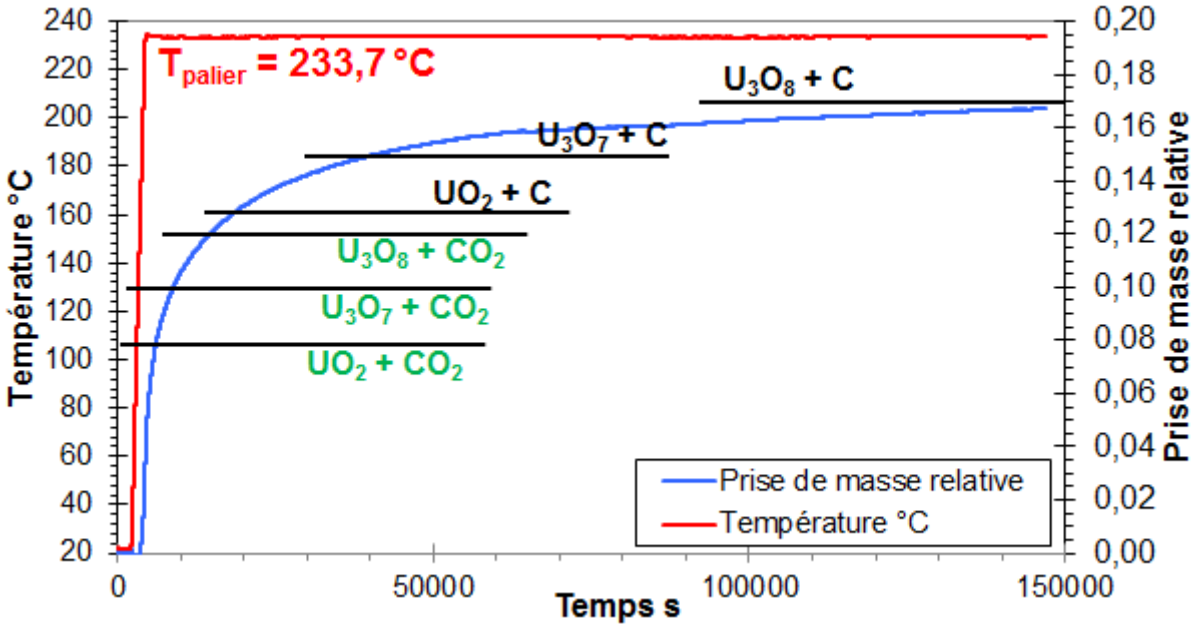


Figure 85 : Essai TB2-167. Evolution de la prise de masse relative et de la température en fonction du temps (la cassure correspond au début de la formation d'U_3O_8)

La prise de masse est régulière. Un changement de régime est discernable autour de 15,8% de prise de masse relative (noté « Cassure » sur la Figure 85). Ceci a été mis en évidence par Rousseau et al. [06ROU] et Dehaudt [00DEH] et correspond en fait à la transition entre la fin de l'oxydation de l'UO_2 en U_4O_9 / U_3O_7 et le début de la formation de l'U_3O_8. En effet, la prise de masse relative de 15,8% au moment du changement de régime présage que la transformation en U_3O_8 a même déjà débuté.

Après 40h à 234℃, elle atteint 16,7% valeur qui dépasse toutes les masses théoriques attendues pour la conversion totale de l'UC sauf celle en U_3O_8 + C. A la fin de l'essai, la vitesse de prise de masse est faible mais n'est toujours pas nulle ce qui témoigne du fait que la réaction n'est pas totalement terminée. Cet essai a été maintenu suffisamment longtemps à 234℃ pour trancher parmi les différents scénarios proposés précédemment (§4.1).

A basse température (inférieure à 250℃), le scénario de l'oxydation des poudres d'UC semble se décomposer en trois réactions :

- L'UC s'oxyde tout d'abord en UO_2 + C.
- L'UO_2 formé s'oxyde en parallèle pour former U_4O_9/U_3O_7.
- Pour finir, U_4O_9 et U_3O_7 s'oxydent à leur tour en U_3O_8. Cette réaction est plus lente que les deux précédentes. Ceci explique le changement de régime observé sur la Figure 85.

4.3. Influence du lot de poudre d'UC

Les essais isothermes font intervenir plusieurs lots de poudre d'UC ce qui permet de tester l'influence du lot sur le déroulement de l'oxydation. Ceci est représenté sur la Figure 86 pour les lots 11 et 12 portés à une température d'environ 180℃.

Il en ressort que le lot utilisé n'a que peu d'influence sur le déroulement global de l'essai d'oxydation.

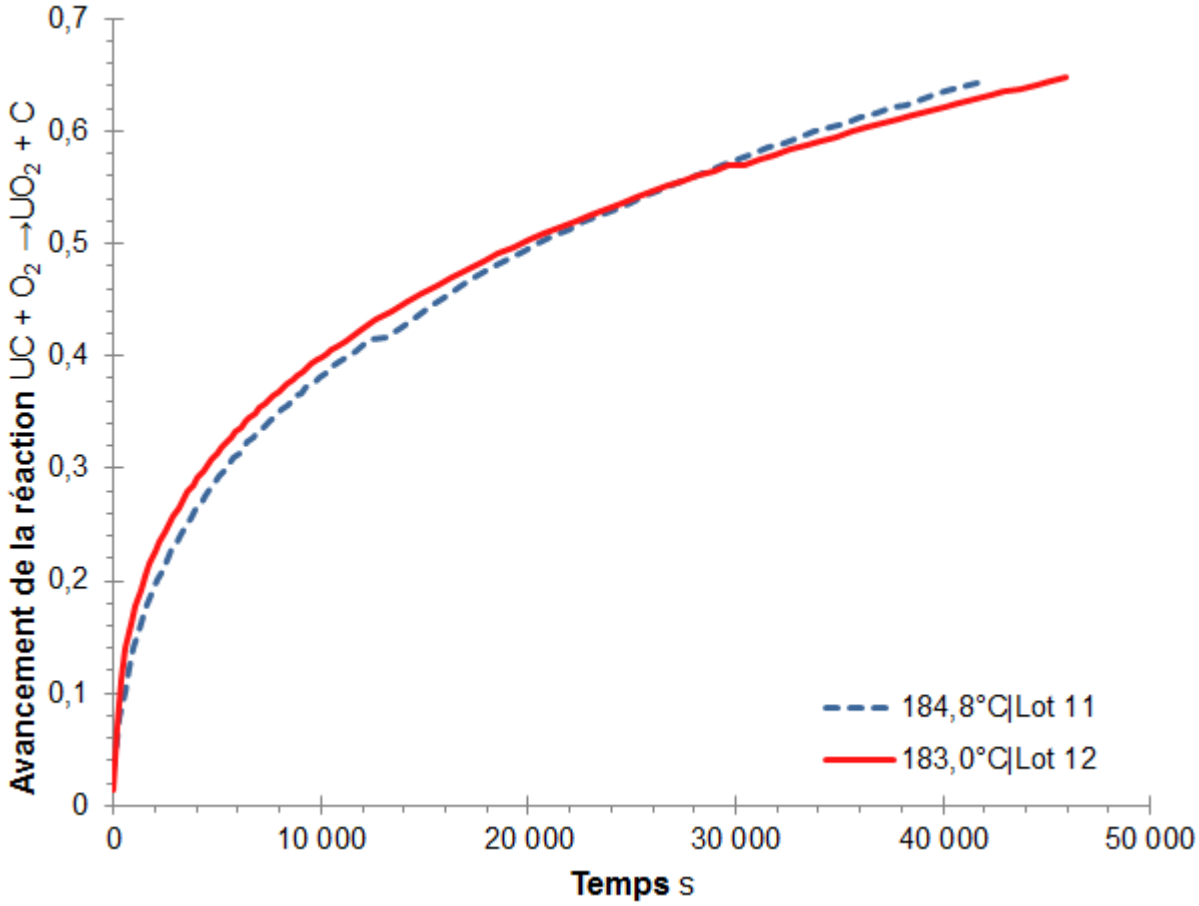


Figure 86 : Influence du lot sur l'oxydation de l'UC pour une isotherme proche de 180℃ dans une atmosphère d'air

4.4. Influence de la température et de la pression partielle d'O_2

Le lot 11 regroupe à lui seul douze essais dont neuf sur de longues durées. Parmi eux, six ont été menés dans une atmosphère d'air et trois dans une atmosphère synthétique 97%N_2 + 3%O_2 le tout à pression atmosphérique. Dans les deux atmosphères utilisées, l'effet de la température a été étudié. Les résultats sont rassemblés dans le graphique de la Figure 87.

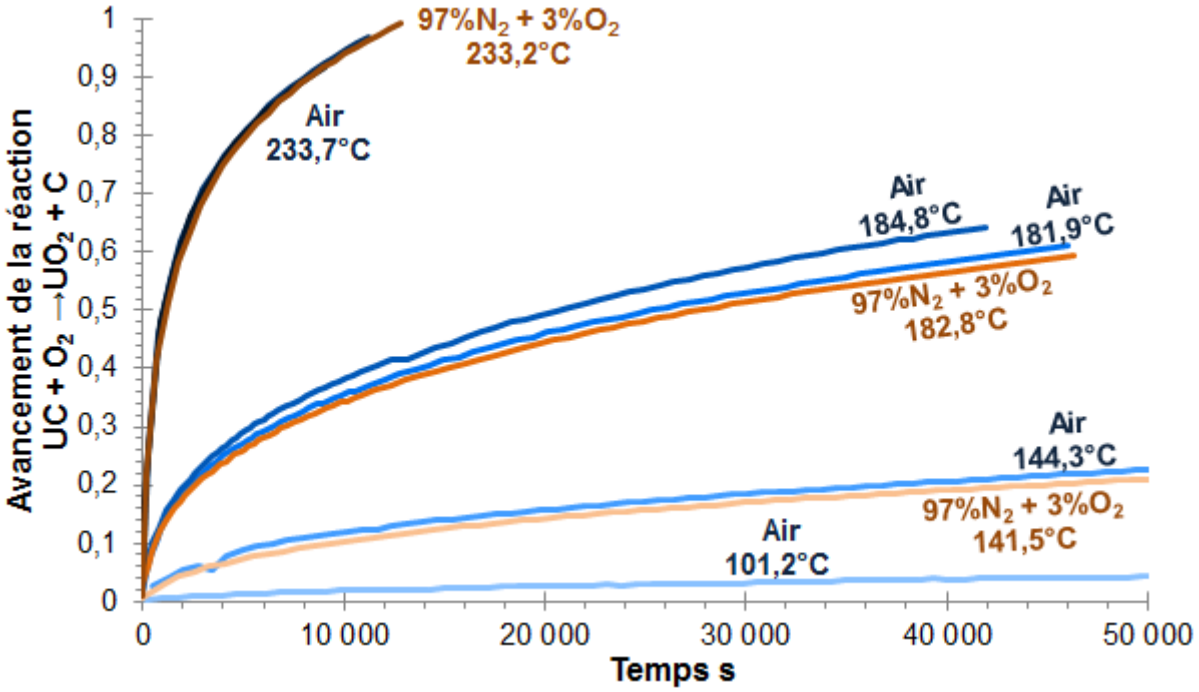


Figure 87 : Influence de la température et de la teneur en O_2 sur le taux d'avancement de l'oxydation de la poudre d'UC issue du lot 11

Le lot G a également fait l'objet d'une étude de sensibilité à la température dans une atmosphère d'air synthétique à la pression atmosphérique. Les résultats sont rassemblés dans le graphique de la Figure 88.

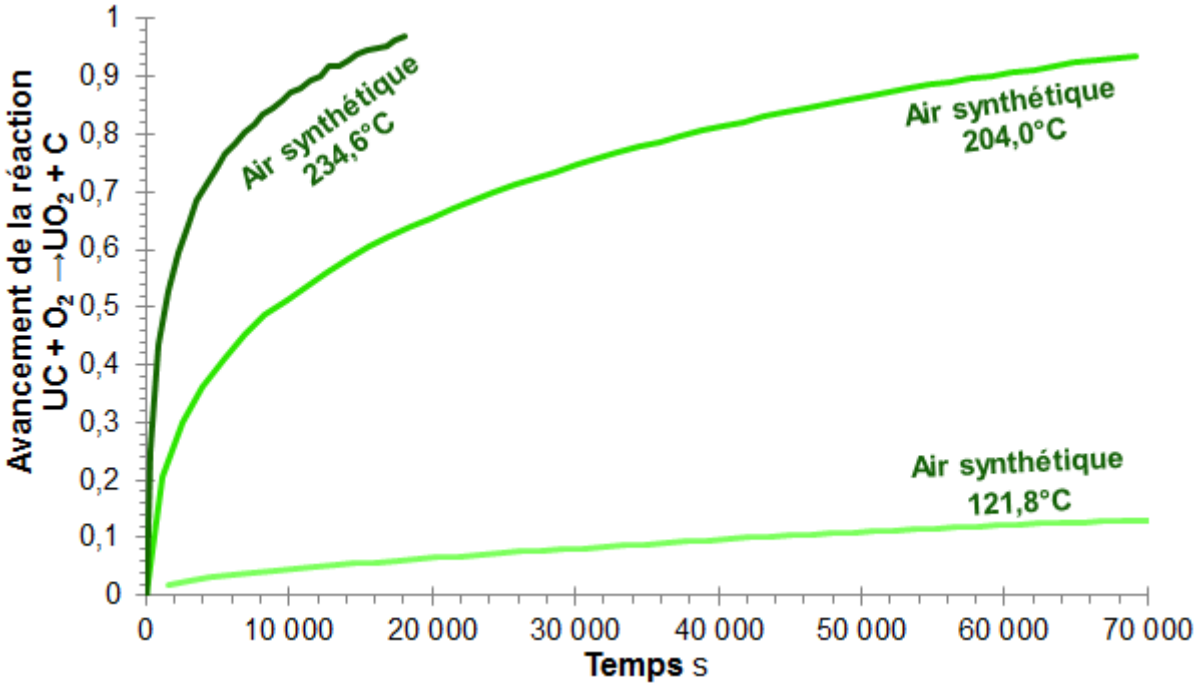


Figure 88 : Influence de la température sur le taux d'avancement de l'oxydation de la poudre d'UC issue du lot G dans une atmosphère d'air synthétique

Ces deux études montrent que la température joue un rôle très important sur la vitesse d'oxydation quels que soient l'atmosphère et le lot utilisés. Une température plus élevée accélère la réaction d'oxydation.

Par contre, que ce soit dans l'air ou bien dans le mélange 97%N_2 + 3%O_2, il n'apparaît pas de différences significatives sur le déroulement de l'oxydation aux différentes températures. En effet, sur la Figure 87, les trois essais menés sous 97%N_2 + 3%O_2 respectivement à 141,5°C, 182,8°C et 233,2°C affichent un avancement en fonction du temps tout à fait comparable aux essais réalisés sous air sec aux mêmes températures. Les pressions partielles d'oxygène supérieures à 3 kPa n'influencent pas la cinétique d'oxydation de l'UC. Ceci signifie que la pression partielle d'oxygène qui caractérise l'équilibre thermodynamique des corps probablement présents (UC, UO_2, U_4O_9/U_3O_7 et U_3O_8) est inférieure à 3 kPa.

Dans le chapitre suivant (Chapitre 5), le calcul montrera qu'à ces températures-là, la pression partielle d'oxygène en équilibre avec UO_2 n'excède pas 10^{-32} kPa. Durant l'étape initiale de l'oxydation de l'UC, c'est UO_2 qui est formé. Cela expliquerait pourquoi la pression partielle d'oxygène ne semble jouer aucun rôle entre 3 kPa et 21 kPa.

5. Analyses DRX

Les phases formées au cours des essais ont été déterminées par diffraction des rayons X. De la poudre de Ta est ajoutée pour servir d'étalon interne.

Le Tableau 20 et le Tableau 21 présentent les résultats obtenus. Une analyse fine par la méthode Rietveld a été réalisée, notamment pour déterminer précisément l'évolution du paramètre de maille d'UC en fonction de la température et de la durée du traitement thermique.

Il n'y a pas de différences significatives sur les phases identifiées par DRX entre les essais réalisés sous air ou sous 97%N_2 + 3%O_2.

Les pics de diffraction de l'UO_2 montrent un fort élargissement (Figure 89). Cela semble indiquer qu'UO_2 se forme en constituant de petits domaines de diffraction cohérente : les grains d'UO_2 sont très petits. Si U_3O_7 ou U_4O_9 se forment, il n'est pas simple de les mettre directement en évidence par la DRX compte tenu de l'élargissement des raies d'UO_2.

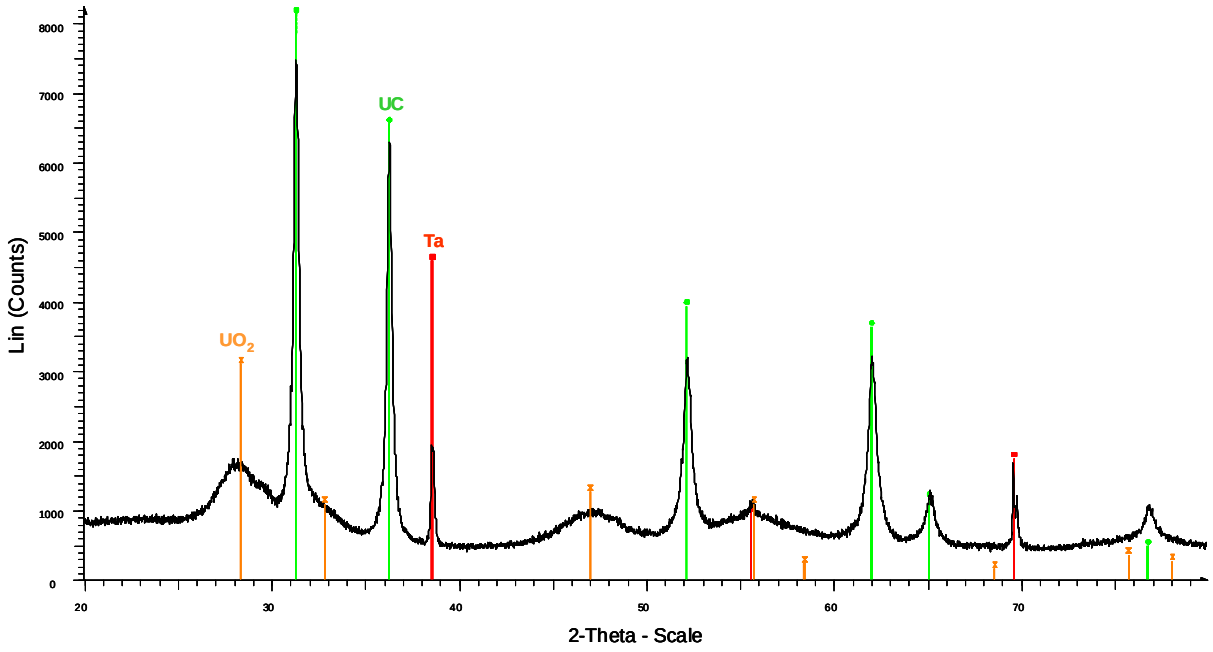


Figure 89 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'essai de 5 min à 230°C sous air

N° Essai	Température du palier ℃	Durée du palier	$\Delta m/m_{UC}$ *	Phases attendues	Analyses DRX
TB2-169	101,2	90 h	0,9%	UC + UO_2 + C	**UC** + UC_2 + UO_2
TB2-173	140	5 min	0,2 %	UC + UO_2 + C	**UC** + UC_2
TB2-161	144,3	30 h	4,3%	UC + UO_2 + C	**UC** + UO_2 + UC_2
TB2-172	180	5 min	0,9%	UC + UO_2 + C	**UC** + UC_2
TB2-160	184,8	13 h	8,6%	UC + UO_2 + C	**UC** + UO_2
TB2-174	230	5 min	4,2%	UC + UO_2 + C	**UC** + UO_2
TB2-171	232,9	5 h	13,4%	UO_2 + U_3O_7 + C	**UC + UO_2**
TB2-167	233,7	40 h	16,7 %	U_3O_7 + U_3O_8 + C	**UO_2** + UC

Tableau 20 : Analyse par diffraction des rayons X des poudres issues des essais avec le lot 11 sous air sec

N°Essai	Température du palier ℃	Durée du palier	$\Delta m/m_{UC}$ *	Phases attendues	Analyses DRX
TB2-178	141,5	30 h	3,6%	UC + UO_2 + C	**UC** + UO_2
TB2-178	182,8	13 h	7,7%	UC + UO_2 + C	**UC** + UO_2
TB2-175	233,2	5 h	13,6%	UO_2 + U_3O_7+ C	**UC + UO_2**

Tableau 21 : Analyse par diffraction des rayons X des poudres issues des essais avec le lot 11 sous 97%N_2 + 3%O_2

Les phases identifiées par les analyses DRX correspondent assez bien à celles attendues à partir de la prise de masse. Toutefois, ni l'U_3O_8 ni le carbone ne sont identifiés par l'analyse en DRX. S'ils sont présents, la taille des domaines cohérents doit être très petite. Cela sera mis en évidence plus loin dans ce chapitre pour le carbone (§7).

Pour les essais de 5 h à 230℃, les analyses DRX mo ntrent qu'il reste un peu d'UC mais elles ne permettent pas de mettre en évidence U_3O_7. D'après Dehaudt [00DEH], pour des températures inférieures à 200℃, la phase détectée pour l'oxydation de l'UO_2 possèderait la même structure cristallographique pour des rapports O/U allant de 2,16 à 2,25 et aucun dédoublement de pics de diffraction n'est décelable pour un rapport O/U=2,29. Il semblerait d'après lui que la structure cubique d'UO_{2+x} soit conservée. Ceci expliquerait l'élargissement des pics de diffraction de l'UO_2.

* Erreur sur la prise de masse relative : ± 0.2% (Valeur majorée)

* Erreur sur la prise de masse relative : ± 0.2% (Valeur majorée)

5.1. Résultats de l'affinement Rietveld du paramètre de maille du carbure d'uranium

La phase UC peut former un oxycarbure de formule $UC_{1-x}O_x$ avec x pouvant atteindre 0,37. Le paramètre de maille de l'oxycarbure $UC_{1-x}O_x$, en équilibre avec les carbures UC_2 et U_2C_3 puis en équilibre avec UO_2, évolue avec la quantité d'oxygène [09GUY]. A partir de la détermination précise du paramètre de maille de l'oxycarbure $UC_{1-x}O_x$, il sera possible d'estimer quelle est la quantité maximale d'oxygène contenu dans l'oxycarbure.

La détermination précise du paramètre de maille est obtenue par la méthode Rietveld. Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme expérimental.

L'affinement par la méthode Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X a été réalisé au CEA par Emmanuelle Brackx.

La poudre d'UC a été mélangée à un étalon interne de référence en tantale puis liée avec de la graisse silicone pour éviter toute dissémination de la poudre. Cette préparation a été ensuite disposée sur un support plat puis placée dans le diffractomètre.

Les analyses ont été réalisées suivant un balayage angulaire de 20° à 80°, un pas de 0,015° et un temps d'acquisition de 20 secondes par pas.

L'affinement Rietveld des diagrammes de poudres est réalisé à l'aide du code TOPAS V3 et uniquement sur les paramètres de maille de la structure UC (F*m*-3*m*). Les structures d'UO_2 (F*m*-3*m*) et du Ta (I*m*-3*m*), présentées dans les tableaux suivants (Tableau 22 et Tableau 23), sont fixes.

Phase	Structure	Groupe d'espace	Site	Np	X	Y	Z	Atome	Occupation
UC	Cubique	(Fm 3m)	U	4a	0	0	0	U+4	1
			C	4b	0,5	0,5	0,5	C	1
Ta	Cubique	(Im 3m)	Ta	2	0	0	0	Ta	1
UO_2	Cubique	(Fm 3m)	U	4a	0	0	0	U+4	1
			O	8c	0,25	0,25	0,25	O-2	1

Tableau 22 : Données structurales introduites dans le modèle.

			Paramètre de maille					
Phase	**Structure**	**Groupe d'espace**	**a** (Å)	**b** (Å)	**c** (Å)	**α** (°)	**β** (°)	**γ** (°)
UC	Cubique	(Fm 3m)	4,9604437	4,9604437	4,9604437	90	90	90
Ta	Cubique	(Im 3m)	3,3058	3,3058	3,3058	90	90	90
UO_2	Cubique	(Fm 3m)	5,47	5,47	5,47	90	90	90

Tableau 23 : Paramètres de mailles initiaux introduits dans le modèle

5.1.1. Poudre d'UC broyée sous argon et maintenue à l'abri de l'air

L'affinement concerne tout d'abord le diagramme de diffraction de la poudre obtenue par broyage à la main d'une bille d'UC dans un mortier en agate et sous argon de grande pureté (p_{O_2} < 10 ppm et p_{H_2O} < 10 ppm). A l'intérieur de la boite à gants, la poudre a été placée dans un dispositif spécial qui la maintient à l'abri de l'air, pendant le transport et l'analyse DRX.

Les paramètres de maille affinés sont donnés dans le Tableau 24.

UC			Ta		UO_2		R_{WP} (%)
a (Å)	**±3σ** (Å)	R_{Bragg} (%)	**a** (Å)	R_{Bragg} (%)	**a** (Å)	R_{Bragg} (%)	
4,9619	0,0001	6,6	3,3058	2,3	5,47	0,5	8

Tableau 24 : Affinement du diagramme de la poudre broyée à sec pour le paramètre de maille d'UC, en fixant les paramètres de maille du Ta et de l'UO_2.

Les billes d'UC élaborées par fusion à l'arc contiennent 2,1 % at. d'oxygène (Chapitre 2, §5.1, Tableau 8). Le paramètre de maille de $UC_{0,96}O_{0,04}$ en équilibre avec UC_2, obtenu au cours de cette étude par affinement Rietveld des spectres DRX, est de 4,962Å, en très bon accord avec les valeurs compilées par [09GUY].

5.1.2. Poudres d'UC broyées sous dodécane puis étuvées sous air

Les affinements ont été réalisés sur les diagrammes obtenus sur deux anciens lots (lots 6 et C) et un lot spécifique à cette étude (lot 11) broyés dans le vibro-broyeur et mélangés à du dodécane et Beycostat, puis étuvés à 50°C sous air pendant 24h. Les résultats sont donnés dans le Tableau 25.

Lot	UC			Ta		UO_2		R_{WP} (%)
	a (Å)	**±3σ** (Å)	R_{Bragg} (%)	**a** (Å)	R_{Bragg} (%)	**a** (Å)	R_{Bragg} (%)	
6	4,9648	0,0002	5,1	3,3058	2,8	5,47	0,6	7,7
C	4,9648	0,0002	5,1	3,3058	10,5	5,47	0,7	8,5
11	4,9645	0,0002	4,6	3,3058	4,5	5,47	0,2	6,3

Tableau 25 : Affinement des diagrammes des poudres broyées dans du dodécane puis étuvées 24 h à 50°C sous air

Le paramètre de maille de la poudre d'UC en équilibre avec UC_2, étuvée 24 h sous air à 50°C, est de 4,965Å. Cette valeur est reproductible et ne dépend pas du lot de poudre. Elle est supérieure aux mesures compilées par [09GUY]. Cet écart pourrait résulter d'une mise en tension du carbure d'uranium par la présence d'oxyde à sa surface. En effet, le volume molaire d'UO_2 est de 24,6 cm^3/mol alors que celui d'UC est de 18,3 cm^3/mol. La couche d'UO_2 formée sera donc en compression et le noyau d'UC en tension.

5.1.3. Poudre d'UC broyée, étuvée sous air puis chauffée

Les traitements thermiques, sous air et sous un mélange 97%N_2 + 3%O_2, ont été réalisés avec le lot de poudre d'UC 11.

Les paramètres de maille des phases UO_2 et Ta sont fixés et seuls les paramètres de maille de la phase UC sont affinés. Les affinements Rietveld obtenus sur les différents diagrammes de diffraction sont donnés dans le Tableau 26 pour les essais sous air et dans le Tableau 27 pour les essais réalisés sous 97%N_2 + 3%O_2. Un exemple de diagramme affiné est donné Figure 90.

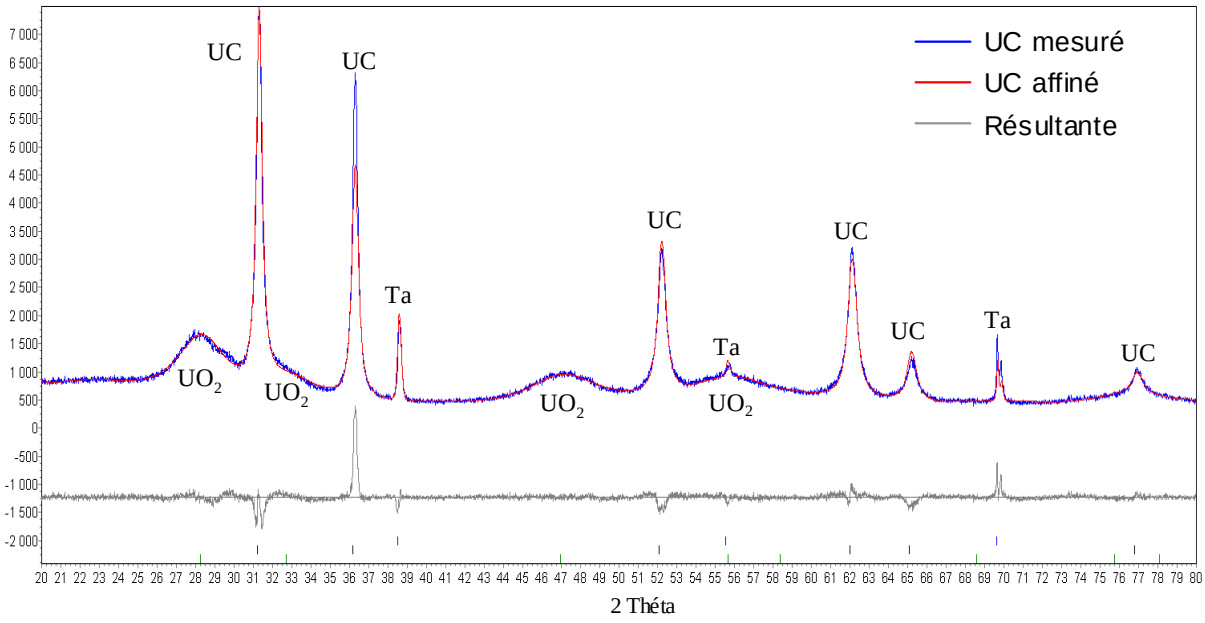


Figure 90 : Affinement Rietveld du diagramme de rayons X de l'essai de 5 min à 230°C sous air

T (°C)	durée	UC			Ta		UO_2		R_{WP} (%)
		a (Å)	±3σ (Å)	R_{Bragg} (%)	a (Å)	R_{Bragg} (%)	a (Å)	R_{Bragg} (%)	
		4,9645	0,0002	5,3	3,3058	2,1	5,47	0,3	6,3
101	90 h	4,9630	0,0002	4,3	3,3058	1,5	5,47	0,4	7,1
140	5 min	4,9638	0,0002	6,0	3,3058	19,5	5,47	0,7	8,0
144	30 h	4,9629	0,0001	4,6	3,3058	7,1	5,47	0,2	5,7
180	5 min	4,9638	0,0002	6,1	3,3058	2,3	5,47	0,4	8,3
185	13 h	4,9612	0,0002	4,5	3,3058	7,7	5,47	0,2	4,8
230	5 min	4,9611	0,0002	5,2	3,3058	8,9	5,47	0,2	6,6
233	5 h	4,9590	0,0003	2,6	3,3058	2,1	5,47	0,2	4,0

Tableau 26 : Paramètre de maille d'UC affiné pour les différents essais sous air

T (°C)	durée	UC			Ta		UO_2		R_{WP} (%)
		a (Å)	±3σ (Å)	R_{Bragg} (%)	a (Å)	R_{Bragg} (%)	a (Å)	R_{Bragg} (%)	
		4,9645	0,0002	5,3	3,3058	2,1	5,47	0,3	6,3
142	30 h	4,9630	0,0001	2,6	3,3058	4,7	5,47	0,4	4,5
183	13 h	4,9624	0,0003	6,8	3,3058	1,9	5,47	0,3	8,0
233	5 h	4,9588	0,0002	2,6	3,3058	0,6	5,47	0,2	3,9

Tableau 27 : Paramètre de maille affiné d'UC pour les différents essais sous 97%N_2 + 3%O_2

Les résultats sont reportés dans la Figure 91 pour les essais réalisés sous air. Les essais de courte durée et de longue durée montrent une diminution du paramètre de maille d'UC avec la température, cette diminution s'accentue avec la durée du traitement.

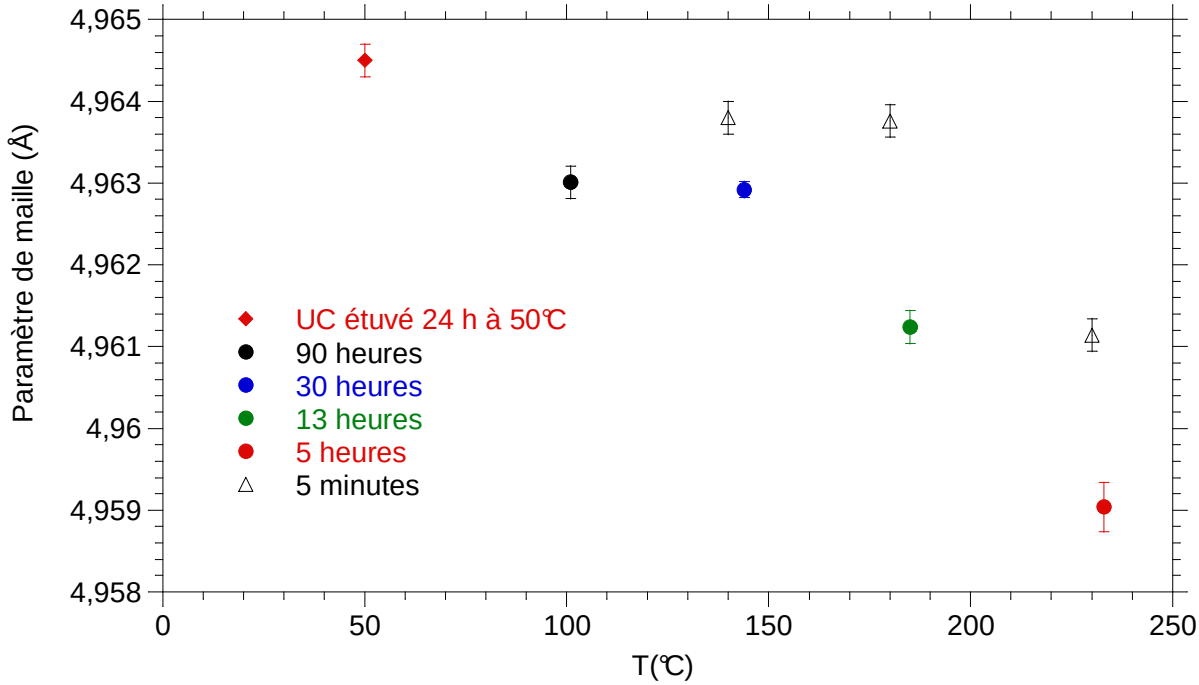


Figure 91 : Evolution du paramètre de maille d'UC en fonction de la température pour les essais de longue et de courte durée sous air, lot UC 11

La Figure 92 montre la comparaison des résultats pour les essais de même durée réalisés sous air et sous 97%N_2 + 3%O_2. Les essais sous 97%N_2 + 3%O_2 et sous air conduisent pour les mêmes conditions d'essais à la même diminution du paramètre de maille d'UC. La différence observée pour les essais de 13 heures à 185°C sous air et 183°C sous 97%N_2 + 3%O_2 pourrait être en partie imputable à la différence de température. Elle est cohérente avec l'avancement de la réaction, observée expérimentalement (Tableau 20 et Tableau 21), qui est plus importante sous air à 185°C qu'à 183°C sous 97%N_2 + 3%O_2.

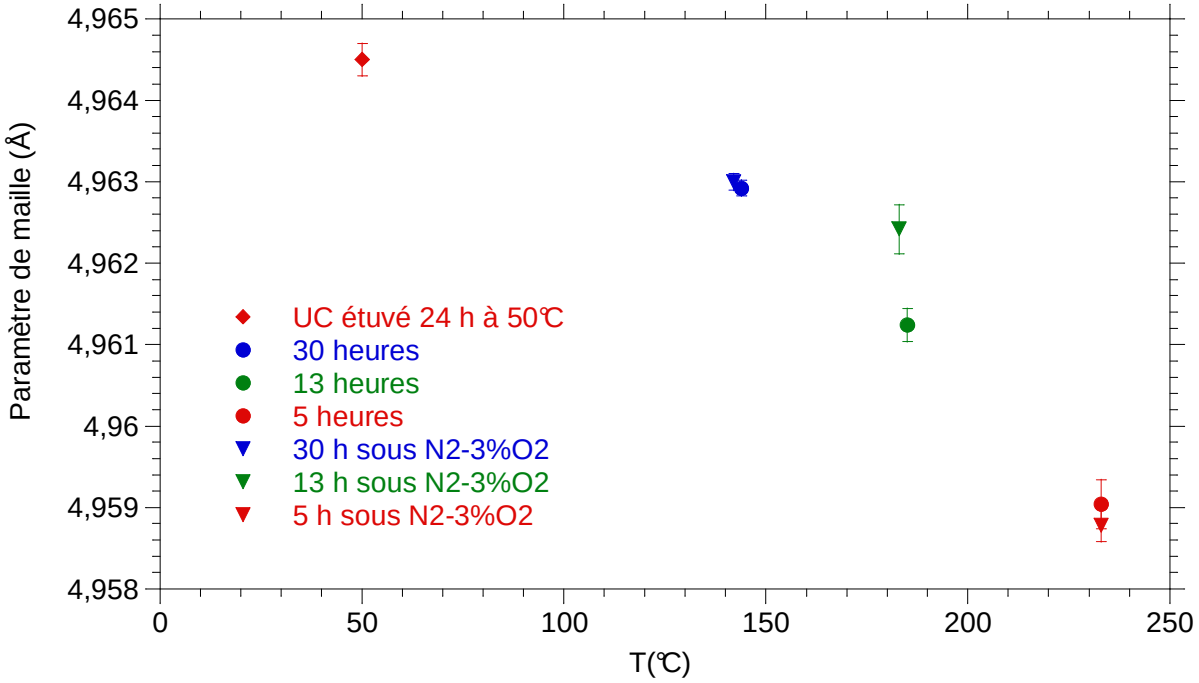


Figure 92 : Evolution du paramètre de maille d'UC en fonction de la température pour les essais de longue durée sous air et sous 97%N_2 + 3%O_2, lot UC 11

5.1.4. Evaluation quantitative de la taille des cristallites d'UO_2

Les différents diagrammes de diffraction montrent que les pics d'UO_2 sont particulièrement larges.

L'affinement Rietveld permet également d'estimer la taille des cristallites d'UO_2. Elle est typiquement inférieure à 20 nm. La taille des cristallites d'UO_2 sera également déterminée dans la suite de ce chapitre (§7) par microscopie en transmission.

5.2. Discussion

Le paramètre de maille de la poudre d'UC, oxydée par des traitements thermiques compris entre 100°C et 230°C sous air ou sous mélange 97%N_2 + 3%O_2, varie entre 4,964 Å et 4,959 Å.

Le paramètre de maille reste supérieur à 4,962 Å pour les essais de courte durée (5 minutes) jusqu'à 180°C et pour les essais de longue durée jusqu'à 140°C. Les observations au MEB environnemental montreront (§6.6) que la couche d'oxyde commence à se fragmenter à partir de 140°C pour les petits grains et à plus haute température pour les grains plus gros. La valeur du paramètre de maille reste donc supérieure à 4,962 Å car les grains n'ont pas ou peu commencé à se fragmenter pour libérer les contraintes mécaniques créées par la croissance de la couche d'oxyde.

En revanche, pour les essais menés à 230°C, les observations au MEB environnemental ont montré que même les plus gros grains se sont fragmentés. La valeur du paramètre de maille diminue fortement car les grains ont pu libérer les contraintes mécaniques créées par la croissance de la couche d'oxyde. Cependant, comme cela a été présenté dans la synthèse bibliographique (Chapitre 1, §2.5.2), la quantité maximale d'oxygène O/(O+C) mise en solution dans la maille d'UC qui correspondrait au plus petit paramètre de maille mesuré de 4,959Å, serait d'environ 12%. Elle est en bon accord avec les valeurs, qui varient peu avec la température, trouvées dans les tables [87GME] pour l'équilibre $UC_{1-x}O_x$+UC_2+UO_2.

D'après l'évolution du paramètre de maille, la quantité d'oxygène que peut dissoudre UC serait donc faible et limitée au maximum à 6 at.%. Par conséquent, elle ne sera pas prise en compte dans la phase de modélisation de l'oxydation des grains d'UC.

6. Evolution de la morphologie des poudres

6.1. Introduction

Au cours de l'oxydation, la poudre change de composition avec la formation des différents oxydes. Il est intéressant de regarder comment la morphologie des grains est modifiée suivant les traitements thermiques auxquels ils ont été soumis.

Tout d'abord, quatre observations morphologiques des poudres issues des essais de cinétique du lot G ont été effectuées au MEB-FEG. Les conditions des trois essais TB2-219, TB2-222 et TB2-225 ont déjà été présentées dans le Tableau 19 et sont brièvement rappelées ici :

- Poudre fraîchement synthétisée étuvée 24 h à 50°C sous air
- Essai TB2-225 : palier de 20 h à 122°C
- Essai TB2-222 : palier de 20 h à 204°C
- Essai TB2-219 : palier de 5 h à 235°C

Enfin, toujours avec de la poudre provenant du lot G, un essai d'oxydation a été mené dans un MEB environnemental ce qui a permis d'observer en temps réel l'évolution de la morphologie de la poudre. Les conditions d'oxydation sont différentes car pour l'observation au MEB, il faut que la pression partielle d'air soit faible (700 Pa d'air). La poudre a été soumise à des paliers de température suivis de chauffes à 5°C.min $^{-1}$.

6.2. Poudre d'UC broyée puis étuvée durant 24 h à 50°C sous air

Les deux clichés MEB de la Figure 93 proviennent de la poudre à l'issue de son étuvage durant 24 h à 50°C sous air.

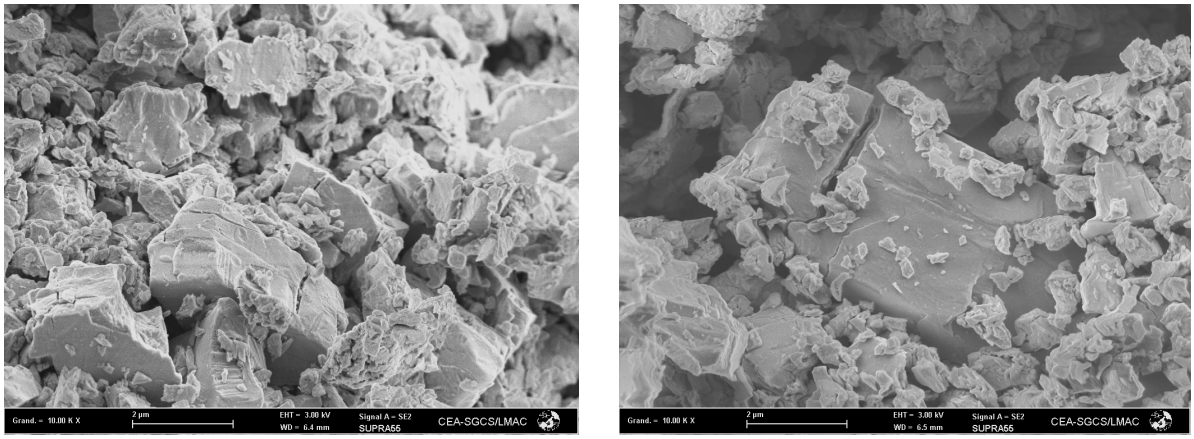


Figure 93 : Morphologie de la poudre d'UC lot G

La poudre est constituée de grains dont la taille varie de quelques microns à une taille inférieure au dixième de microns. Ils ont des formes polyédriques.

6.3. Essai TB2-225 mené durant 20 h à 122℃ sous air

Les deux clichés MEB présentés sur la Figure 94 proviennent de l'essai TB2-225 mené durant 20 h à 122℃ sous air.

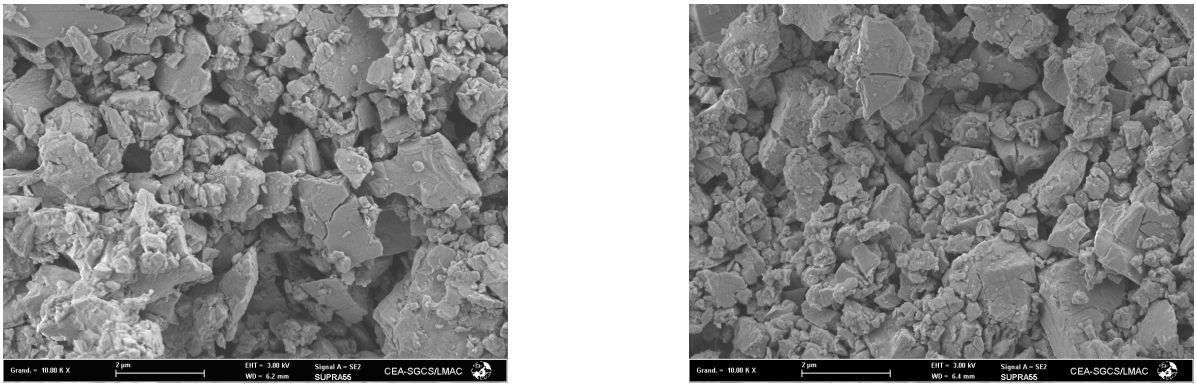


Figure 94 : Morphologie de la poudre d'UC lot G après 20h à 120℃ sous air

D'après l'analyse du thermogramme de cet essai (Figure 88) les phases attendues sont **UC**, **UO_2** et **C**. L'avancement final (13% de la réaction UC + O_2 → UO_2 + C) indique que la réaction débute. A ce titre, il n'y a pas de transformation de la morphologie de la poudre d'UC. Les petits grains comme les gros conservent leur aspect initial (Figure 93).

6.4. Essai TB2-222 mené durant 20 h à 204℃ sous air

Les deux clichés MEB qui suivent (Figure 95) proviennent de l'essai TB2-222 mené durant 20 h à 204℃ sous air.

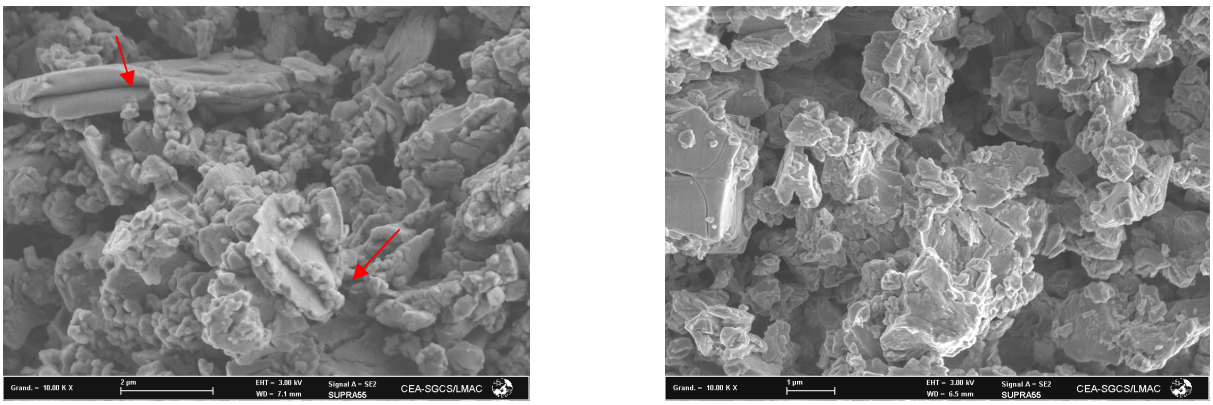


Figure 95 : Morphologie de la poudre d'UC lot G après 20h à 200℃ sous air

D'après l'analyse du thermogramme de cet essai (Figure 88) les phases attendues sont **UC**, **UO_2/U_3O_7** et **C**. L'avancement final (94% de la réaction UC + O_2 → UO_2 + C) indique que la première réaction est quasi-complète. Après ce traitement thermique, la poudre a en partie changé de morphologie. Les petits grains se sont fracturés et il est possible d'observer sur certains gros grains, la rupture de la couche d'oxyde sous forme de croix de malte (flèches rouges sur la Figure 95).

6.5. Essai TB2-219 mené durant 5 h à 235°C sous air

Les deux clichés MEB qui suivent (Figure 96) proviennent de l'essai TB2-219 mené durant 5 h à 235°C sous air.

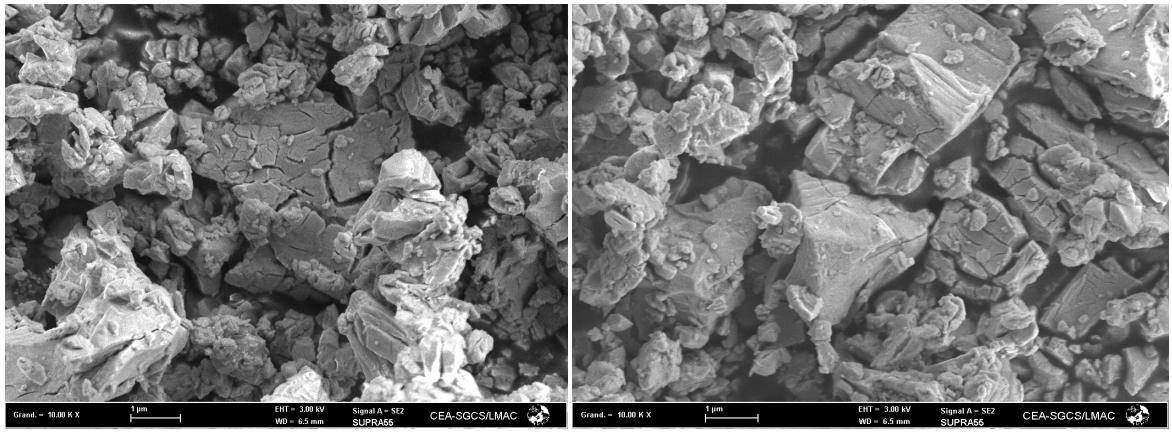


Figure 96 : Morphologie de la poudre d'UC lot G après 5h à 230°C sous air

D'après l'analyse du thermogramme de cet essai (Figure 88) les phases attendues sont **UC**, **UO_2/U_3O_7** et **C**. L'avancement final (97% de la réaction $UC + O_2 \rightarrow UO_2 + C$) indique que la première réaction est elle aussi quasi-complète. Après ce traitement thermique, la poudre a complètement changé de morphologie. Les petits grains comme les gros sont fracturés et fragmentés.

6.6. Essai en MEB environnemental

6.6.1. Présentation

La poudre issue du lot G a été chauffée dans un MEB environnemental jusqu'à 1000°C. L'essai est réalisé à l'***ICSM***[2] en collaboration avec Olivier Dugne et Renaud Podor.

Les phases de chauffage de la poudre sont effectuées à 5°C.min $^{-1}$ et sont suivies de paliers d'environ 10 minutes, temps nécessaire pour réaliser les photos de la poudre. Il est donc délicat de proposer un taux d'avancement pour chacune des photos qui seront présentées. La pression totale lors de ces phases est maintenue à 700 Pa d'air (147 Pa d'oxygène).

6.6.2. Résultats en image

Pour obtenir des images, il faut temporairement abaisser la pression totale d'air entre 200 Pa et 300 Pa (entre 42 Pa et 63 Pa d'oxygène). Les images ont été prises essentiellement à des grandissements de 1000x, 5000x et 10000x et représentent les mêmes zones de l'échantillon à différentes températures. Un agrégat de poudre a été choisi afin d'enregistrer simultanément l'évolution de plusieurs grains d'UC.

L'ensemble des images sont regroupées sur les figures qui suivent (Figure 97 à Figure 101).

[2] Institut de Chimie Séparative de Marcoule

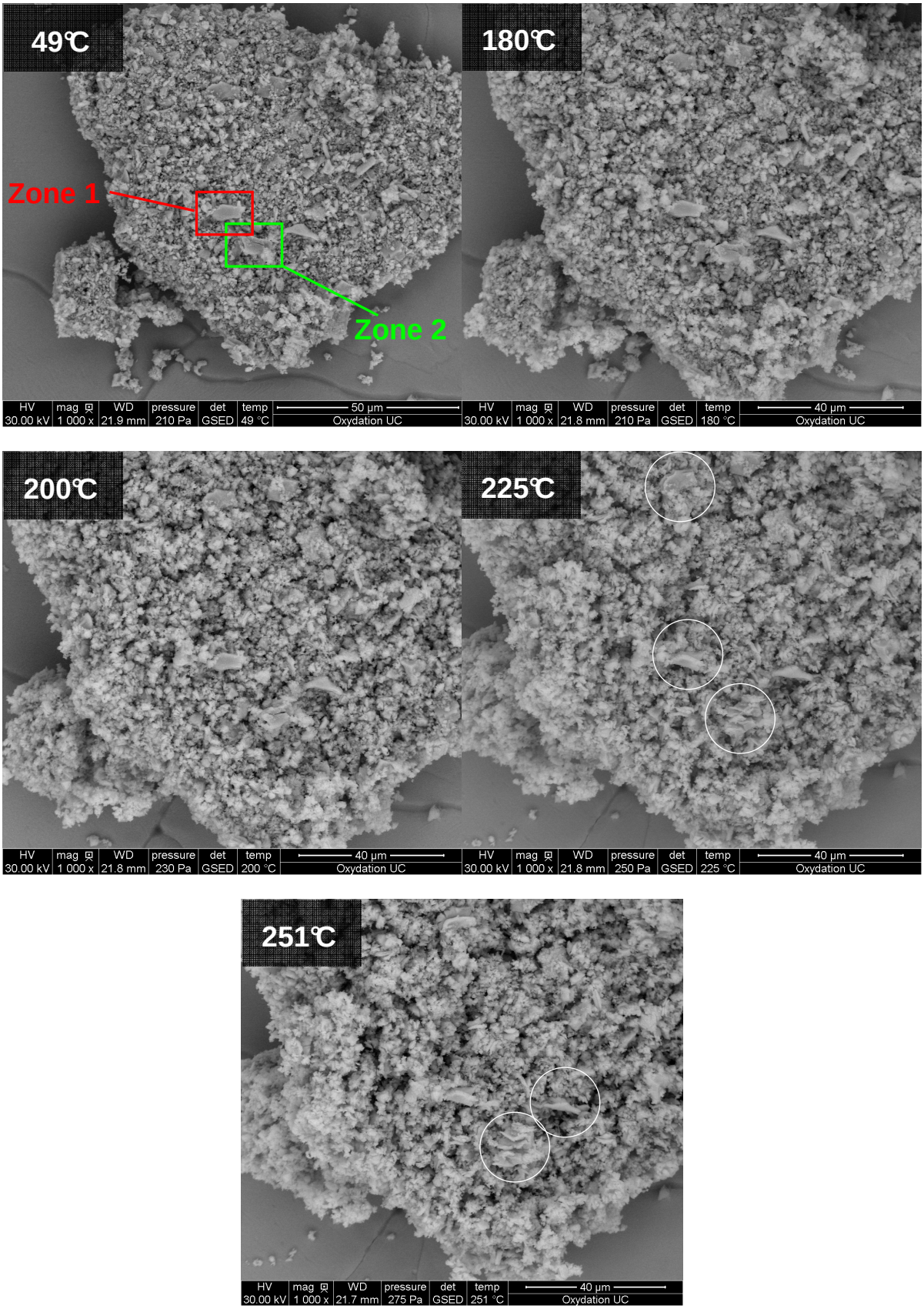


Figure 97 : Observation de l'évolution de l'amas de grains d'UC au cours de l'essai en MEB environnemental - Grossissement 1000x

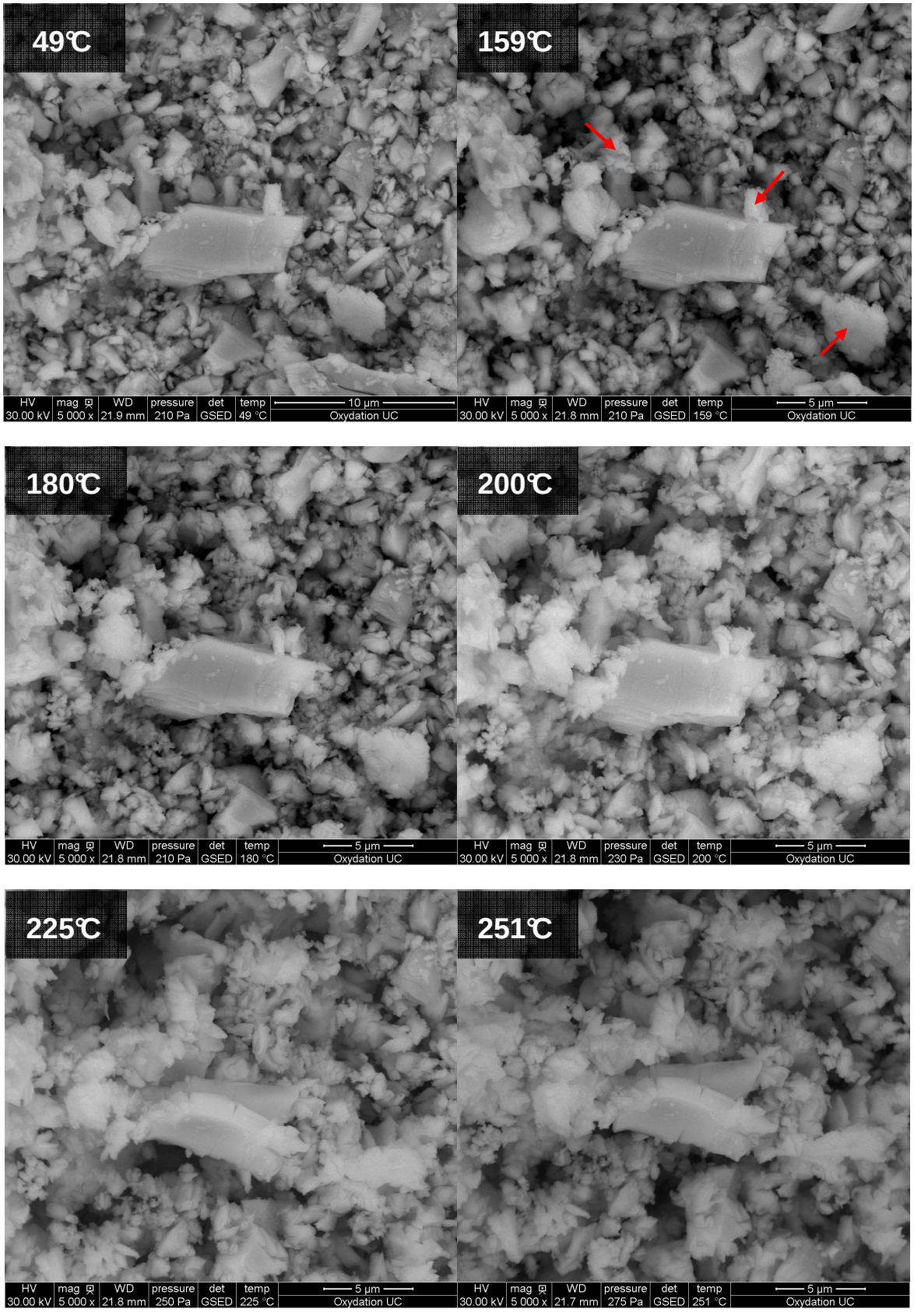


Figure 98 : Observation de l'évolution de la morphologie des grains d'UC au cours de l'essai en MEB environnemental - Grossissement 5000x de la zone 1

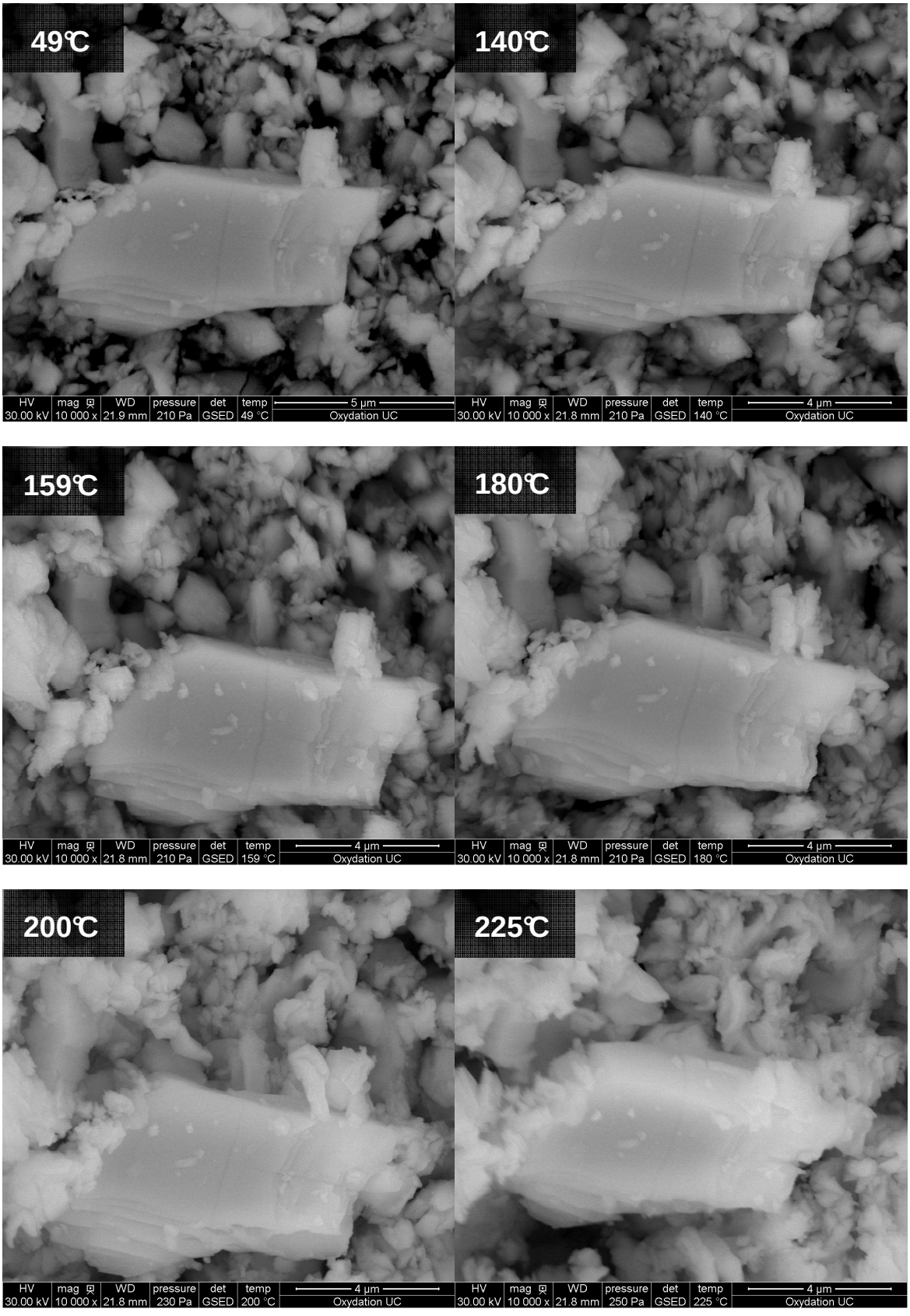


Figure 99 : Observation de l'évolution de la morphologie des grains d'UC au cours de l'essai en MEB environnemental - Grossissement 10000x zone 1

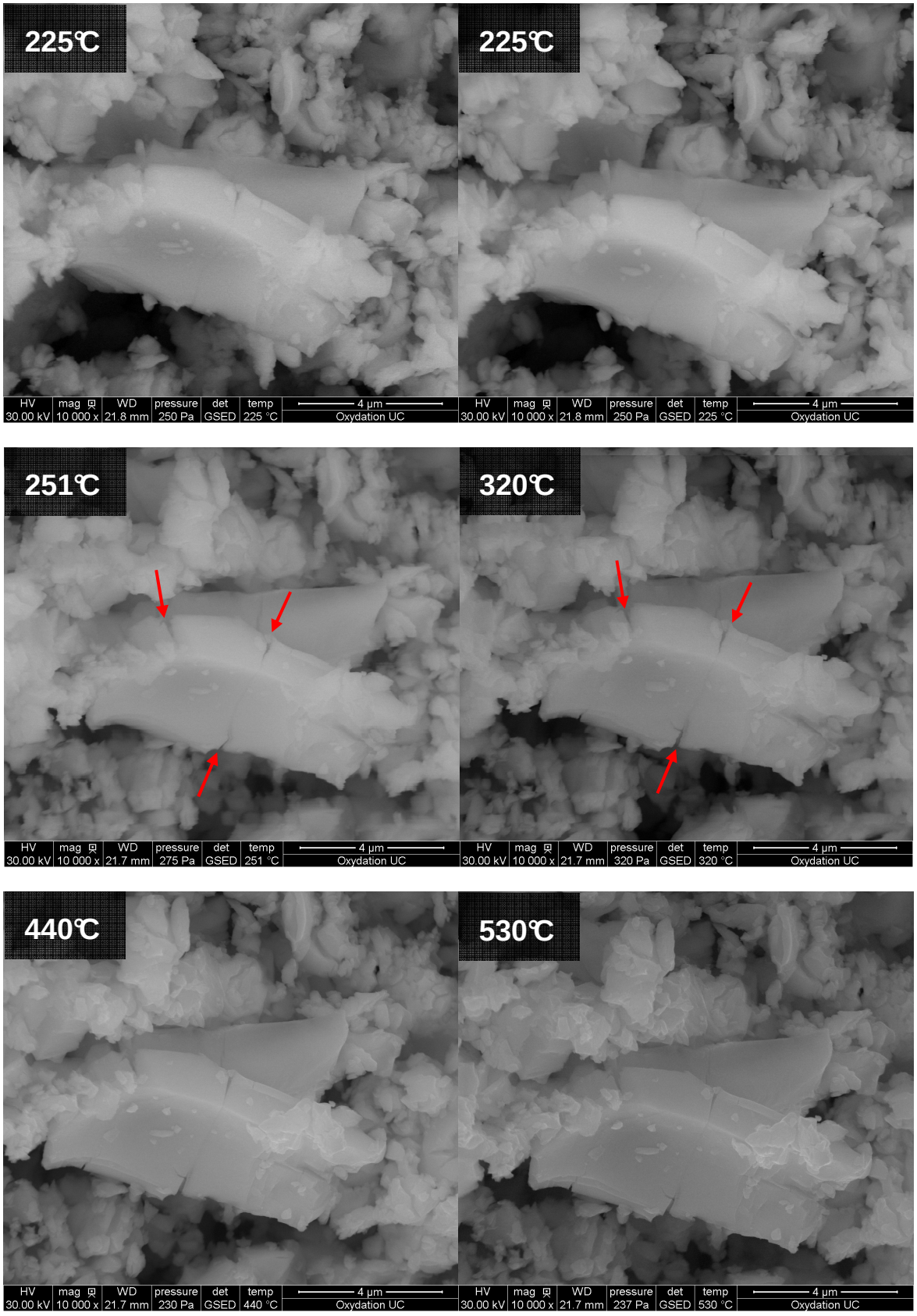


Figure 100 : Observation de l'évolution de la morphologie des grains d'UC au cours de l'essai en MEB environnemental - Grossissement 10000x zone 1

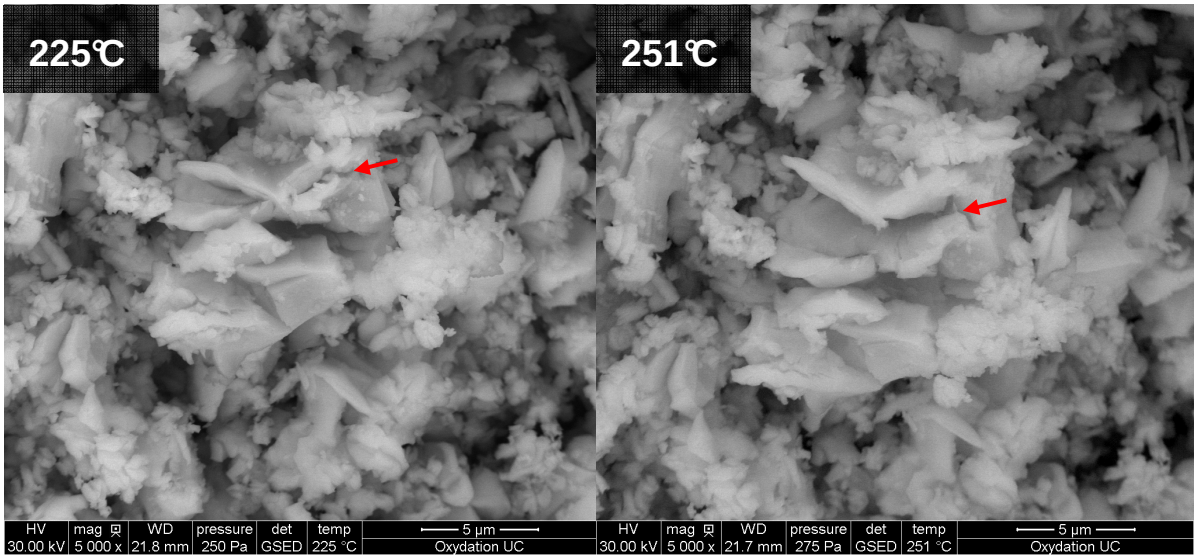


Figure 101 : Observation de l'évolution de la morphologie des grains d'UC au cours de l'essai en MEB environnemental - Grossissement 5000x de la zone 2

6.6.3. Analyse des photos prises au MEB environnemental

La première série d'images (Figure 97) représente l'évolution entre 49℃ et 225℃ de l'apparence générale de l'amas de grains. A partir de 180℃ l'apparence commence à changer et cela se manifeste par un gonflement de la poudre. Les grains de petite taille commencent à se transformer et à foisonner. Le foisonnement devient plus visible à 200℃. Dès 225℃, les gros grains commencent à se fracturer (cercles blancs) et à 251℃, les derniers gros grains ont fini de se fracturer. De 251℃ à 500℃, il n'y a plus de transformations observables.

La deuxième série d'images (Figure 98) représente un agrandissement (5000x) de la zone intitulée « Zone 1 » sur la première photo de la Figure 97. C'est en fait un gros grain qui est suivi de manière précise entre 49℃ et 251℃. A cette échelle, les petits grains situés autour du gros grain central commencent à se fracturer (flèches rouges) et à foisonner dès 159℃. La fracturation des grains et le foisonnement continuent avec l'augmentation de la température. Ce n'est qu'à 225℃ que le gros grain change radicalement de morphologie : il se fracture en deux selon un plan perpendiculaire à l'axe optique.

La troisième série d'images (Figure 99) représente un agrandissement (10000x) du gros grain présent au centre de la « Zone 1 ». Les prises de vues sont faites sur la gamme de température allant de 49℃ à 530℃. A cette échelle, les plus petits grains situés autour du gros semblent commencer à grossir dès 140℃ (Le zoom précédent avait montré que leur apparence changeait seulement à partir de 159℃). La fracturation déjà mentionnée du gros grain a lieu essentiellement au cours du maintien à 225℃ comme en témoignent les trois prises de vues faites à cette température. A partir de 251℃ jusqu'à 320℃, un deuxième réseau de fissures se développe sur le contour de ce grain (flèches rouges). Au-delà de 320℃ et jusqu'à 500℃ il n'y a plus de transformations observables du grain.

Enfin, les deux dernières images (Figure 101) représentent un agrandissement (5000x) de la zone intitulée « Zone 2 » sur la première photo de la Figure 97 pour deux températures (225℃ et 251℃). Le gros grain visible au centre de ces photos se fracture en deux morceaux selon un plan parallèle à l'axe optique. La fissuration débute à 225℃ et finit de s'ouvrir à 251℃.

6.7. Conclusions sur l'étude morphologique des poudres

Les observations au MEB, que ce soit des échantillons oxydés en thermobalance ou de l'échantillon oxydé en MEB environnemental ont révélé que les petits grains commencent leur transformation morphologique plus tôt que les gros grains soit autour de 140°C. Cette transformation se caractérise par un foisonnement des grains. Les gros grains subissent également des contraintes et finissent par se fracturer à leur tour pour une température avoisinant 225°C. Lorsque les gros grains ont terminé leur transformation, la poudre ne change plus d'aspect jusqu'à 500°C. La fracturation des grains est due à la prise de volume molaire de l'oxyde formé par rapport à l'UC lors de l'oxydation. En effet, le rapport entre le volume molaire d'UC et celui d'UO_2 met en relief une prise de volume de 34%. La couche d'UO_2 initialement formée est compacte. Son épaississement engendre progressivement des contraintes. Lorsqu'elles dépassent la contrainte de rupture de l'oxyde, la couche se fissure. L'observation au MEB a montré que ces fissurations touchent d'abord les plus petits grains. Pour conforter cette hypothèse, il faudrait réaliser un calcul de contraintes sur une coquille sphérique soumise à une forte pression interne et montrer que pour les petits rayons, la rupture se produit effectivement plus tôt car ils s'oxydent plus rapidement.

Les pressions partielles d'oxygène employées dans les deux cas étudiés sont très différentes (21.10^3 Pa pour les essais en thermobalance et 147 Pa pour l'essai en MEB environnemental avec une baisse à 42 Pa durant les prises de vues). Pourtant leur comportement est très similaire : la fracture des gros grains ne survient qu'après celle des petits grains. Cela conduit pour la deuxième fois depuis le début de l'analyse des résultats cinétiques (§4.4) à la même conclusion : la pression partielle d'oxygène, même basse, n'influence pas la manière dont s'oxyde la poudre d'UC. Ceci signifie cette fois-ci que la pression partielle d'oxygène qui caractérise l'équilibre thermodynamique des corps probablement présents (UC, UO_2 et U_4O_9/U_3O_7) est inférieure à 42 kPa.

7. Observations au MET des cristallites d'UO_2 et du carbone

7.1. Introduction

Les analyses ont été réalisées au CP2M (Université Paul Cézanne) par Martiane Cabié à l'aide d'un MET JEOL 2010 F (200 kV) avec analyse EDS.

La poudre utilisée pour les essais est issue du lot G. La préparation des échantillons a été effectuée par Mathilde Bonnehorgne de la manière suivante :

- Une pointe de spatule de la poudre est déposée dans un tube rempli d'alcool
- Passage de 10 minutes aux ultrasons pour séparer les amas de grains
- Le surnageant est prélevé à l'aide d'une micropipette
- Une goutte de cette suspension est déposée sur la grille pour le MET

Ce procédé favorise l'examen des petits grains sachant que les gros grains ne sont pas transparents aux électrons. Les analyses sont menées sur les plus petits grains, afin d'observer en haute résolution la microstructure de la couche d'oxydation mais également pour mettre en évidence sous quelle forme se trouve le carbone dans la couche oxydée.

La microstructure de la couche oxydée a tout d'abord été caractérisée après étuvage de 24 h à 50℃ sous air puis après l'essai TB2-222 mené dur ant 20 h à 204℃ sous air.

7.2. Poudre d'UC broyée puis étuvée durant 24 h à 50℃ sous air

Les deux clichés MET qui suivent (Figure 102) proviennent de la poudre une fois sortie de son étuvage durant 24 h à 50℃ sous air. Le cliché de diffraction permet d'identifier la phase UO_2.

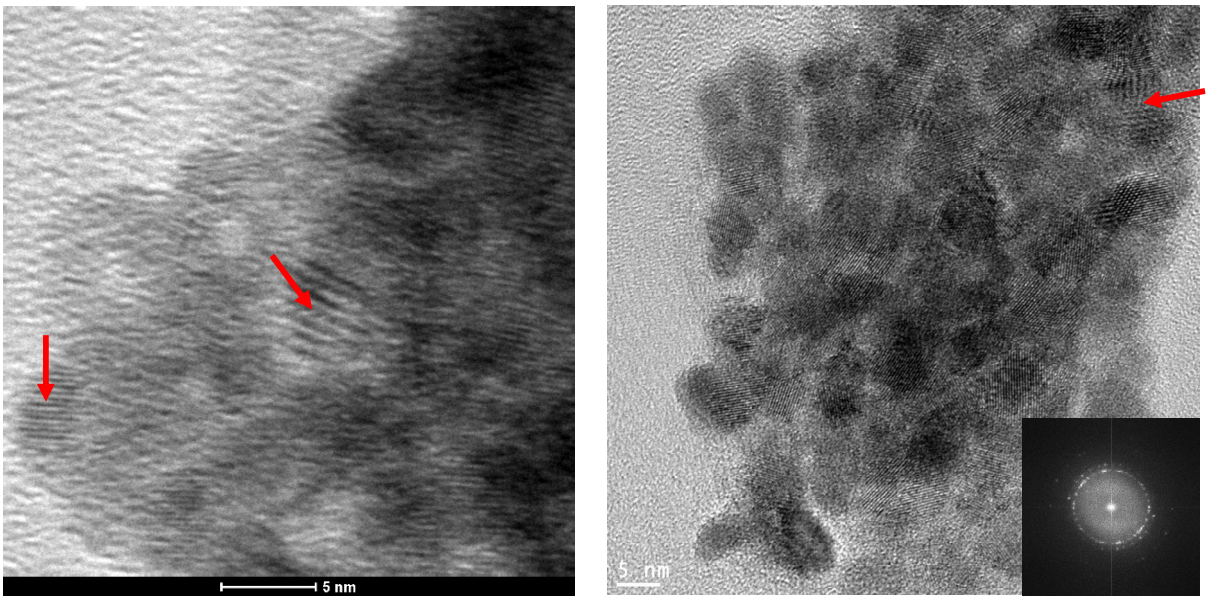


Figure 102 : Microstructure de la couche d'UO_2 – Mise en évidence de domaines cohérents de taille nanométrique, en accord avec les résultats de DRX

Les images haute résolution de la couche d'oxyde font apparaitre des domaines cohérents d'UO_2 de taille nanométrique compris entre 2 nm et 5 nm (flèches rouges). Bien que les analyses DRX faites sur la poudre après étuvage ne révèlent pas la présence d'UO_2, celui-ci est bien présent à la surface des grains. L'oxydation débute à basse température.

7.3. Essai TB2-222 mené durant 20 h à 204°C sous air

D'après l'analyse du thermogramme de cet essai (Figure 88) les phases attendues sont **UC**, **UO_2/U_3O_7** et le **carbone**. L'avancement final (94% de la réaction UC + O_2 → UO_2 + C) indique que la première réaction est quasi-complète.

La Figure 103 montre d'une part l'image haute résolution de la couche d'UO_2 et d'autre part le cliché de diffraction des rayons X sur cette couche.

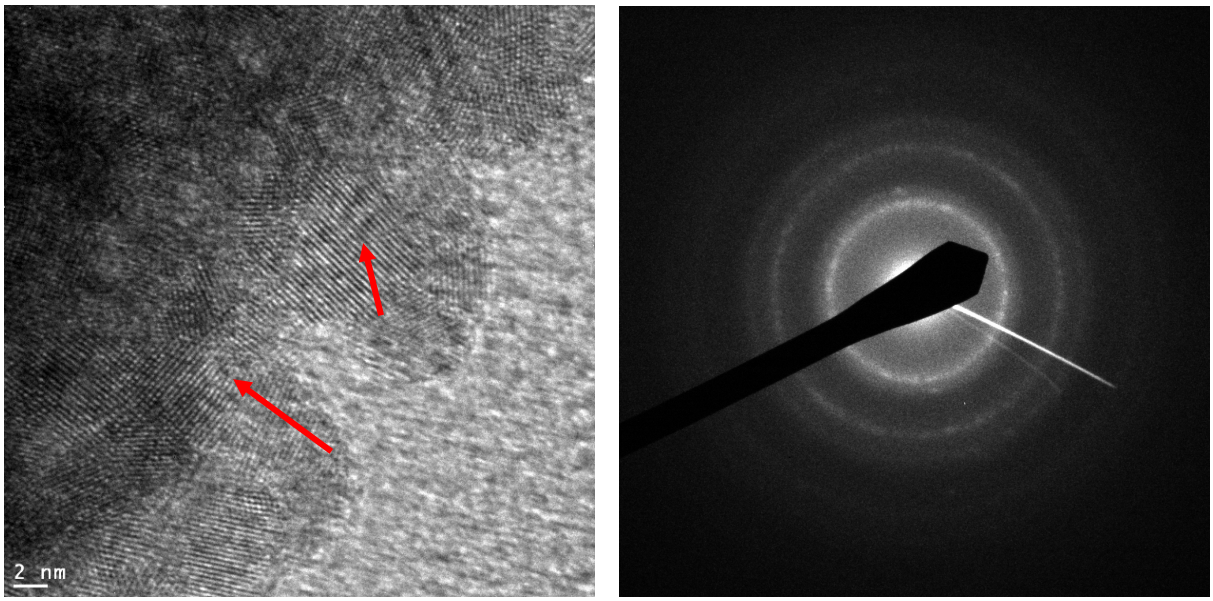


Figure 103. A gauche : Microstructure de la couche d'UO_2 – Mise en évidence de domaines cohérents de taille nanométrique. A droite : cliché de diffraction des grains d'UO_2

Tout comme la poudre étuvée 24 h à 50°C (Figure 103), la couche d'UO_2 dans cet essai laisse apparaitre des domaines cohérents d'UO_2 de taille nanométrique compris entre 2 nm et 8 nm (flèches rouges). Il n'y a pas en apparence de grossissement des domaines cohérents d'UO_2 : ils restent de taille nanométrique. Ceci est en accord d'une part avec les résultats obtenus en DRX (pics très larges) et d'autre part avec les affinements Rietveld (§5.1.4) qui avaient permis de prédire cette taille nanométrique pour les cristallites d'UO_2.

A partir du cliché de diffraction des grains d'UO_2 (à droite sur la Figure 102), il est possible de calculer les distances inter-réticulaires des plans (h k l) suivants : (111), (200) et (220). Les valeurs obtenues sont données dans le Tableau 28 ainsi que les distances connues d'après les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Plan réticulaire (h k l)	(111)	(200)	(220)
JCPDS 04-008-2456	3,155	2,732	1,932
Figure 103	3,25	2,85	1,99
Ecart relatif	+3,01%	+4,32%	+3,00%

Tableau 28 : Comparaison des distances inter-réticulaires en Å des fiches JCPDS pour UO_2 et de celles obtenues sur' les grains d'UO_2 de la Figure 103

En revanche, contrairement à la poudre étuvée 24 h à 50℃ (Figure 102), la poudre chauffée 20h à 204℃ sous air révèle la formation de films o u de lamelles de graphite visibles sur les deux figures qui suivent (Figure 104 et Figure 105).

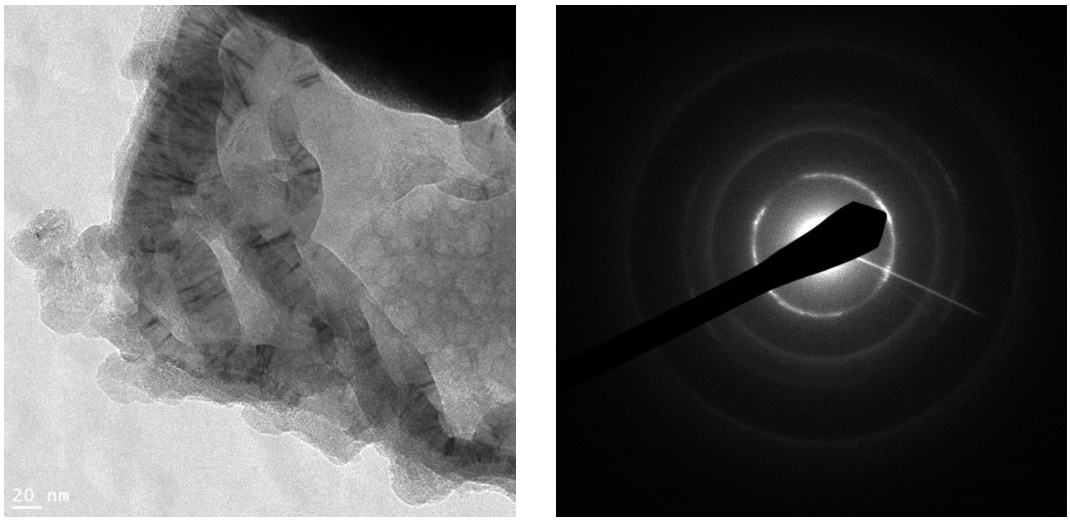


Figure 104. A gauche : films ou lamelles de graphite accolés à un gros grain d'UC oxydé. A droite : cliché de diffraction des films de graphite

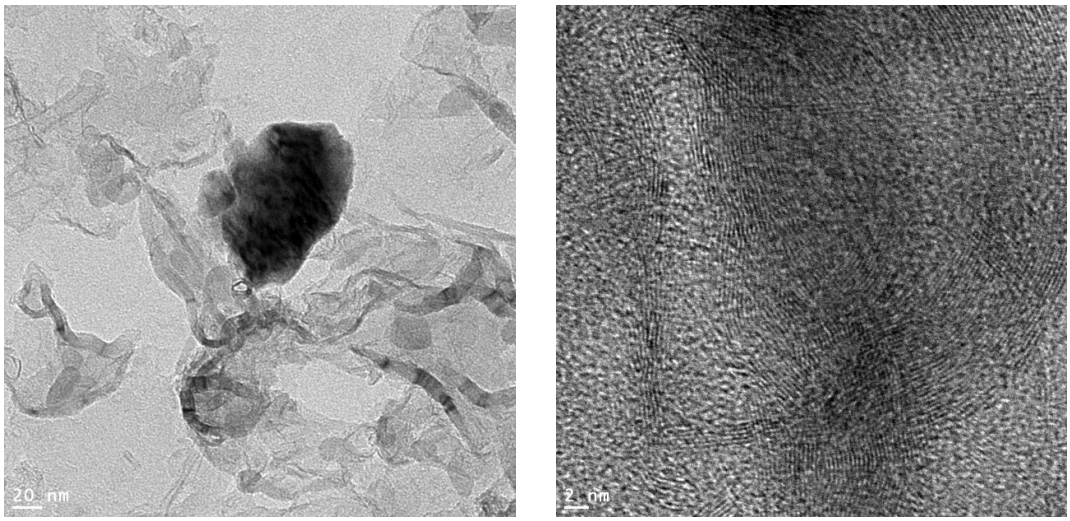


Figure 105 : A gauche films de graphite et grain d'UC oxydé. A droite détail des films de graphite en haute résolution

Ces lamelles de graphite, qui se trouvaient piégées au sein des couches d'oxydes, ont pu être libérées par l'action de l'alcool au cours de la préparation des échantillons grâce à la fragmentation d'une partie des grains oxydés comme le montrent les photos prises précédemment au FEG et au MEB environnemental (Figure 93 à Figure 101).

A partir du cliché de diffraction des films de graphite (à droite sur la Figure 104), il est possible de calculer les distances inter-réticulaires des plans (h k l) suivants : (002), (101) et (004). Les valeurs obtenues sont données dans le Tableau 29 ainsi que les distances connues d'après les fiches JCPDS.

Plan réticulaire (h k l)	(002)	(101)	(004)
JCPDS 00-041-1487	3,376	2,039	1,681
Figure 104	3,57	2,18	1,78
Figure 105	3,49	2,14	1,75
Ecart relatif Figure 104	+5,75%	+6,92%	+5,89%
Ecart relatif Figure 105	+3,38%	+4,95%	+4,10%

Tableau 29 : Comparaison des distances inter-réticulaires en Å des fiches JCPDS pour le graphite-2H et de celles obtenues sur les lamelles de la Figure 104 et de la Figure 105

La morphologie des lamelles de graphite observées au MET pour la poudre d'UC oxydée 20 h à 200°C est tout à fait compatible avec les observations de Kiyono et al. [03KIY] pour l'oxydation de TiC (Chapitre 1, §5.5). Ce dernier avait observé la précipitation de carbone dans la première couche d'oxyde (Ti_3O_5) se formant à la surface de TiC.

L'écart relatif entre les distances inter-réticulaires connues dans les fiches JCPDS et les mesures effectuées est toujours positif et de l'ordre de 3,4% en moyenne pour UO_2 et 5,2% pour le graphite. Cet écart est cohérent avec l'incertitude de l'ordre de 5% sur le grandissement du microscope.

7.4. Conclusion des observations au MET

Les observations au MET de particules très fines contenues dans des poudres d'UC ayant subi différents traitements thermiques ont permis de montrer la présence d'UO_2 même à basse température. Cet UO_2, pour un traitement thermique de 24 h à 50°C, se présente sous la forme de cristallites (domaines cohérents) de taille nanométrique (de 2 nm à 8 nm). Leur taille ne change pas si le traitement thermique est fait à 204°C durant 20 h. Ces observations viennent confirmer d'une part les résultats obtenus en DRX, c'est-à-dire l'élargissement des pics de diffraction et d'autre part les résultats de l'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction qui avaient prédit des tailles de cristallites inférieures à 20 nm.

Les observations au MET ont permis de déterminer la forme sous laquelle est piégé le carbone à basse température. Il faut rappeler que les analyses thermogravimétriques ont montré qu'au-dessous de 250°C le carbone reste piégé dans les oxydes (§4.2). La masse théorique peut même monter jusqu'à celle de **U_3O_8 + C** sans que ce dernier ne soit oxydé en CO_2. Le carbone serait piégé dans les oxydes sous forme de films ou lamelles de graphite. Jusque-là, le carbone n'était pas détecté en DRX.

8. Analyse des thermogrammes isothermes

Afin de définir le comportement cinétique d'un solide dans une plage de température et de pression, la méthode analytique généralement employée consiste à réaliser des réseaux isothermes et isobares. Puisque tous les échantillons n'ont pas tous la même masse initiale de poudre, la comparaison sera faite en fonction du degré d'avancement α. Ce dernier se détermine expérimentalement par le gain de masse Δm observé au temps t rapporté au gain de masse lorsque la réaction est totalement terminée. Il varie donc de 0 à 1 en cours de réaction.

8.1. Traitement analytique direct des réseaux cinétiques : méthode « des affinités »

La notion mathématique d'affinité s'explicite ici de façon simple en considérant que les courbes sont dites affines si elles sont toutes superposables à l'une quelconque d'entre elles, en dilatant ou en contractant l'échelle des temps.

Pour un réseau d'isothermes comme celui de la Figure 87, représenté en coordonnées (α, t), on choisit une des courbes comme référence (Essai TB2-178 à 182,8℃ sous N_2 + 3%O_2) prise à une température de référence T_0. Son équation est alors :

$$\alpha_{T_0} = \phi(t) \tag{59}$$

Les autres courbes correspondant aux températures T répondent à l'équation :

$$\alpha_T = \phi(A_T \cdot t) \tag{60}$$

En pratique, le coefficient d'affinité d'une courbe par rapport à la courbe de référence est calculé en faisant le rapport des durées nécessaires pour arriver à un même avancement. Il est alors possible d'étudier l'évolution du coefficient d'affinité en fonction de la température.

La Figure 106 représente le même réseau d'isothermes que celui de la Figure 87, mais transformé par la méthode de l'affinité. Dans notre cas, pour le lot d'UC 11, la quasi-superposition de toutes les isothermes pour les deux pressions partielles d'oxygène considérées a été possible. Barret [73BAR] a montré que, s'il y a affinité entre les isothermes d'une part et les isobares d'autre part, alors il existe un mécanisme de réaction et un seul dans toute la gamme de pressions et de températures étudiées, et ce quel que soit le degré d'avancement de la réaction. Cette remarque est très précieuse car elle permet d'affirmer que, dans les gammes de température et de pression d'oxygène explorées, le mécanisme réactionnel d'oxydation de l'UC semble unique. Il restera ensuite à déterminer le type de mécanisme gouvernant cette oxydation. Ceci vient contredire les résultats de Matcheret [70MAT] et Mukerjee [94MUK] dans ces même gammes de température et de pression (Chapitre 1, §4.6).

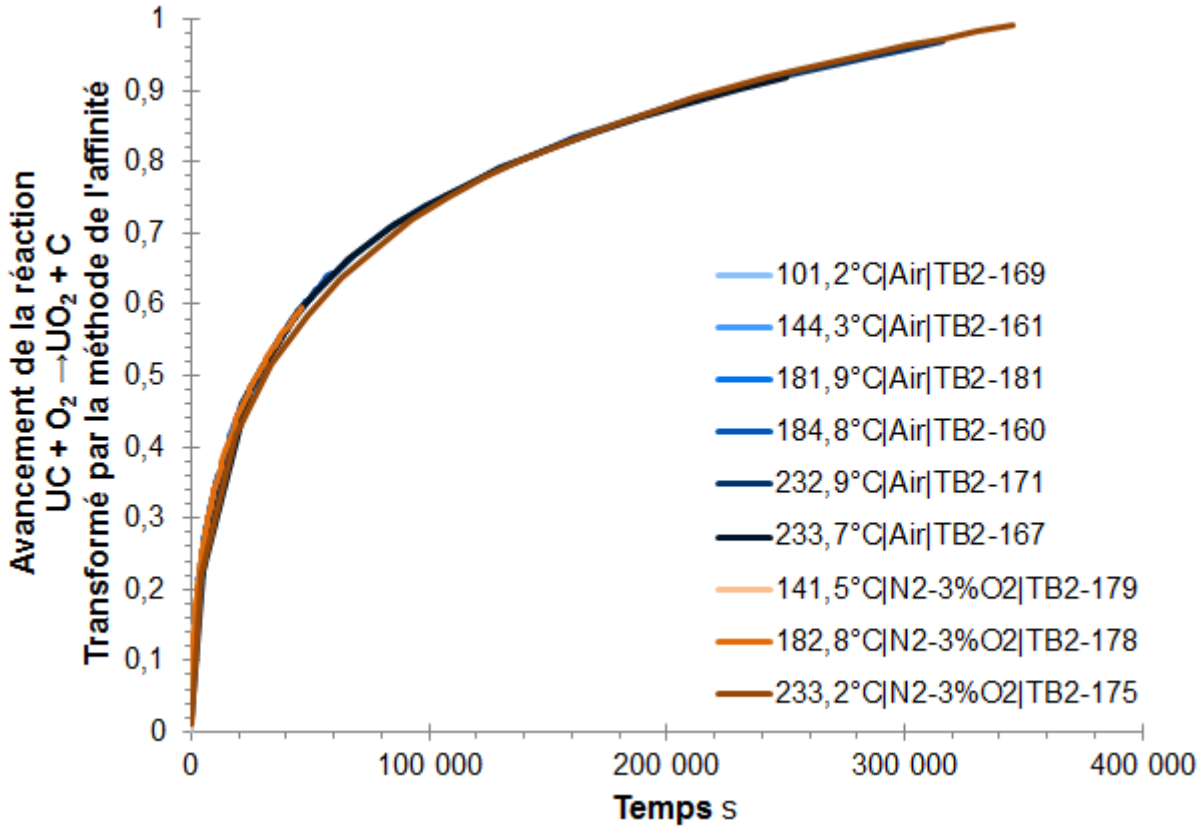


Figure 106 : Réseau expérimental d'isothermes de la Figure 87 transformé par la méthode de l'affinité (Courbe de référence : TB2-178, 182,8°C sous N_2 + 3%O_2)

De manière générale, il est fréquent que l'affinité A_T suive une loi d'Arrhenius :

$$A_T = \exp\left(-\frac{E_{a_{app}}}{R}\cdot\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)\right) \qquad (61)$$

Ceci peut être vérifié rapidement en reportant sur un graphique le logarithme népérien des valeurs de l'affinité $\ln\left(A_T / s^{-1}\right)$ en fonction de l'inverse de la température (coordonnées d'Arrhenius). Si les points s'alignent de manière satisfaisante, cela signifie que l'affinité suit effectivement une loi d'Arrhenius. Ceci est représenté sur la Figure 107 pour les différents lots de poudre utilisés.

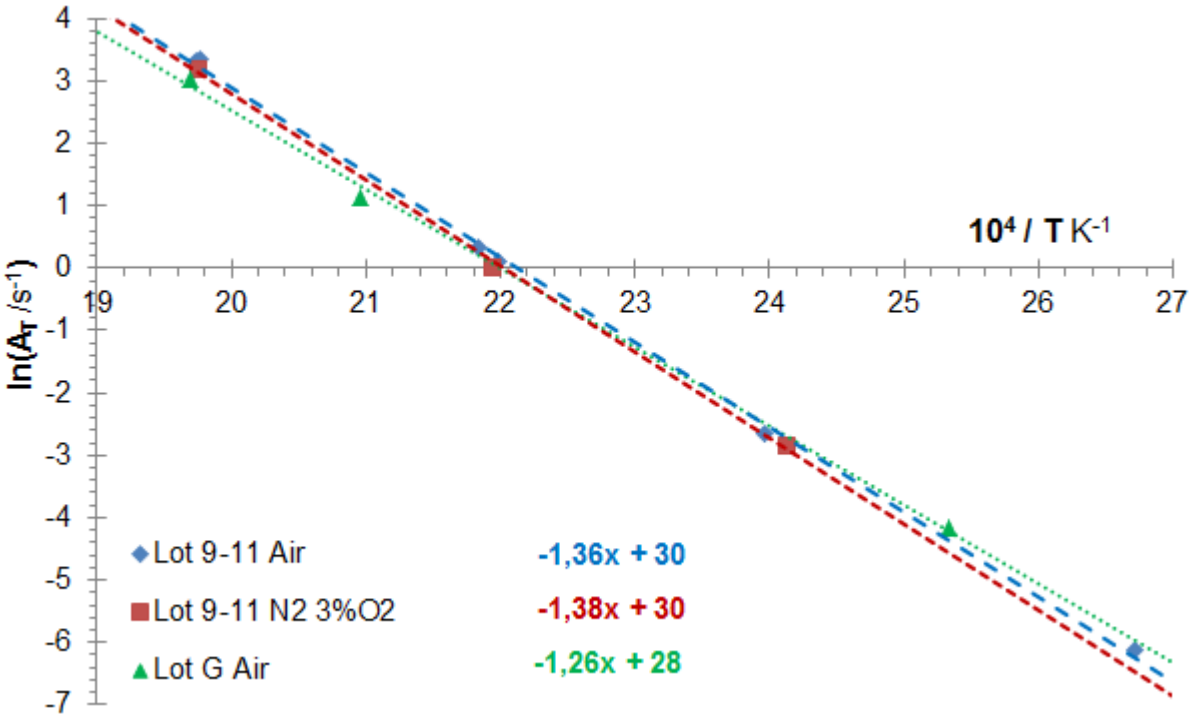


Figure 107 : Evolution de l'affinité A_T avec la température en coordonnées d'Arrhenius pour les différents lots de poudre et atmosphères utilisées

Les droites obtenues dans cette représentation permettent de déterminer une énergie d'activation apparente $E_{a_{app}}$ pour chacun des lots de poudre d'UC. Les valeurs calculées pour $E_{a_{app}}$ sont les suivantes :

- Lot 11 sous air synthétique : $E_{a_{app}} = 113 \pm 10$ kJ.mol^{-1}
- Lot 11 sous 97%N_2 + 3%O_2 : $E_{a_{app}} = 115 \pm 13$ kJ.mol^{-1}
- lot G sous air synthétique : $E_{a_{app}} = 105 \pm 16$ kJ.mol^{-1}

Pour le lot de poudre 11, l'énergie d'activation apparente $E_{a_{app}}$ calculée pour les deux pressions partielles d'O_2 utilisées varie très peu : 113 ± 10 kJ.mol^{-1} sous air, et 115 ± 13 kJ.mol^{-1} sous 97%N_2 + 3%O_2. Par contre, la valeur calculée pour le lot G, semble plus faible avec une valeur retenue de 105 ± 16 kJ.mol^{-1} sous air. Toutefois, compte tenu des erreurs affichées, ces trois valeurs ne semblent pas incompatibles pour ne décrire qu'une seule et même réaction.

Ces résultats doivent tout de même être confirmés par des calculs cinétiques spécifiques.

8.2. Mécanisme de la réaction d'oxydation et cinétique associée

8.2.1. Introduction

C'est la première étape de l'oxydation de l'UC qui va être étudiée ici. En effet, les thermogrammes ont montré que seuls les essais à 230℃ conduisaient à un fort taux d'avancement de la réaction pouvant à terme (40 h à 230℃) se rapprocher fortement de la masse théorique de **U_3O_8 + C**. Les autres essais réalisés à plus basse température n'ont pas dépassé 60% de la conversion de l'UC en **UO_2 + C**. Ceci explique pourquoi dans tous les tests qui suivent, l'avancement α est associé à la réaction d'oxydation $UC_{1,04} + O_2 \rightarrow UO_2 + C_{1,04}$ (L'indice 1,04 correspond à la composition moyenne des poudres d'UC synthétisées mais il s'agit en fait d'un équilibre de phases entre UC et UC_2).

De manière classique pour des oxydations hétérogènes d'un solide par un gaz, il est courant de tester différentes cinétiques afin de localiser le processus le plus lent. La limitation peut se situer soit à la surface libre des grains (vitesse d'adsorption de l'oxygène entre le gaz et l'oxyde), soit à l'interface entre l'UC et la couche d'oxyde (vitesse d'oxydation de l'UC en UO_2 + C à l'arrivée de l'oxygène) ou enfin dans la couche d'oxyde (Flux d'inter-diffusion d'oxygène dans l'oxyde). Ces différentes limitations ont été testées de manière indépendante. Les résultats obtenus pour chacune d'entre elles sont présentées dans les paragraphes qui suivent.

8.2.2. Régime d'interface externe

Dans le cas des grains idéalement sphériques, si la limitation est située sur l'interface externe (interface entre l'oxyde et le gaz), alors le taux d'avancement peut être linéarisé en fonction du temps à l'aide de la transformée établie précédemment (Chapitre 1, §6.5). Dans ce cas, le réseau d'isothermes, obtenu avec le lot de poudre d'UC 11, transformées par l'équation précédente est représenté sur la Figure 108.

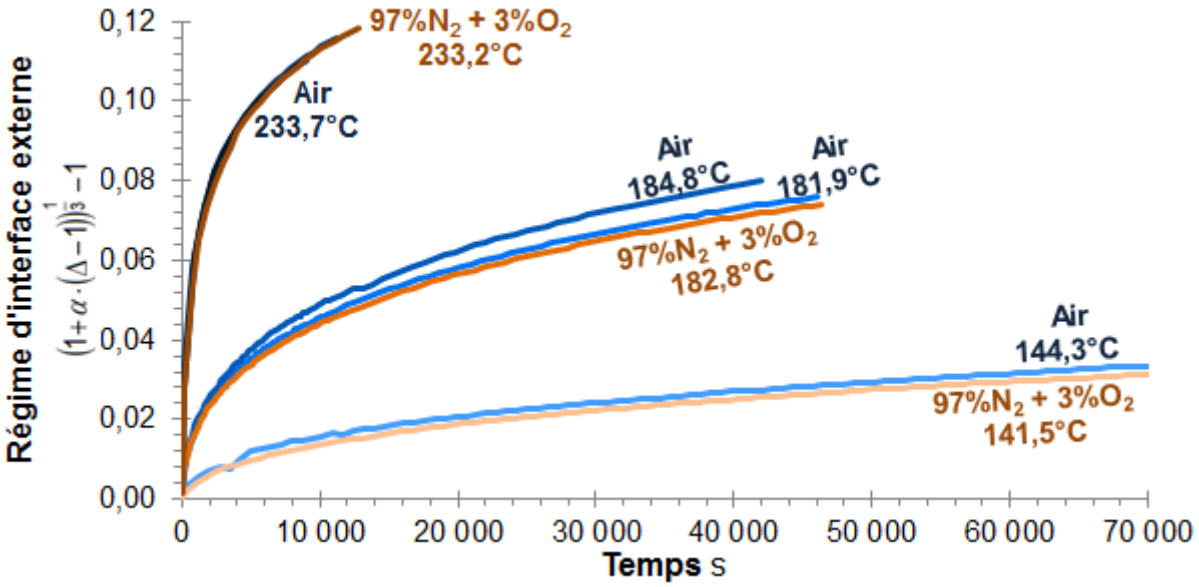


Figure 108 : Réseau expérimental d'isothermes de la Figure 87 transformé par une cinétique limitée par l'interface externe

Visiblement, il n'y a pas de linéarité de cette fonction avec le temps. Cela signifie que l'oxydation de la poudre d'UC, pour la gamme de température et de pression partielle d'O_2 de l'étude, n'est pas gouvernée par un régime d'interface externe.

8.2.3. Régime d'interface interne

Toujours pour des grains idéalement sphériques, si la limitation est située sur l'interface interne (interface entre UC et UO_2 + C), Lefort et Valette [09LEF] proposent d'utiliser dans le cas des poudres la relation suivante entre le taux d'avancement et le temps (détails en Chapitre 1, §6.4), alors le taux d'avancement peut être linéarisé en fonction du temps à l'aide de la transformée établie précédemment (Chapitre 1, §6.4). Dans ce cas, le réseau d'isothermes, obtenu avec le lot de poudre d'UC 11, transformées par l'équation précédente est représenté sur la Figure 109.

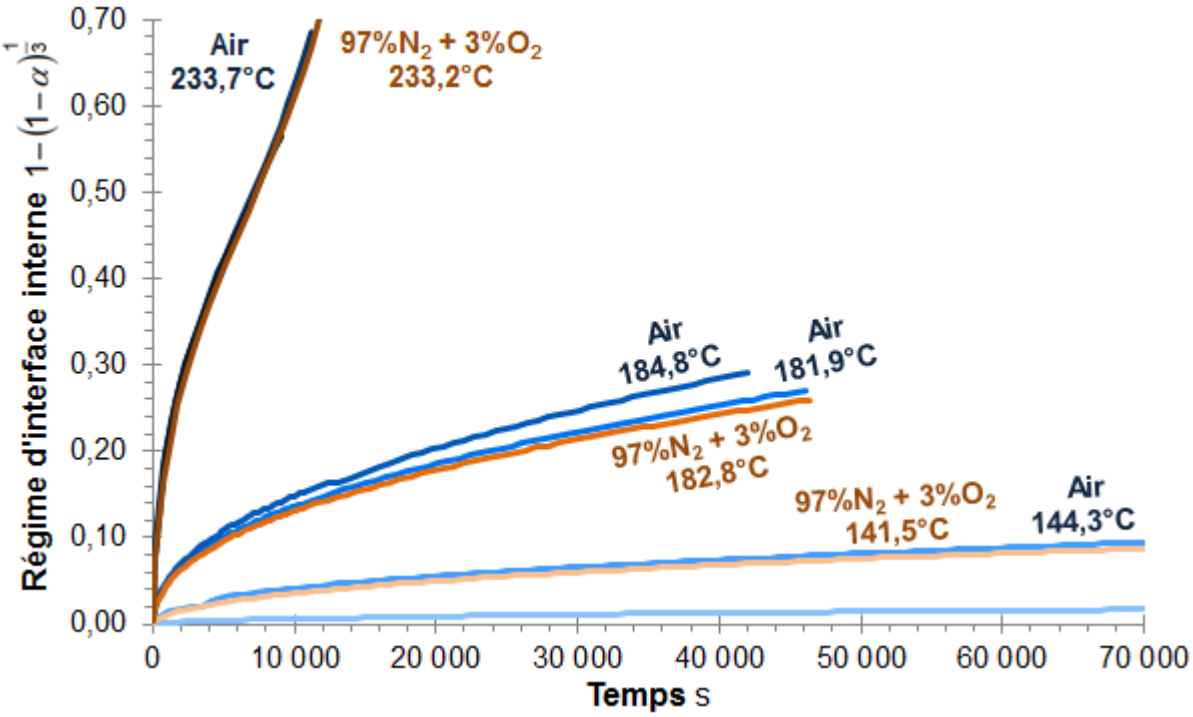


Figure 109 : Réseau expérimental d'isothermes de la Figure 87 transformé par une cinétique limitée par l'interface interne

Visiblement, il n'y a pas non plus de linéarité avec le temps. De la même façon que précédemment, la réaction d'oxydation ne semble pas gouvernée par un régime d'interface interne.

8.2.4. Régime de diffusion selon le modèle de Valensi et Carter

Il existe plusieurs modèles pour décrire une cinétique limitée par la diffusion dans le cas des poudres. Le modèle de Valensi et Carter [VAL36] (Chapitre 1, §6.2), valable normalement pour une poudre de granulométrie mono-dispersée, est basé sur une résolution exacte en géométrie sphérique d'un flux diffusif en équilibre permanent avec une épaisseur d'oxyde croissante avec changement de volume molaire.

Le réseau d'isothermes, provenant du lot de poudre d'UC 11, transformées par la cinétique de Valensi et Carter est représenté sur la Figure 110.

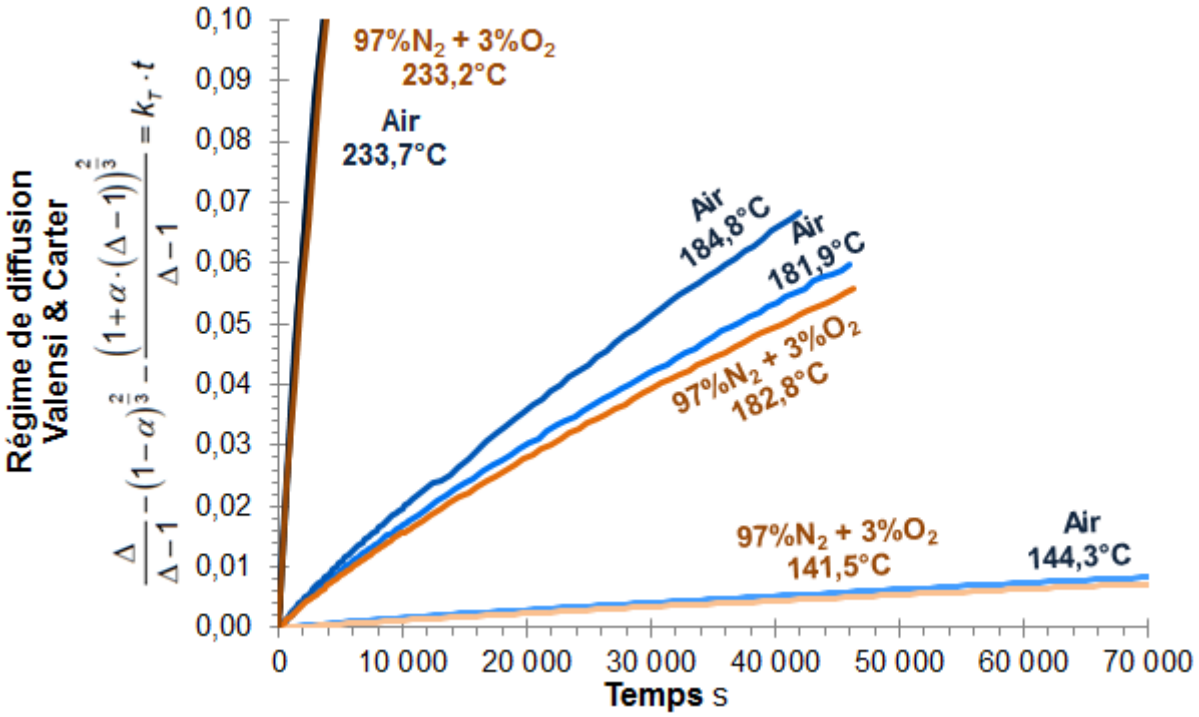


Figure 110 : Réseau expérimental d'isothermes de la Figure 87 transformé par une cinétique limitée par la diffusion selon le modèle de Valensi et Carter [VAL36]

Les transformées obtenues sont presque linéaires avec le temps. La linéarité n'est pas parfaite mais il est toutefois possible de calculer leur pente moyenne. Le processus le plus lent gouvernant l'oxydation de l'UC serait la diffusion chimique de l'oxygène à travers l'oxyde.

8.2.5. Régime de diffusion selon le modèle de Jander

Enfin, le modèle qui a donné les transformées les plus linéaires en fonction du temps est le modèle de Jander [27JAN] (Chapitre 1, §6.3). Ce modèle très simple, valable normalement pour une poudre de granulométrie mono-dispersée constituée de grains encore une fois sphériques, est basé sur une hypothèse de **couche mince sans** changement de volume molaire. C'est-à-dire que la géométrie sphérique du problème est ramenée à un problème de diffusion unidimensionnel à travers une couche d'épaisseur croissante. La solution proposée par Jander n'est en théorie valable que pour un taux d'avancement nul ou très faible. Le réseau d'isothermes, provenant du lot de poudre d'UC 11, transformées par la relation de Jander est représenté sur la Figure 111.

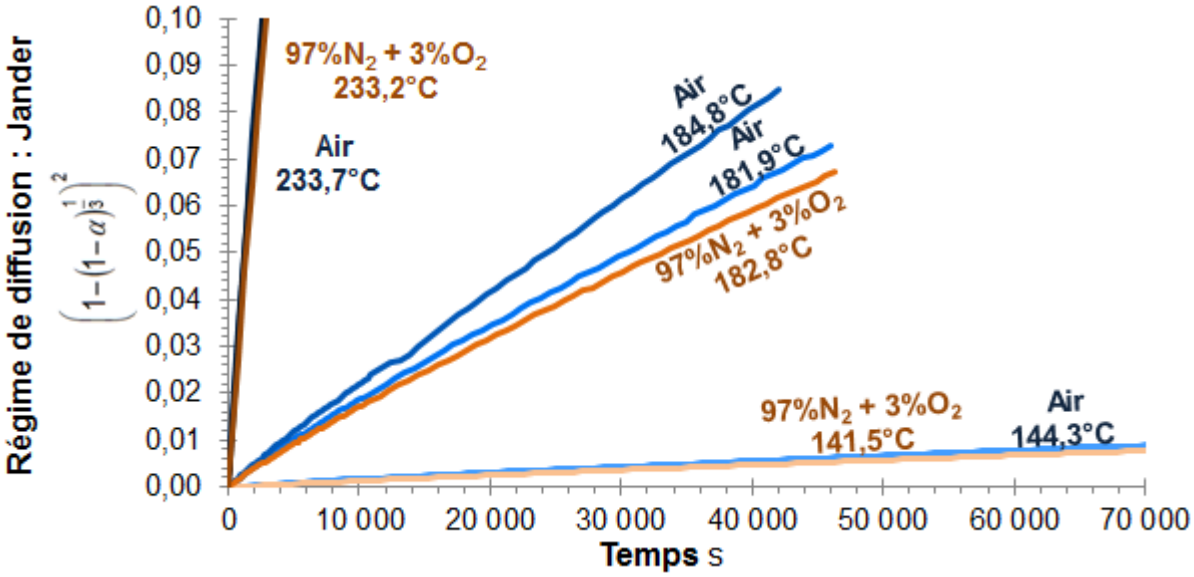


Figure 111 : Réseau expérimental d'isothermes de la Figure 87 transformé par une cinétique limitée par la diffusion selon le modèle de Jander [27JAN]

Cette fois-ci, la linéarité des transformées avec le temps est meilleure qu'avec la transformée de Valensi et Carter. Ceci vient étayer l'hypothèse énoncée précédemment selon laquelle le processus le plus lent gouvernant l'oxydation de l'UC serait la diffusion chimique de l'oxygène à travers l'oxyde dès les premiers instants de l'oxydation.

Le coefficient k_T associé à la loi de Jander correspond aux pentes des transformées du réseau d'isothermes représentées sur la Figure 111. La Figure 112 reprend l'évolution de ce coefficient en fonction de la température en coordonnées d'Arrhenius. Les barres d'erreur affichées ont été calculées à partir des erreurs standards mathématiques sur le calcul de k_T, prises à 2σ (deux fois la valeur de l'écart-type).

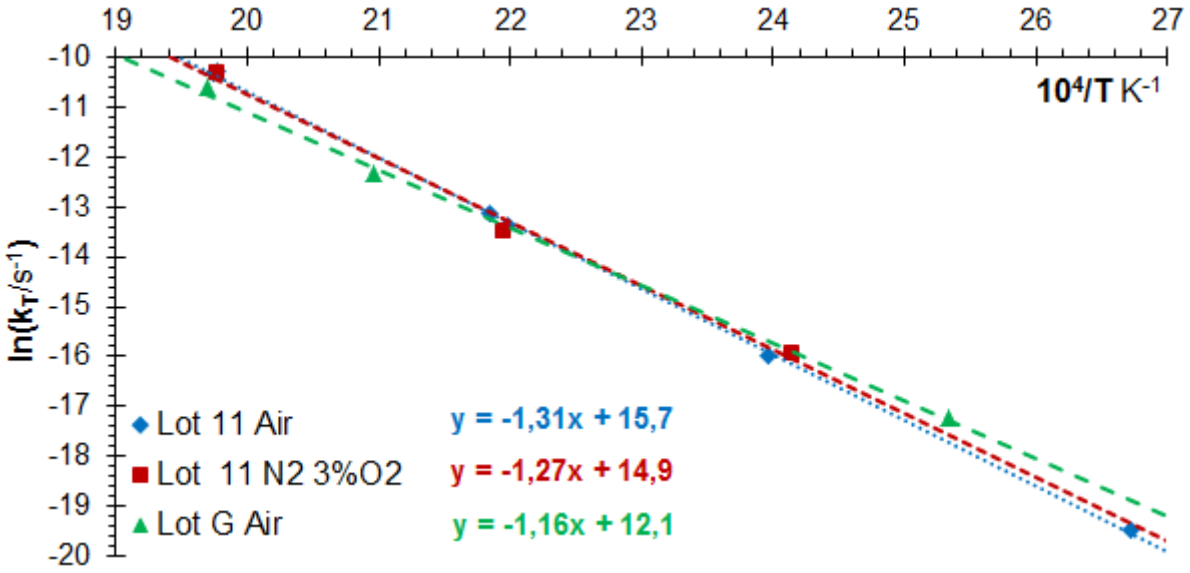


Figure 112 : Evolution du coefficient de Jander k_T en fonction de la température en coordonnées d'Arrhenius pour les différents lots de poudre et atmosphères utilisées

Cela a déjà été mentionné dans la partie traitant de l'analyse des thermogrammes par la méthode des affinités : lorsque les points s'alignent de manière satisfaisante en coordonnées d'Arrhenius, cela signifie que le phénomène étudié suit une loi d'Arrhenius. Suivant les lots utilisés, les graphiques de la Figure 112 montrent qu'il y a bien alignement des points ce qui permet de représenter le taux de réaction comme suit :

$$k_T = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{a_{app}}}{R \cdot T}\right) \tag{62}$$

De plus, il a été démontré dans la synthèse bibliographique (Chapitre 1, §6.3) que le coefficient de Jander k_T dépend du coefficient d'inter-diffusion de l'oxygène $D_O^{UO_{2\pm x}}$ et du rayon initial des grains d'UC. Les rappels sur les mécanismes de la diffusion dans les solides ont montré que le coefficient de diffusion suivait généralement une loi d'Arrhenius. Ceci explique pourquoi le coefficient de Jander en suit une avec la température.

Les points expérimentaux déterminant k_T étant entachés d'une erreur (Barres d'erreur sur la Figure 112), il est possible d'effectuer un calcul d'erreur standard sur la valeur de la pente donnée par la régression linéaire classique, et donc sur la valeur de l'énergie d'activation. Les points reportés sur le graphique de la Figure 113 représentent les valeurs des énergies d'activation apparentes calculées avec leurs erreurs correspondantes.

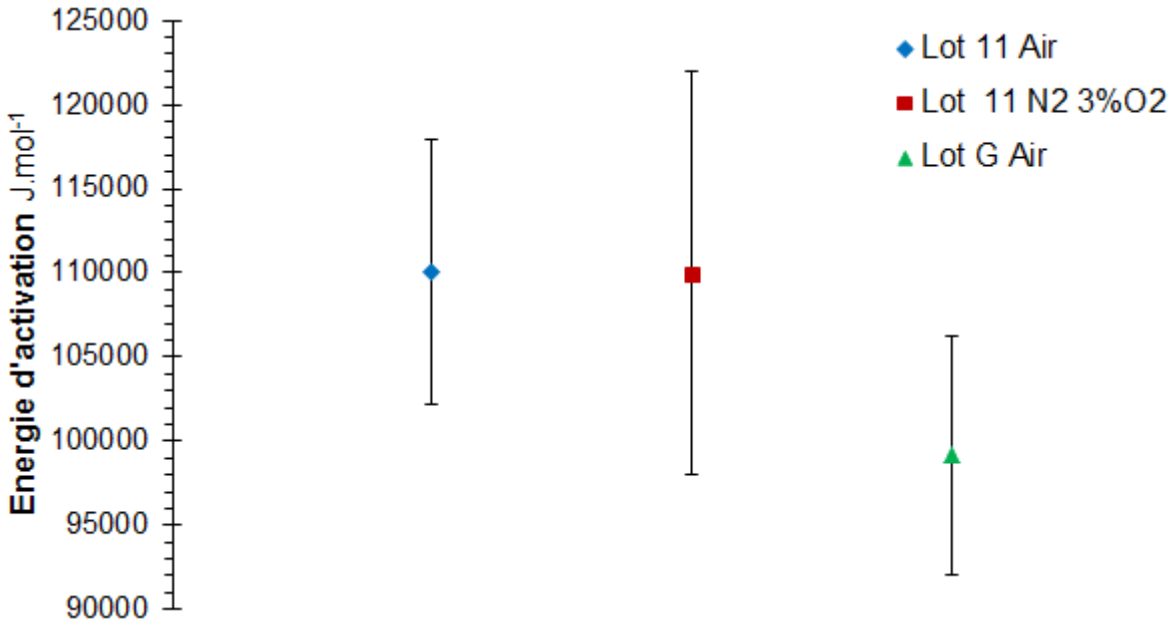


Figure 113 : Energie d'activation apparente obtenue pour la cinétique de Jander avec les différents lots de poudre et atmosphères utilisées

Les trois séries d'expériences donnent toutes une valeur similaire de l'énergie d'activation :

- Lot 11 sous air synthétique : $\mathbf{E_a} = 109 \pm 8$ kJ.mol^{-1} $\ln(\mathbf{k_o}/s^{-1}) = 15{,}6 \pm 2{,}0$
- Lot 11 sous 97%N_2 + 3%O_2 : $\mathbf{E_a} = 110 \pm 12$ kJ.mol^{-1} $\ln(\mathbf{k_o}/s^{-1}) = 15{,}8 \pm 3{,}2$
- lot G sous air synthétique : $\mathbf{E_a} = 99{,}2 \pm 7$ kJ.mol^{-1} $\ln(\mathbf{k_o}/s^{-1}) = 12{,}8 \pm 1{,}9$

Les valeurs calculées ici pour l'énergie d'activation $\mathbf{E_a}$ sont cohérentes avec celles calculées précédemment par la méthode des affinités (§8.1). Compte tenu des erreurs affichées, les énergies d'activations calculées sont les mêmes.

Le mécanisme d'oxydation pour les essais réalisés dans différentes conditions atmosphériques pour les lots de poudre 11 et G semble être le suivant : formation d'une couche protectrice d'oxyde UO_2 à travers laquelle l'oxygène doit diffuser pour oxyder le cœur d'UC.

De plus, le fait que la diminution de la pression partielle d'oxygène (de 21,3 kPa à 3,0 kPa) n'influence pas le déroulement apparent de l'oxydation de l'UC signifie que la pression partielle d'oxygène de l'étude est supérieure à la pression partielle d'équilibre à la surface extérieure de l'oxyde. Ceci sera mis en évidence plus loin dans ce travail (Chapitre 5, §3.2). De ce fait, même à pression partielle d'oxygène réduite, l'adsorption d'oxygène à la surface extérieure de l'oxyde n'est pas une étape limitante.

8.2.6. Discussion

Afin d'expliquer plus clairement pourquoi la transformée de Jander propose des linéarisations meilleures que celle de Valensi et Carter [VAL36] ou alors qu'elle est basée initialement sur des hypothèses fausses pour la résolution de la diffusion, il faut reprendre les travaux de Mcllvried et Massoth [73MCL].

Ces auteurs utilise la loi en faisant la supposition que la prise de volume molaire est nulle et font la supposition que chaque famille granulométrique suit une loi cinétique de diffusion selon Valensi et Carter [VAL36] (Chapitre 1, §6.2). Ensuite, ils introduisent la granulométrie de la poudre sous la forme d'une fonction de répartition massique $f(r_{ini})$. Enfin, l'avancement global de la poudre correspond à l'intégrale de l'avancement de chaque famille granulométrique pondéré par sa fonction de répartition comme suit :

$$\alpha_{poudre} = \int_0^{+\infty} f(r_{ini}) \cdot \alpha \cdot dr_{ini} \qquad (63)$$

Mcllvried et Massoth [73MCL] contrôlent ensuite le taux d'avancement global de la poudre pour savoir s'il suit toujours une loi cinétique de Valensi et Carter [VAL36]. Il se trouve que ce n'est plus le cas.

Selon eux, dans le cas d'une répartition granulométrique du type « log-normale », si l'écart type se rapproche de la valeur 0,5 la meilleure linéarisation **apparente** des courbes thermogravimétriques est obtenue avec la transformée de Jander. Ceci permet d'obtenir plus facilement la pente des transformées pour en déduire l'énergie d'activation apparente.

8.3. Comparaison avec les données de la littérature

Pour des pressions partielles d'oxygène comprises entre 3,0 kPa et 21 kPa, et des températures comprises entre 100°C et 230°C, le rég ime cinétique d'oxydation des poudres de carbure d'uranium lors de nos expériences semble être contrôlé par un processus de diffusion et la meilleure linéarisation des courbes thermogravimétriques est obtenue avec la transformée de Jander.

Les différentes énergies d'activation obtenues pour l'oxydation du carbure d'uranium par différents auteurs ont été présentées dans la synthèse bibliographique (Chapitre 1, §4.6) et sont récapitulées ci-dessous.

- Moreau et Philippot [64MOR] 104,5 kJ.mol-1 entre 800 et 1000°C
- Camagni [68CAM] 105 ± 5 kJ.mol^{-1} entre 60 et 160°C
- Herrmann et Herrmann [68HER] 87,8 ± 12,5 kJ.mol^{-1} entre 500 et 800°C
- Matcheret [70MAT] 90,7 ± 4,2 kJ.mol^{-1} entre 225 et 800°C

Les valeurs obtenues dans ce travail pour l'énergie d'activation de la cinétique gouvernant l'oxydation des poudres de carbure d'uranium sont en bon accord avec plusieurs auteurs qui présentent des travaux de l'oxydation du carbure d'uranium tout à fait indépendants de ce travail.

Tous ces auteurs ne présentent pas une cinétique limitée par un processus de diffusion de type Jander, mais nombreux d'entre eux la propose au moins sur un domaine particulier de leur étude.

Dans tous les cas y compris dans ce travail, les cinétiques proposées suivent des lois d'Arrhenius avec la température. Ceci peut s'expliquer facilement car ces cinétiques représentent dans la plupart des cas des mécanismes de diffusion et les coefficients de diffusion dans les solides suivent des lois d'Arrhenius (Chapitre 1, §7).

9. Conclusions du Chapitre 4

Ce chapitre a permis de décrire l'oxydation isotherme des poudres de carbure d'uranium dans une atmosphère constituée d'un mélange O_2 + N_2. Les essais présentés ont tous été réalisés en thermobalance en condition ATD/ATG en utilisant des quantités faibles de poudre pour éviter l'embrasement de celle-ci. L'état d'avancement de la réaction d'oxydation est évalué directement via la prise de masse enregistrée sur les thermogrammes.

Le traitement analytique direct des thermogrammes a révélé que le carbure d'uranium commence à réagir de manière significative avec l'oxygène à partir de 100°C. La vitesse d'oxydation suit une loi d'Arrhenius avec la température. La pression partielle d'oxygène, même dans des proportions très différentes (147 Pa, 3,0 kPa et 21 kPa), n'influence ni le mécanisme global de la réaction, ni sa vitesse. Cela montre que même à pression partielle d'oxygène réduite la solubilisation de l'oxygène dans UO_2 est sensiblement la même. La pression partielle d'oxygène en équilibre avec UO_2 doit être inférieure à 147 Pa. Ceci indique que le mécanisme d'oxydation des poudres d'UC à basse température est unique quelle que soit la pression partielle d'oxygène et la température dans cette gamme.

Les études précises des thermogrammes ont permis de déterminer le processus gouvernant la réaction d'oxydation : il s'agit de la diffusion de l'oxygène à travers une couche d'oxyde formée à la surface des grains de carbure d'uranium. La loi cinétique de Jander apporte la meilleure cohérence avec les résultats expérimentaux. La masse de poudre finale obtenue indique que le carbone initialement lié à l'uranium ne s'échappe pas de la poudre. Cela a déjà été vu dans le chapitre 3 (§2.2.4), le carbone s'oxyde pour former principalement du CO_2 au-dessus de 300°C avec une réactivité observable dès 350°C. L'énergie d'activation apparente moyenne de l'oxydation de l'UC pulvérulent est de 106 ± 12 $kJ.mol^{-1}$. Ces valeurs sont en accord avec les résultats expérimentaux trouvés dans la littérature.

Les analyses des poudres par diffraction X ont mis en évidence l'apparition de l'oxyde UO_2 avec des pics de diffraction larges dans les produits de réaction au-dessous de 250°C. Ceci indique que la taille des cristaux d'UO_2 formés est très petite. Ces dimensions ont été confirmées par ailleurs par des observations au MET donnant des tailles caractéristiques des cristallites d'UO_2 nanométriques. Bien que le carbone ne s'échappe pas de la poudre, les analyses DRX n'ont pas mis en évidence la présence de carbone cristallisé. En revanche, les observations MET ont montré la formation de films de graphite.

L'utilisation d'un MEB environnemental a rendu possible l'observation in situ de l'oxydation de poudre d'UC dans une atmosphère d'air à pression réduite (700 Pa d'air) sur une grande gamme de température. L'oxydation d'UC conduit à la formation d'une couche d'oxyde. Lorsque cette couche devient trop épaisse, elle se fragmente sous la forme d'une croix de Malte. Ce sont les plus petites particules qui commencent à se fracturer en premier, donnant à la poudre un effet de foisonnement local. Lorsque la température augmente, les grains les plus gros se fragmentent à leur tour. Au-delà de 250°C, la morphologie de la poudre n'évolue plus, tous les grains ont alors atteint un degré de fragmentation élevé.

L'analyse des résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre permet de caractériser avec précision les mécanismes et la cinétique d'oxydation des poudres d'UC à basse température.

Le chapitre suivant est beaucoup plus théorique. Il aborde directement l'aspect microscopique (à l'échelle d'un grain) de la diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde. Pour cela, il faut dans un premier temps s'intéresser à ce que représente le coefficient d'inter-diffusion de l'oxygène dans UO_2 et surtout comment l'évaluer. Dans un deuxième temps, les résultats obtenus serviront de point de départ pour effectuer des simulations de l'oxydation d'un grain unique de carbure d'uranium par de l'oxygène gazeux.

Chapitre 5 : Modélisation microscopique de l'inter-diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$

1. Introduction

Précédemment, les études expérimentales d'oxydation des poudres de carbure d'uranium (Chapitres 3 et 4) ont permis de formuler des hypothèses fortes sur la cinétique, les mécanismes et le déroulement global de cette oxydation. Une couche d'oxyde essentiellement constituée d'$UO_{2\pm x}$ se forme à la surface de l'UC en présence d'oxygène lors des premiers stades de l'oxydation. L'analyse des courbes thermogravimétriques a permis de conclure sur le type de limitation. Elle serait contrôlée par la diffusion chimique de l'oxygène dans la couche d'oxyde $UO_{2\pm x}$. La couche d'oxyde U_3O_8 étant poreuse et se formant lors des stades tardifs de la combustion d'UC, il a été décidé de ne pas considérer cet oxyde comme une résistance notable au transport de matière. En effet l'objectif de cette étude est de comprendre l'étape initiale de l'oxydation des poudres d'UC menant à l'ignition et non sa combustion complète à haute température.

Afin de reproduire analytiquement l'oxydation des poudres d'UC, il est nécessaire d'obtenir le coefficient d'inter-diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$ dans n'importe quelle circonstance. Le développement théorique permettant d'exprimer le coefficient de diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$ passe dans un premier temps par la connaissance de son coefficient d'auto-diffusion. Dans un second temps, $UO_{2\pm x}$ possédant un domaine stable de composition qui s'élargit fortement avec la température, il faut déterminer le potentiel chimique de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$ en fonction de sa composition et de la température. Ceci est d'une importance capitale car la présence ou non d'un potentiel chimique d'oxygène va ralentir ou accélérer fortement sa diffusion. La combinaison de l'auto-diffusion et du potentiel chimique de l'oxygène permet l'obtention du coefficient d'inter-diffusion ou coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans la couche d'$UO_{2\pm x}$ formée autour de l'UC.

Disposer du coefficient d'inter-diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$ donne la possibilité d'effectuer des calculs de simulations, à l'échelle d'un grain, de l'oxydation de l'UC. Si cela est réalisable sans trop de complexité, cela permettra par la suite de construire un modèle d'oxydation de poudre à grande échelle, dans lequel les grains d'UC ne seraient pas pris en compte individuellement. Seules quelques données dans un volume contenant un grand nombre de grains suffiraient pour effectuer un calcul de simulation de l'oxydation d'un lit de poudre d'UC. C'est la base du calcul multi-échelle.

2. Modèle de l'auto-diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$ basé sur les défauts cristallins ponctuels

L'étude théorique de l'auto-diffusion de l'oxygène dans le dioxyde d'uranium est un point important pour la détermination du mécanisme de diffusion. En effet, de nombreux types de défaut dans les cristaux peuvent en être à l'origine (Chapitre 1, §7). Le modèle qui semble admis aujourd'hui est celui développé par Breitung [78BRE] en 1978, puis amélioré par Kim et Olander [81KIM] en 1981. Dans les deux cas, pour être appliqués, les modèles théoriques nécessitent la détermination de certains paramètres. Ces derniers sont présentés de façon à pouvoir confronter les modèles théoriques aux résultats expérimentaux existants. Ces deux modèles sont présentés dans la suite de ce paragraphe.

Dans sa publication, Breitung [78BRE] postule que le défaut principal dans l'oxyde $UO_{2\pm x}$ est un défaut ponctuel de type Frenkel pour l'oxygène (Chapitre 1, §7.2.2). La réaction de formation de ce défaut consiste à faire passer un atome d'oxygène, en position initiale de site cristallin O_O, en position d'interstitiel O_i avec création d'une lacune V_O. Ceci est formalisé par les relations suivantes :

Formation du défaut : $O_O \leftrightarrow V_O + O_i$

Loi d'action de masse : $K_{FO} = \dfrac{[V_O]\cdot[O_i]}{[O_O]}$

Electro neutralité : $x = -[V_O] + [O_i]$

De plus, prendre unitaire la fraction molaire des atomes d'oxygène en sites cristallins ($[V_O] + [O_O] = 1$), permet d'obtenir directement deux relations pour l'évolution de $[V_O]$ et $[O_i]$ en fonction de la constante de Frenkel K_{FO} et de la composition x ($x = \dfrac{O}{U} - 2$ dans UO_{2+x}) :

$$\begin{aligned} [V_O] &= -\frac{x}{2} + \sqrt{\frac{x^2}{4} + K_{FO}} \\ [O_i] &= \frac{x}{2} + \sqrt{\frac{x^2}{4} + K_{FO}} \end{aligned} \qquad (64)$$

Cependant, les relations proposées ci-dessus par Breitung ne sont pas exactes. Elles correspondent à un développement limité pour lequel $K_{FO} << x$.

En fait, la solution analytique exacte de ce problème conduit aux relations suivantes :

$$\begin{aligned} [V_O] &= \frac{-x - K_{FO}}{2} + \sqrt{\frac{x^2}{4} + \frac{K_{FO}\cdot x}{2} + K_{FO}\cdot\left(\frac{K_{FO}}{4} + 1\right)} \\ [O_i] &= \frac{x - K_{FO}}{2} + \sqrt{\frac{x^2}{4} + \frac{K_{FO}\cdot x}{2} + K_{FO}\cdot\left(\frac{K_{FO}}{4} + 1\right)} \end{aligned} \qquad (65)$$

La simplification proposée par Breitung est correcte à basse température. Cependant, au-dessus de 2300 K, $K_{FO} > 2{,}3 \cdot 10^{-4}$ ce type de simplification peut introduire des erreurs pour les compositions proches de la stœchiométrie. Dans la mesure où la solution exacte n'est pas extrêmement complexe comparée à la solution proposée par Breitung, elle sera utilisée pour les calculs dans la suite de ce développement.

Dans ce formalisme, x peut prendre une valeur positive ou négative. La valeur de la constante de Frenkel est déduite des travaux de Szwarc [69SZW] lequel attribue l'augmentation de la capacité calorifique à pression constante $C_p^0(UO_2)$ de l'UO_2 à haute température à la création de ces défauts (également §0 l'évolution de $C_p^0(UO_2)$ en fonction de la température). La constante de Frenkel suit une loi d'Arrhenius avec la température et peut s'écrire :

$$K_{FO} = \exp\left(\frac{1}{R} \cdot \left(\Delta S_{FO}^0 - \frac{\Delta H_{FO}^0}{T}\right)\right) \qquad (66)$$

Breitung [78BRE] propose des valeurs pour ces deux paramètres :

$\Delta H_{FO}^0 = 315{,}5 \pm 20$ kJ.mol^{-1}

$\Delta S_{FO}^0 = 65{,}98 \pm 1{,}05$ J.mol^{-1}.K^{-1}

Les fractions molaires de défauts peuvent être alors calculées à différentes températures comme présenté sur les trois figures qui suivent (Figure 114, Figure 115 et Figure 116), respectivement à 1000 K, 1600 K et 2200 K.

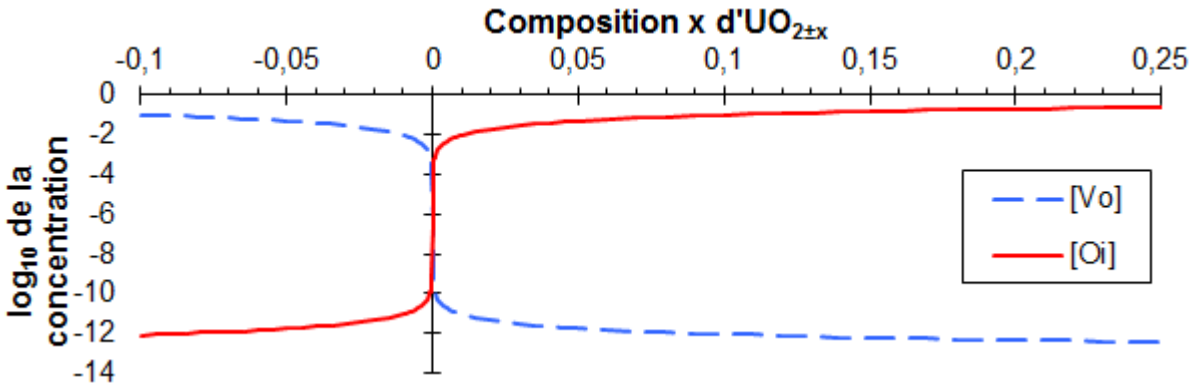


*Figure 114 : Evolution à **1000 K** du logarithme des fractions molaires en oxygène interstitiel $[O_i]$ et lacunaire $[V_O]$ en fonction de la composition x dans $UO_{2\pm x}$*

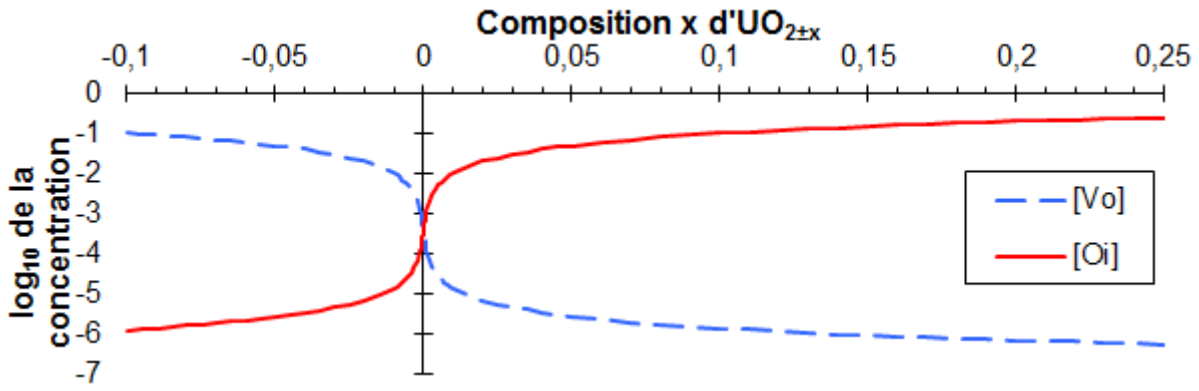


*Figure 115 : Evolution à **1600 K** du logarithme des fractions molaires en oxygène interstitiel $[O_i]$ et lacunaire $[V_O]$ en fonction de la composition x dans $UO_{2\pm x}$*

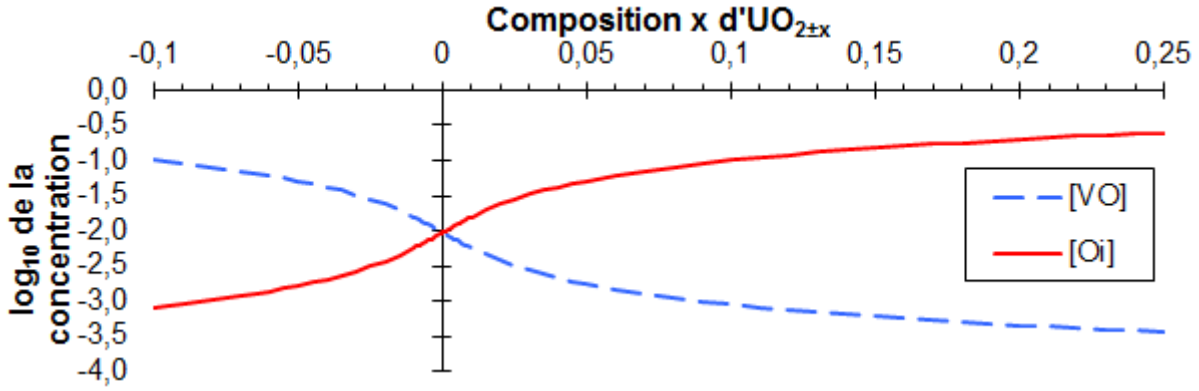


*Figure 116 : Evolution à **2200 K** du logarithme des fractions molaires en oxygène interstitiel $[O_i]$ et lacunaire $[V_O]$ en fonction de la composition x dans $UO_{2\pm x}$*

Ces trois graphiques permettent de mettre en évidence que la traversée de la stœchiométrie parfaite $UO_{2,00}$ occasionne un saut des concentrations de défauts. Ce saut est d'autant plus grand et abrupte que la température est basse. Il faut donc s'attendre à un changement brutal des propriétés de diffusion lorsque la composition de l'oxyde passe de la sous-stœchiométrie à la sur-stœchiométrie.

Breitung utilise ensuite la théorie dynamique de la diffusion intrinsèque dans les cristaux [58RIC] pour proposer une formulation du coefficient de diffusion intrinsèque de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$. La diffusion de l'oxygène pouvant se faire indépendamment (mais simultanément) par migration soit des lacunes, soit des interstitiels, son coefficient de diffusion intrinsèque s'exprime par la relation suivante :

$$D_O^{UO_{2\pm x}*} = D_{V_O}^O \cdot [V_O] \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{V_O}^m}{R \cdot T}\right) + 2 \cdot D_{O_i}^O \cdot [O_i] \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{O_i}^m}{R \cdot T}\right) \quad (67)$$

Partie lacunaire **Partie interstitielle**

Il reste à présent à déterminer les quatre paramètres physiques que sont les coefficients pré-exponentiels et les enthalpies de migration des deux défauts. Ils ont été évalués en considérant que :

- A la stricte stœchiométrie les défauts prédominants sont ceux issus de la formation de paires de Frenkel. Leur migration va dépendre du nombre de défauts activés par la température. La barrière d'enthalpie dominante est alors la formation de la paire.

- Pour UO_{2+x} l'oxygène interstitiel devient dominant $[O_i] >> [V_O]$ et le deuxième terme, dans l'équation précédente devient prépondérant. Les déterminations expérimentales de $D_O^{UO_{2\pm x}*}$ conduisent alors au facteur pré-exponentiel et à l'enthalpie de migration. Breitung [78BRE] regroupe toutes les déterminations expérimentales et les compare à ses résultats théoriques. Le nombre de déterminations étant important et leur nombre bien reparti en composition, les résultats de son modèle sont très pertinents.

- Pour UO_{2-x} en l'absence de résultats expérimentaux de coefficients d'auto-diffusion, Breitung [78BRE] utilise une estimation de la diffusion chimique à 2150 K, pour un rapport $\frac{O}{U} = 1{,}92$, convertie ensuite en coefficient d'auto-diffusion. Le facteur pré-exponentiel est ensuite déterminé en fixant l'enthalpie de migration.

Pour l'ensemble du domaine de composition, c'est-à-dire $UO_{2\pm x}$, ce dernier propose la relation suivante pour évaluer le coefficient d'auto-diffusion de l'oxygène :

$$D_O^{UO_{2\pm x}*} = \underbrace{1{,}14 \cdot [V_O] \cdot \exp\left(-\frac{263\,600}{R \cdot T}\right)}_{\text{Partie lacunaire}} + \underbrace{1{,}33 \cdot 10^{-2} \cdot [O_i] \cdot \exp\left(-\frac{99\,585}{R \cdot T}\right)}_{\text{Partie interstitielle}} \quad (68)$$

Comme cela a été mentionné dans la synthèse bibliographique (Chapitre 1, §7.4) le coefficient de diffusion intrinsèque est bien la somme des coefficients de diffusion de diffusion intrinsèque associés à chacun des défauts (lacune et interstitiels).

Dans la partie sur-stœchiométrique, la concentration en interstitiels est importante (Figure 114, Figure 115 et Figure 116). Les propriétés de diffusion seront donc majoritairement dues aux interstitiels. Il est déjà possible de voir que l'énergie d'activation pour ce type de défaut est proche de 100 $kJ.mol^{-1}$. Cette valeur d'énergie d'activation est très proche de celle trouvée durant les études expérimentales correspondant à l'évolution de la vitesse d'oxydation avec la température (Chapitre 4, §8).

Le coefficient de diffusion intrinsèque, calculé selon cette relation, est représenté sur la Figure 117. Sa valeur dans le domaine sous-stœchiométrique est inférieure à celle correspondant à la surstœchiométrie. Cela est d'autant plus vrai que la température est faible.

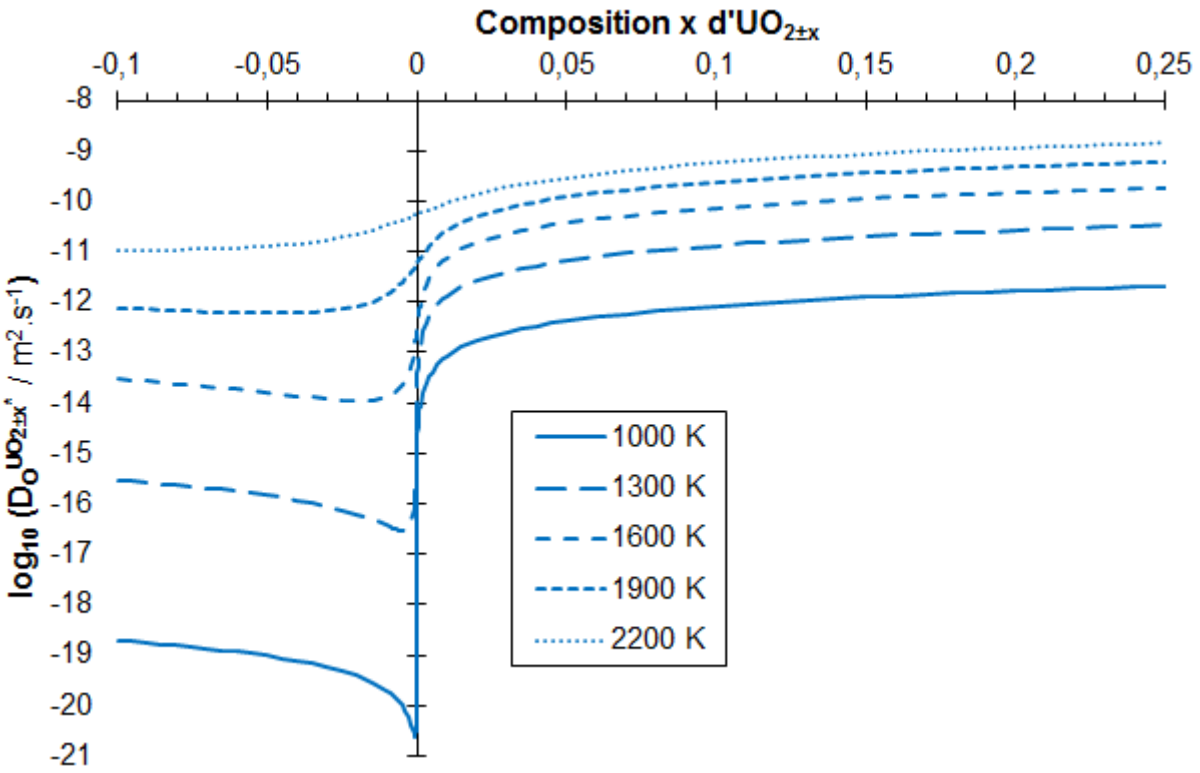


Figure 117 : Evolution du coefficient de diffusion intrinsèque de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$ en fonction de la composition pour plusieurs températures selon le modèle de Breitung [78BRE]

Il est important de noter que Breitung [78BRE] fixe lui-même une enthalpie de migration des lacunes (défaut dominant coté sous-stœchiométrique) à une valeur très élevée égale à 263,6 kJ.mol^{-1}. Cette valeur est très supérieure à celle proposée à la même époque par Catlow et Lidiard [75CAT] de 24,1 kJ.mol^{-1}. Breitung [78BRE] propose d'engager de nouvelles déterminations expérimentales pour résoudre ces incohérences.

Les conditions de mesures pour le domaine sous-stœchiométrique sont délicates à fixer expérimentalement car les pressions partielles d'oxygène à maintenir sont extrêmement basses. Cela sera montré plus loin dans ce chapitre (§3.2, Figure 121). La seule détermination à ce jour est celle entreprise par Kim et Olander [81KIM] en se calant sur la limite de phase U-UO_{2-x}. Le coefficient de diffusion intrinsèque déterminé par ces derniers - de l'ordre de 10^{-5} cm^2.s^{-1} à 2150 K - est de fait très différent de celui recalculé par Breitung égal à $9{,}7 \cdot 10^{-8}$ cm^2.s^{-1}. Ainsi la diffusion dans le domaine sous-stœchiométrique serait bien plus importante que calculée par Breitung [78BRE].

De plus, Kim et Olander [81KIM] proposent une enthalpie de migration de 49,0 kJ.mol^{-1} plus proche de celle proposée par Catlow et Lidiard [75CAT]. Dans ces conditions la relation donnant la variation du coefficient de diffusion intrinsèque dans tout le domaine devient :

$$D_O^{UO_{2\pm x}*} = \underbrace{4{,}4 \cdot 10^{-4} \cdot [V_O] \cdot \exp\left(-\frac{48952}{R \cdot T}\right)}_{\text{Partie lacunaire}} + \underbrace{1{,}33 \cdot 10^{-2} \cdot [O_i] \cdot \exp\left(-\frac{99585}{R \cdot T}\right)}_{\text{Partie interstitielle}} \qquad (69)$$

Le coefficient de diffusion intrinsèque, calculé selon cette relation, est représenté sur la Figure 118. Dans ce cas-là, sa valeur dans le domaine sous-stœchiométrique est bien plus élevée que précédemment.

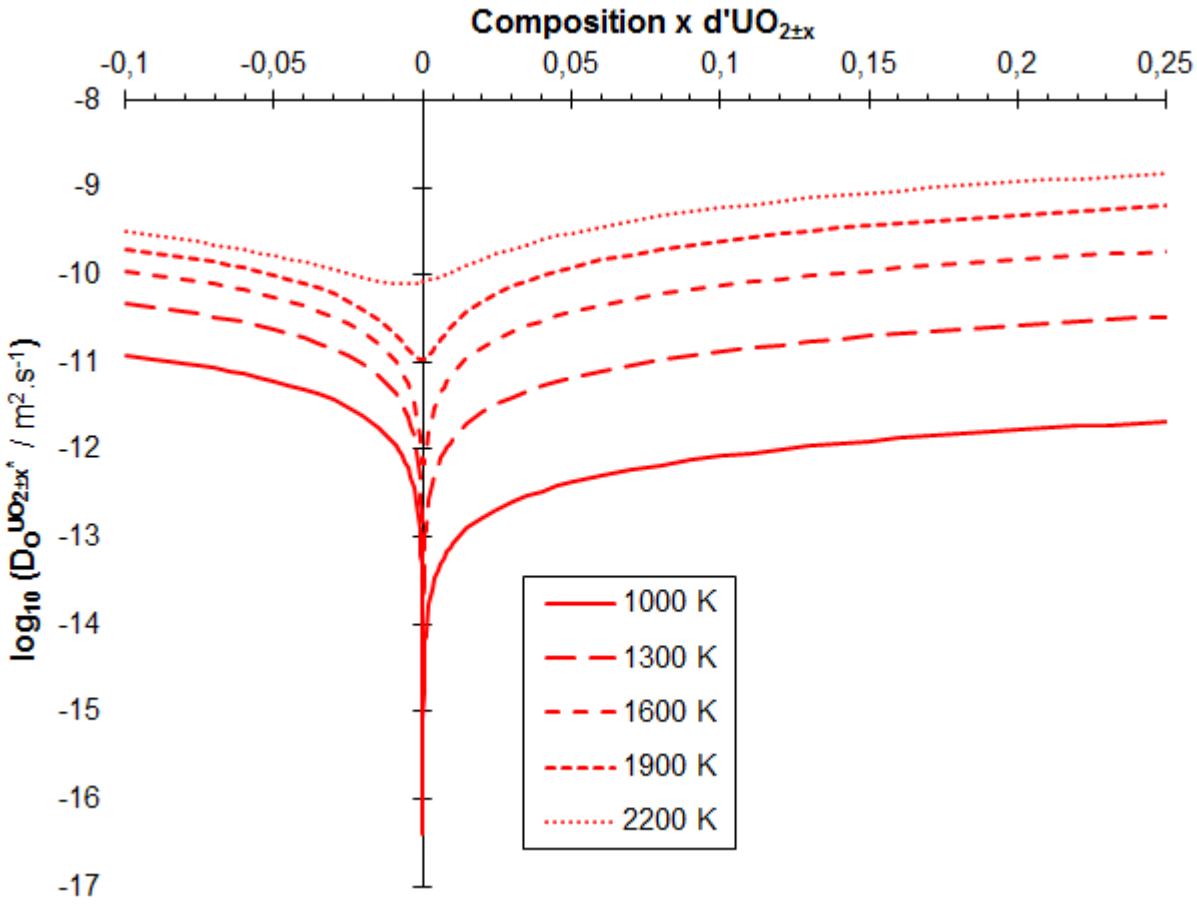


Figure 118 : Evolution du coefficient de diffusion intrinsèque de l'oxygène dans l'$UO_{2\pm x}$ en fonction de la composition pour plusieurs températures selon le Modèle de Breitung [78BRE], enrichi des valeurs de Kim et Olander [81KIM] dans le domaine sous-stœchiométrique

Pour la suite de ce travail, le modèle conservé pour le calcul du coefficient de diffusion intrinsèque de l'oxygène dans UO_{2+x} sera celui de Breitung [78BRE], enrichi des valeurs de Kim et Olander [81KIM] dans le domaine sous-stœchiométrique. Ce modèle est valable pour des compositions (*x)* positives et négatives.

Le choix de ce modèle plutôt que celui de Breitung seulement influence les modélisations dès lors que la valeur de x est négative : côté interface oxyde/carbure. Il n'y a quasiment aucun changement du coefficient de diffusion intrinsèque dans la partie sur-stœchiométrique de l'oxyde : coté interface oxyde/atmosphère.

Toutes les données nécessaires pour évaluer le coefficient de diffusion intrinsèque de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$ étant établies, il est possible de tracer son évolution en fonction de la température pour différentes compositions sous et sur-stœchiométrique (Figure 119).

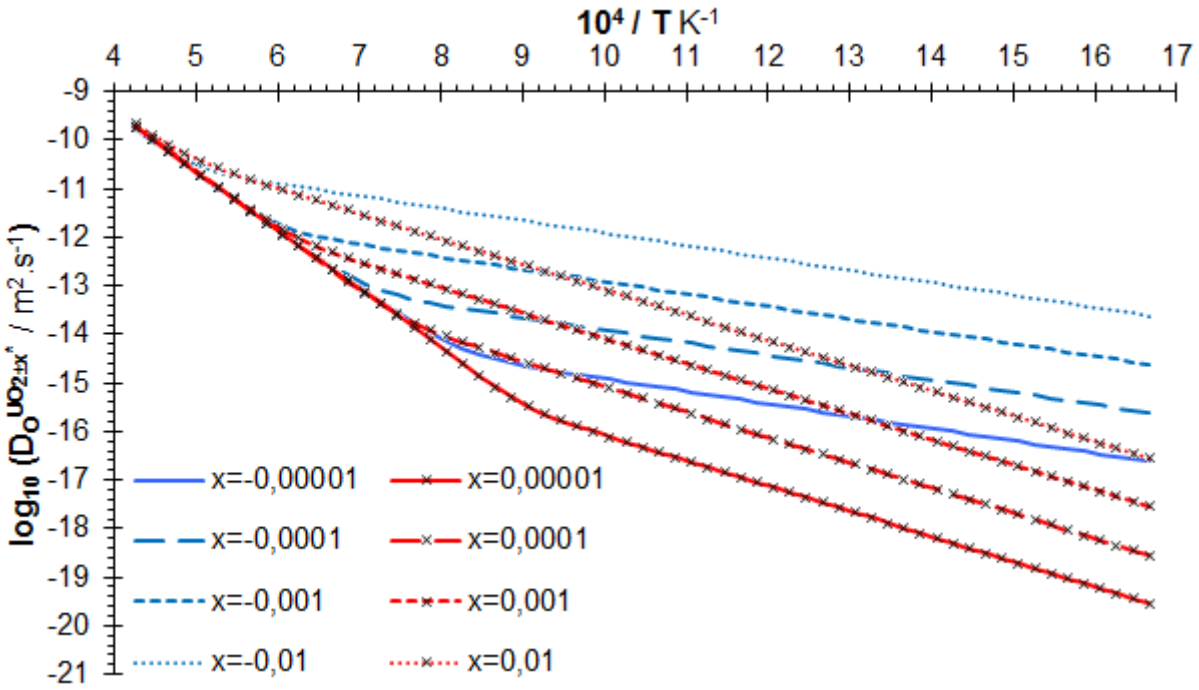


Figure 119 : Evolution du coefficient de diffusion intrinsèque de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$ en fonction de la température pour plusieurs compositions sous et sur-stœchiométriques (Modèle de Breitung [78BRE] enrichi des valeurs de Kim et Olander [81KIM])

A basse température, en représentation d'Arrhenius, le coefficient de diffusion intrinsèque de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$ forme des droites de même pente dans chacun des domaines de composition (sous ou sur-stœchiométrique). Cette pente est plus élevée dans le cas des compositions sur-stœchiométriques.

A haute température, quelle que soit la composition, le coefficient de diffusion intrinsèque de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$ n'est jamais inférieur à une courbe limite qui est en fait le coefficient d'auto-diffusion pour la composition stœchiométrique UO_2.

3. Détermination du coefficient d'inter-diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$

Breitung [78BRE] a également proposé une expression analytique pour calculer le coefficient d'inter-diffusion de l'oxygène dans UO_{2+x} à partir de son coefficient de diffusion intrinsèque. Cependant les calculs pour y parvenir n'ont pas été détaillés. Les paragraphes suivants expliquent comment Breitung [78BRE] a procédé pour l'obtenir.

3.1. Application de la loi de Darken pour la diffusion de l'oxygène dans le composé $UO_{2\pm x}$

Le traitement de l'oxydation d'UC, par un processus limitant de diffusion dans $UO_{2\pm x}$, nécessite de connaître le coefficient d'inter-diffusion car ce dernier est celui opérant pour des conditions où il existe un gradient de potentiel chimique. En effet le flux d'oxygène transitant localement au travers d'une couche d'UO_2 s'écrira sous la forme :

$$\overrightarrow{J_O} = -D_O^{UO_{2\pm x}} \cdot \overrightarrow{\nabla(c_O)} \qquad (70)$$

A partir des coefficients coefficient de diffusion intrinsèque de l'oxygène $D_O^{UO_{2\pm x}{}^*}$ et de l'uranium $D_U^{UO_{2\pm x}{}^*}$ dans $UO_{2\pm x}$, il est possible d'obtenir le coefficient d'inter-diffusion $D_O^{UO_{2\pm x}}$. Pour cela, il faut appliquer la relation de Darken précédemment établie (Chapitre 1, §7.5.4) qui fait intervenir le gradient de potentiel chimique de l'espèce considérée, en relation avec la composition et les gradients de composition au sein du matériau.

$$D_O^{UO_{2\pm x}} = \left(x_U \cdot D_O^{UO_{2\pm x}{}^*} + x_O \cdot D_U^{UO_{2\pm x}{}^*}\right) \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln(\gamma_O)}{\partial \ln(x_O)}\right) \qquad (71)$$

x_U et x_O s'expriment en fonction de la composition locale x de l'oxyde :

$$x_U = \frac{1}{3+x} \quad \text{et} \quad x_O = \frac{2+x}{3+x}$$

L'écart de composition x de l'oxyde $UO_{2\pm x}$ peut donc facilement s'exprimer en fonction de la fraction molaire d'oxygène :

$$x = -\frac{3 \cdot x_O - 2}{x_O - 1} \qquad (72)$$

Le coefficient d'activité de l'oxygène dans le solide γ_O peut s'exprimer en fonction de la pression d'O_2 en équilibre thermodynamique avec le solide $UO_{2\pm x}$. En effet, à l'équilibre thermodynamique, la relation suivante s'applique :

$$\frac{1}{2} \cdot O_2^{gaz} \Leftrightarrow O^{UO_{2\pm x}} \qquad (73)$$

L'expression de l'activité de l'oxygène dans le gaz et dans l'oxyde, associé à cet équilibre s'écrit :

$$\mu_O = \mu_O^0 + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{ref}^{\frac{1}{2}}}\right) = \mu_O^0 + R \cdot T \cdot \ln(\gamma_O \cdot x_O)$$
$$\Rightarrow \quad \ln\left(\frac{p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{ref}^{\frac{1}{2}}}\right) = \ln(\gamma_O \cdot x_O) \tag{74}$$

Différentier cette dernière relation par rapport à $\ln(x_O)$ donne la nouvelle égalité :

$$\frac{\partial \ln\left(\frac{p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{ref}^{\frac{1}{2}}}\right)}{\partial \ln(x_O)} = \frac{\partial \ln(x_O)}{\partial \ln(x_O)} + \frac{\partial \ln(\gamma_O)}{\partial \ln(x_O)} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial \ln\left(\frac{p_{O_2}}{p_{ref}}\right)}{\partial \ln(x_O)} = 1 + \frac{\partial \ln(\gamma_O)}{\partial \ln(x_O)} \tag{75}$$

A présent, le terme contenant le coefficient d'activité de l'oxygène γ_O dans le solide, intervenant dans l'équation de Darken, peut être remplacé par une expression contenant la pression d'O_2 en équilibre gazeux avec ce même solide.

De plus, les déterminations expérimentales compilées et analysées par Matzke [87MAT] ont montré que $D_U^{UO_{2\pm x}{}^*} << D_O^{UO_{2\pm x}{}^*}$ (l'uranium diffusant dans le meilleur des cas 1000 fois moins vite que l'oxygène), et ce quel que soit la concentration et la température. De ce fait, il est possible de considérer que l'uranium est immobile ce qui simplifie grandement l'expression du coefficient d'inter-diffusion de l'oxygène dans UO_{2+x} :

$$D_O^{UO_{2\pm x}} = x_U \cdot D_O^{UO_{2\pm x}{}^*} \cdot \left(1 + \frac{\partial \ln(\gamma_O)}{\partial \ln(x_O)}\right) = X_U \cdot D_O^{UO_{2\pm x}{}^*} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial \ln\left(\frac{p_{O_2}}{p_{ref}}\right)}{\partial \ln(x_O)}$$
$$\Rightarrow D_O^{UO_{2\pm x}} = (1 - x_O) \cdot D_O^{UO_{2\pm x}{}^*} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial \ln\left(\frac{p_{O_2}}{p_{ref}}\right)}{\partial \ln(x_O)} \tag{76}$$

Expérimentalement, les mesures des pressions d'équilibre d'O_2 ont été exprimées ou mesurées en fonction de la composition x de l'oxyde $UO_{2\pm x}$. Afin de faire apparaître la composition x dans l'expression du coefficient d'inter-diffusion de l'oxygène, il faut procéder à quelques changements de variable.

$$\frac{\partial}{\partial x_O} = \frac{\partial}{\partial \ln(x_O)} \cdot \frac{\partial \ln(x_O)}{\partial x_O} = \frac{1}{x_O} \cdot \frac{\partial}{\partial \ln(x_O)} \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial \ln(x_O)} = x_O \cdot \frac{\partial}{\partial x_O} \tag{77}$$

Avec cette nouvelle relation, $D_O^{UO_{2\pm x}}$ s'exprime différemment :

$$D_O^{UO_{2\pm x}} = (1 - x_O) \cdot x_O \cdot D_O^{UO_{2\pm x}\,*} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial \ln\left(\frac{p_{O_2}}{p_{ref}}\right)}{\partial x_O} \tag{78}$$

L'opérateur différentiel $\frac{\partial}{\partial x_O}$ peut s'exprimer en fonction de la composition x de l'oxyde :

$$\frac{\partial}{\partial x_O} = \frac{\partial}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial x_O} = \frac{1}{(x_O - 1)^2} \cdot \frac{\partial}{\partial x} = (3 + x)^2 \cdot \frac{\partial}{\partial x} \tag{79}$$

A présent, $D_O^{UO_{2\pm x}}$ s'écrit directement en fonction de la composition :

$$\begin{aligned} D_O^{UO_{2\pm x}} &= \frac{2+x}{(3+x)^2} \cdot D_O^{UO_{2\pm x}\,*} \cdot \frac{1}{2} \cdot (3+x)^2 \cdot \frac{\partial \ln\left(\frac{p_{O_2}}{p_{ref}}\right)}{\partial x} \\ \Rightarrow \quad D_O^{UO_{2\pm x}} &= D_O^{UO_{2\pm x}\,*} \cdot \frac{2+x}{2} \cdot \frac{\partial \ln\left(\frac{p_{O_2}}{p_{ref}}\right)}{\partial x} \end{aligned} \tag{80}$$

La relation précédente permet de calculer le coefficient d'inter-diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$, à partir du coefficient de diffusion intrinsèque de ce dernier dans $UO_{2\pm x}$ à la même composition et de la variation de la pression d'oxygène à l'équilibre avec la composition. Cette expression est la même que celle proposée par Breitung [78BRE].

Le calcul peut être effectué à condition de disposer des données thermodynamiques qui caractérisent l'évolution de la pression d'oxygène en équilibre avec cet oxyde en fonction de la composition.

3.2. Calculs de la pression d'oxygène en équilibre avec $UO_{2\pm x}$

L'étude de l'évolution de la pression d'oxygène, en équilibre avec $UO_{2\pm x}$, en fonction de la composition et de la température, permettra d'obtenir le terme thermodynamique pour le calcul du coefficient d'inter-diffusion de l'oxygène : $\frac{\partial}{\partial x}\ln\left(\frac{p_{O_2}}{p_{ref}}\right)$ (§3.1).

Cette étude repose tout d'abord sur les valeurs du potentiel chimique d'oxygène. Ces calculs ont été réalisés pour différentes composition, variant entre les deux limites du domaine d'existence de l'$UO_{2\pm x}$, par Chatillon C. (laboratoire ***SIMaP***[3]) et Rado C. avec le logiciel Thermocalc. La base de données thermodynamiques utilisée est celle proposée par Guéneau et al. [06GUE]. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 120.

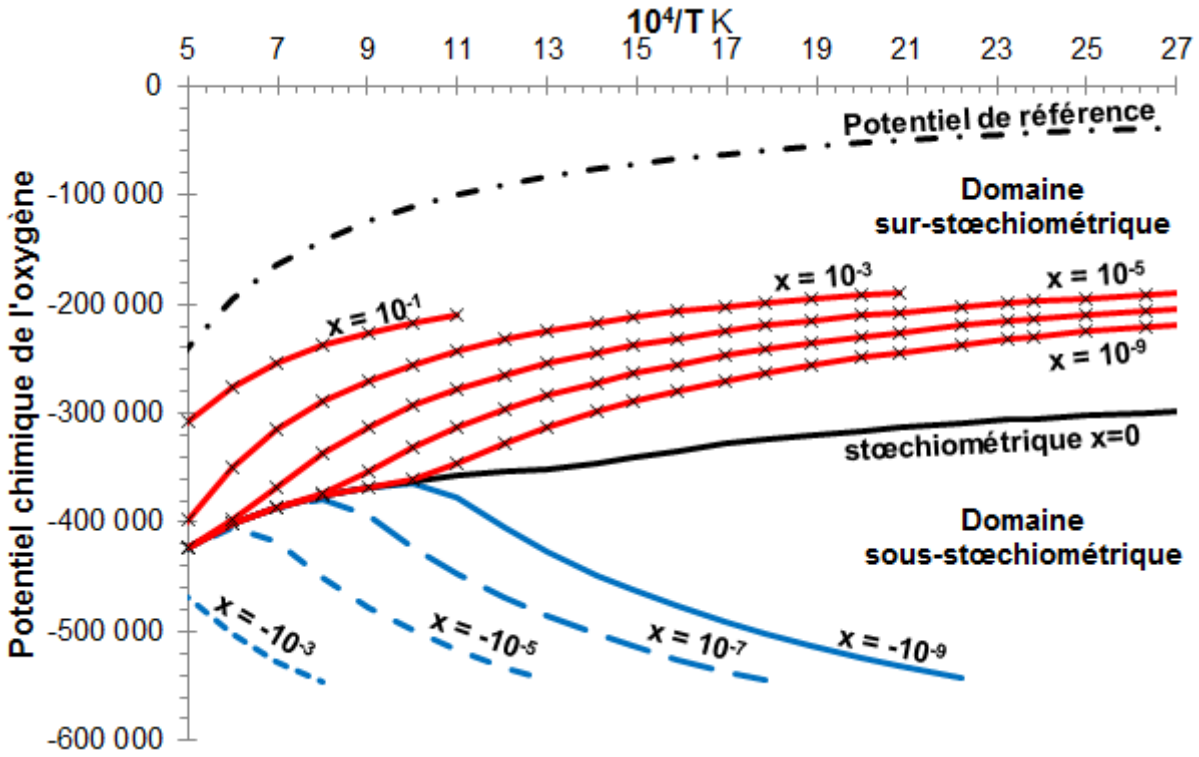


Figure 120 : Evolution du potentiel chimique d'oxygène en équilibre avec $UO_{2\pm x}$ en fonction de l'inverse de la température pour plusieurs compositions sous et sur-stœchiométriques

Afin d'obtenir le rapport des pressions intervenant dans le paramètre thermodynamique, il suffit d'appliquer la relation liant la pression au potentiel chimique :

$$\ln\left(\frac{p_{O_2}}{p_{ref}}\right) = \frac{2}{R\cdot T}\cdot\left(\mu_{O_2}^{UO_{2\pm x}} - \mu_{O_2}^{ref(T)}\right) \qquad (81)$$

L'évolution du rapport des pressions d'oxygène pour plusieurs compositions en fonction de la température est représentée en coordonnées d'Arrhenius sur la Figure 121

[3] Laboratoire de Science et Ingénierie des MAtériaux et Procédés

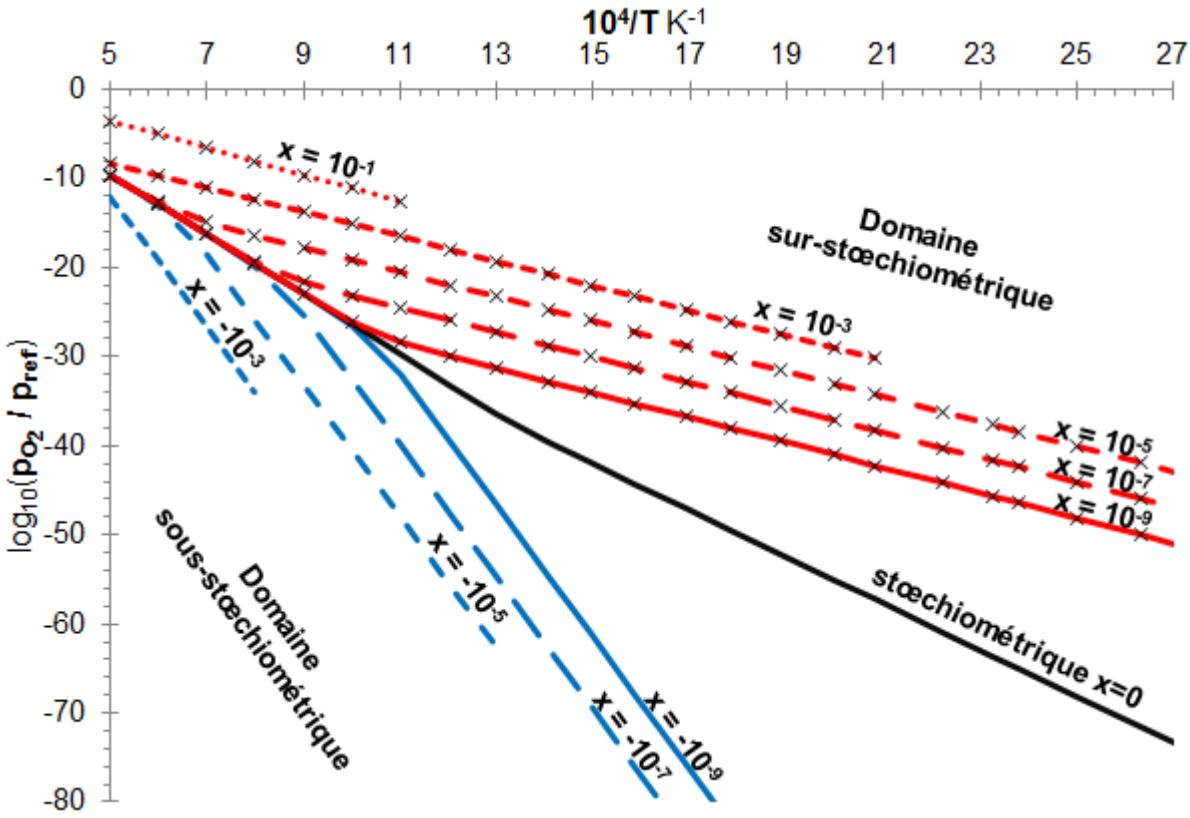


Figure 121 : Evolution de la pression d'oxygène en équilibre avec $UO_{2\pm x}$ en fonction de l'inverse de la température pour plusieurs compositions sous et sur-stœchiométriques

Les résultats obtenus mettent en évidence l'existence de deux domaines de composition possédant une limite stricte caractérisée par la stœchiométrie d'UO_2. Dans chacun des trois cas, la pression d'oxygène à composition constante évolue suivant une loi très simple avec la température. Les représentations à basse température sont des droites en coordonnées d'Arrhenius.

L'évolution de l'abscisse à l'origine de ces droites ainsi que leur pente en fonction de la composition sont représentées sur les deux figures qui suivent (Figure 122 et Figure 123).

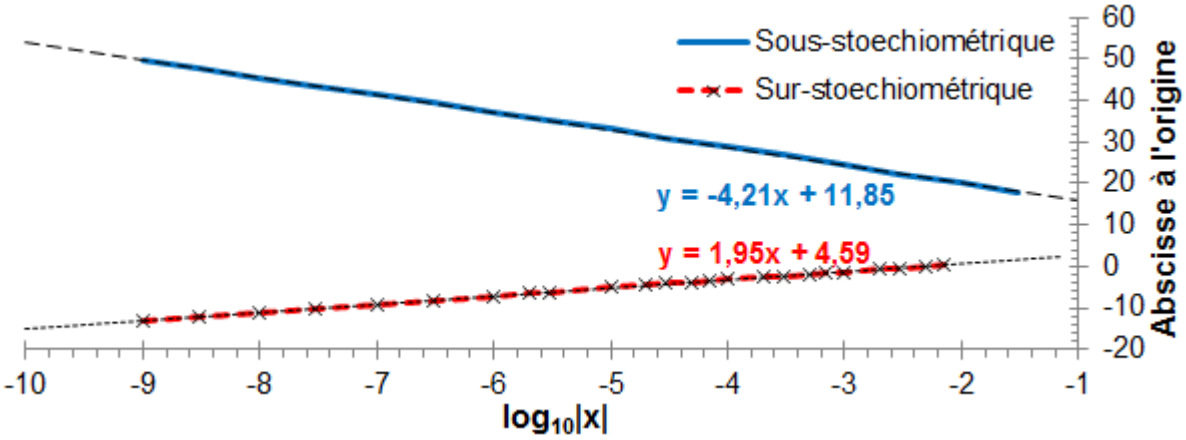


Figure 122 : Evolution de l'abscisse à l'origine des droites d'Arrhenius prises à basse température en fonction de $\log_{10}|x|$ pour les compositions sous et sur-stœchiométriques

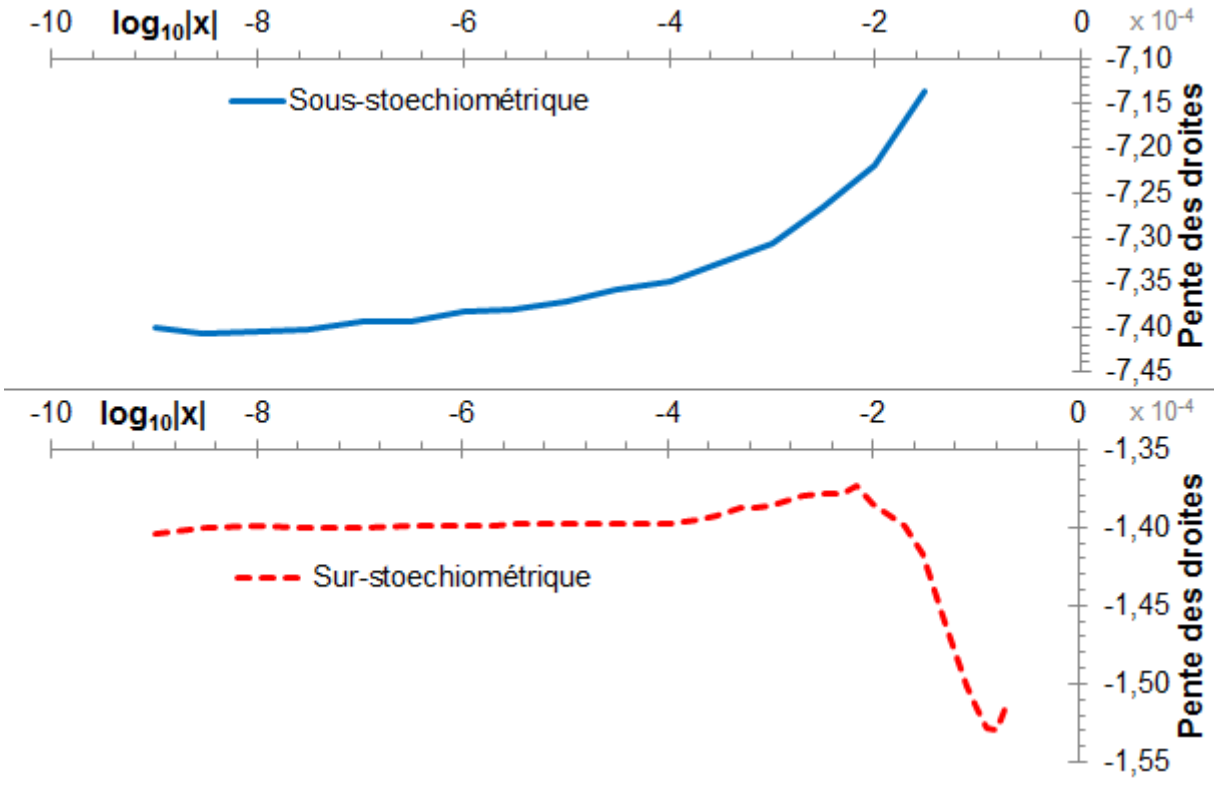


Figure 123 : Evolution des pentes des droites d'Arrhenius prises à basse température en fonction du logarithme de la composition sous et sur-stœchiométriques

Que ce soit dans le domaine sous ou sur-stœchiométrique, l'abscisse à l'origine des droites en coordonnées d'Arrhenius sur la Figure 121 forme des droites en fonction du logarithme de la valeur absolue de la composition. En revanche, dans une première approximation, leur pente varie très peu et peut être considérée comme constante. Ceci permet de déterminer des corrélations faciles à manipuler pour évaluer la pression d'oxygène en équilibre thermodynamique à une température et une composition donnée.

- Composition stœchiométrique : Le rapport des pressions d'oxygène suit une loi d'Arrhenius unique et peut s'exprimer simplement comme suit :

$$\frac{p^{0}_{O_2}}{p_{ref}} = 10^{\frac{A^0}{R\cdot T}+B^0} = 10^{-\frac{279\cdot 10^3}{R\cdot T}+7{,}24} \qquad (82)$$

- Domaine sous-stœchiométrique : Le rapport des pressions d'oxygène est très bas et évolue rapidement avec la température sans dépasser celui qu'impose la stœchiométrie. Cela explique les difficultés rencontrées par les différents auteurs à mettre l'oxyde UO_{2-x} en équilibre thermodynamique contrôlé par l'atmosphère (§2). Lorsque ce rapport est très différent de celui qu'impose la stœchiométrie, il peut être exprimé comme suit :

$$\frac{p^{-}_{O_2}}{p_{ref}} = 10^{\frac{A^{-}_{BT}}{R\cdot T}+B^{-}_{a}\cdot\log_{10}|x|+B^{-}_{b}} \cong 10^{-\frac{614\cdot 10^3}{R\cdot T}-4{,}21\cdot\log_{10}|x|+11{,}9} \qquad (83)$$

- Domaine sur-stœchiométrique : Le rapport des pressions d'oxygène est plus élevé que celui qu'impose la stœchiométrie. Lorsque ce rapport est très différent de celui qu'impose la stœchiométrie, il peut être exprimé comme suit :

$$\frac{p^{+}_{O_2}}{p_{ref}} = 10^{\frac{A^{+}_{BT}}{R\cdot T}+B^{+}_{a}\cdot\log_{10}|x|+B^{+}_{b}} \cong 10^{-\frac{116\cdot 10^{3}}{R\cdot T}+1{,}95\cdot\log_{10}|x|+4{,}59} \qquad (84)$$

A 257℃ (530 K), dans le cas le plus favorable, le rapport des pressions dans l'oxyde sur-stœchiométrique vaut 10^{-27}, ce qui est très faible. Cette hypothèse avait été énoncée dans les chapitres précédents (Chapitre 4, §4.4) pour justifier que la baisse de la pression partielle d'oxygène n'avait aucun rôle sur la vitesse apparente de l'oxydation d'UC.

3.3. Détermination du paramètre thermodynamique intervenant dans l'équation de Darken

Précédemment dans ce chapitre (§3.1), le coefficient d'inter-diffusion de l'oxygène $D_O^{UO_{2\pm x}}$ dans l'oxyde $UO_{2\pm x}$ a été exprimé en fonction de son coefficient de diffusion intrinsèque $D_O^{UO_{2\pm x}{}^{*}}$ et de la composition locale de l'oxyde. Dans cette formulation apparait le paramètre thermodynamique $\frac{\partial}{\partial x}\ln\left(\frac{p_{O_2}}{p_{ref}}\right)$, engendré par le gradient d'activité de l'oxygène dû au gradient de composition.

Les relations analytiques déterminées dans le paragraphe précédent (§3.2) permettent d'évaluer le paramètre thermodynamique à basse température (Pour des valeurs du rapport des pressions très différent de celui qu'impose la stœchiométrie sur la Figure 121). Il suffit de dériver leur logarithme par rapport à la composition :

- Domaine sous-stœchiométrique :

$$\frac{\partial}{\partial x}\ln\left(\frac{p^{-}_{O_2}}{p_{ref}}\right) = \frac{B^{-}_{a}}{x} \qquad (85)$$

- Domaine sur-stœchiométrique :

$$\frac{\partial}{\partial x}\ln\left(\frac{p^{+}_{O_2}}{p_{ref}}\right) = \frac{B^{+}_{a}}{x} \qquad (86)$$

Il est ainsi possible de les tracer en fonction de la température pour plusieurs compositions (Figure 126), ou en fonction de la composition pour plusieurs températures (Figure 125).

De plus, d'après les résultats donnés par Thermocalc, ce coefficient est d'une part continu à la traversée de la stœchiométrie et d'autre part atteint son maximum à la stœchiométrie. Le graphique de la Figure 124 donne la valeur du coefficient thermodynamique $\frac{\partial}{\partial x}\ln\left(\frac{p_{O_2}}{p_{ref}}\right)$ à la stœchiométrie en fonction de la température.

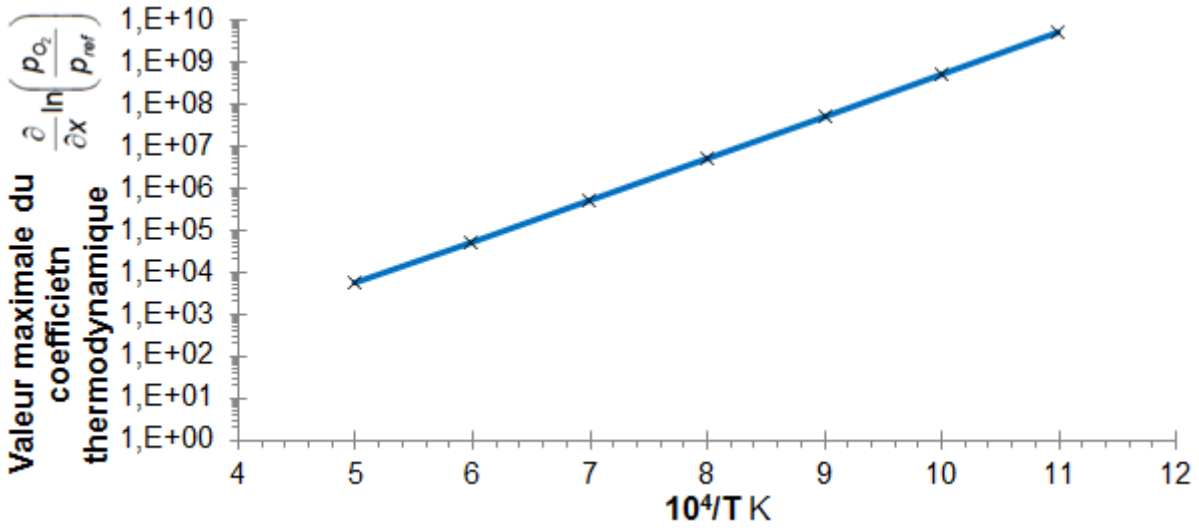


Figure 124 : Evolution de la valeur maximale du coefficient thermodynamique prise lorsque la composition est stœchiométrique en fonction de la température en coordonnées d'Arrhenius

A la stœchiométrie, le coefficient thermodynamique forme une droite en coordonnée d'Arrhenius et peut s'exprimer analytiquement comme suit :

$$\frac{\partial}{\partial x}\ln\left(\frac{p^0_{O_2}}{p_{ref}}\right) = 10^{\frac{A_{\max}}{R\cdot T}+B_{\max}} \cong 10^{\frac{82700}{R\cdot T}-1{,}25} \qquad (87)$$

Le modèle ainsi construit suppose que « loin » de la stœchiométrie le coefficient thermodynamique est simplement inversement proportionnel à la composition jusqu'à son maximum déterminé par la relation précédente. Afin d'éviter une évolution brutale de ce dernier au voisinage de sa valeur limite haute, je réalise le lissage suivant :

$$\begin{aligned} x\le 0 &: \frac{\partial}{\partial x}\ln\left(\frac{p^-_{O_2}}{p_{ref}}\right) \cong \left(\left(\frac{B^-_a}{x}\right)^{-1}+\left(10^{\frac{A_{\max}}{R\cdot T}+B_{\max}}\right)^{-1}\right)^{-1} \\ x\ge 0 &: \frac{\partial}{\partial x}\ln\left(\frac{p^+_{O_2}}{p_{ref}}\right) \cong \left(\left(\frac{B^+_a}{x}\right)^{-1}+\left(10^{\frac{A_{\max}}{R\cdot T}+B_{\max}}\right)^{-1}\right)^{-1} \end{aligned} \qquad (88)$$

L'évolution ainsi obtenue est représentée sur les deux figures qui suivent (Figure 124 et Figure 126). Le lissage se caractérise par « l'arrondissement » de la courbe entre les asymptotes obliques à gauche et à droite et le plateau au centre.

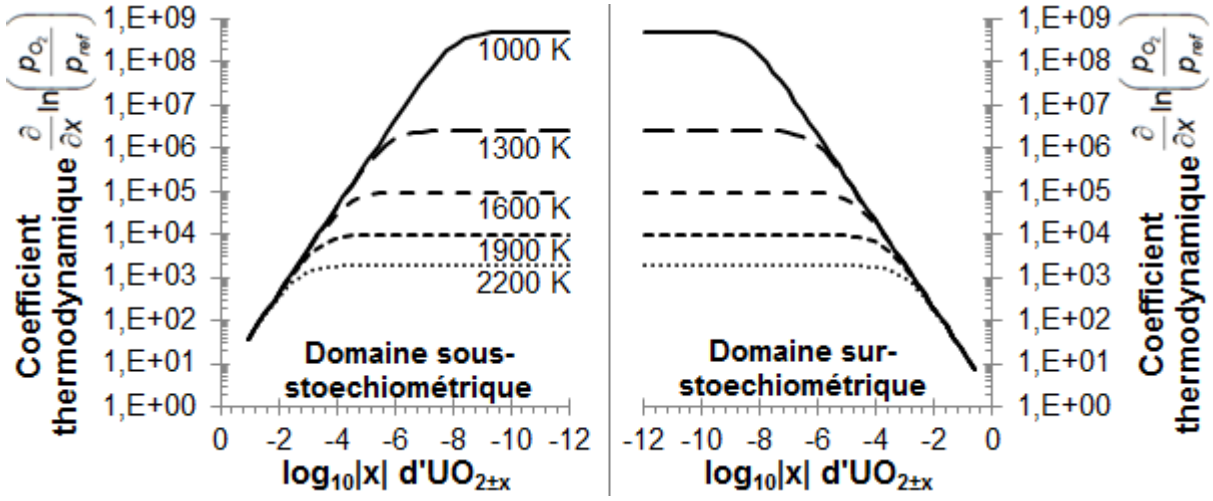


Figure 125 : Evolution du paramètre thermodynamique en fonction du logarithme décimal de la valeur absolue de la composition (composition sous-stœchiométrique à gauche et sur-stœchiométrique à droite) pour différentes températures

Pour des compositions très proches de la stœchiométrie (x=0), le paramètre thermodynamique est borné et continu de part et d'autre de la stœchiométrie. Sa valeur limite ne dépend que de la température.

Pour des compositions éloignées de la stœchiométrie (positives ou négatives), le paramètre thermodynamique tend vers une asymptote oblique qui décroit linéairement en fonction du logarithme décimal de la valeur absolue de la composition. La pente de l'asymptote est différente selon que les compositions sont négatives ou positives.

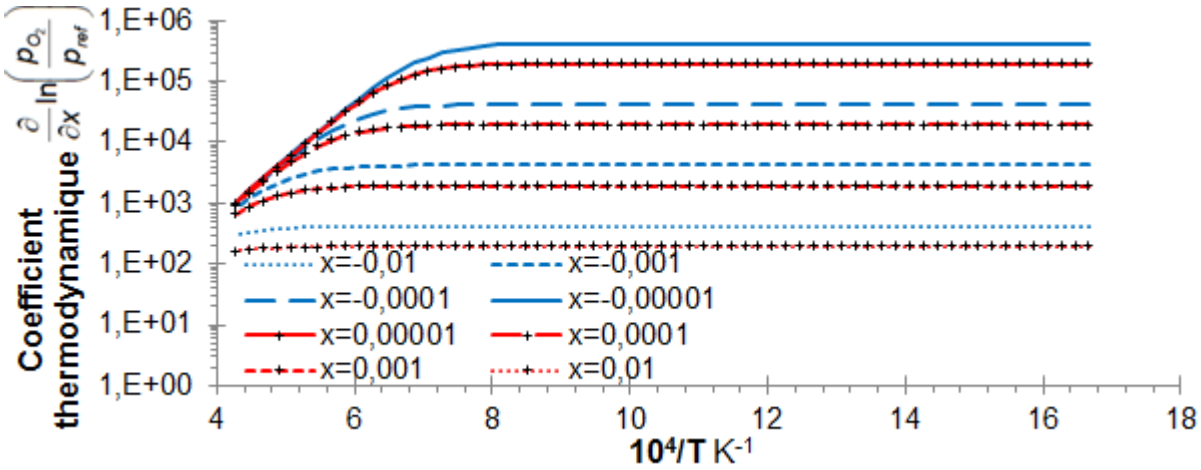


Figure 126 : Evolution du paramètre thermodynamique en fonction de l'inverse de la température pour différentes compositions sous et sur-stœchiométrique

A basse température, à composition fixe, le paramètre thermodynamique est constant. Sa valeur ne dépend que de la composition, est diffère légèrement pour des compositions de signe opposé.

A haute température, quelle que soit la composition et son signe, le paramètre thermodynamique tend vers une asymptote oblique unique qui décroit linéairement en fonction de $10^4/T$.

3.4. Calcul du coefficient d'inter-diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$

La loi de Darken explicitée précédemment (§3.1) donne le coefficient d'inter-diffusion en fonction du coefficient de diffusion intrinsèque et du paramètre thermodynamique.

Les graphiques qui suivent (Figure 127 et Figure 128) représentent l'évolution du coefficient d'inter-diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$ en fonction de la température et de la composition.

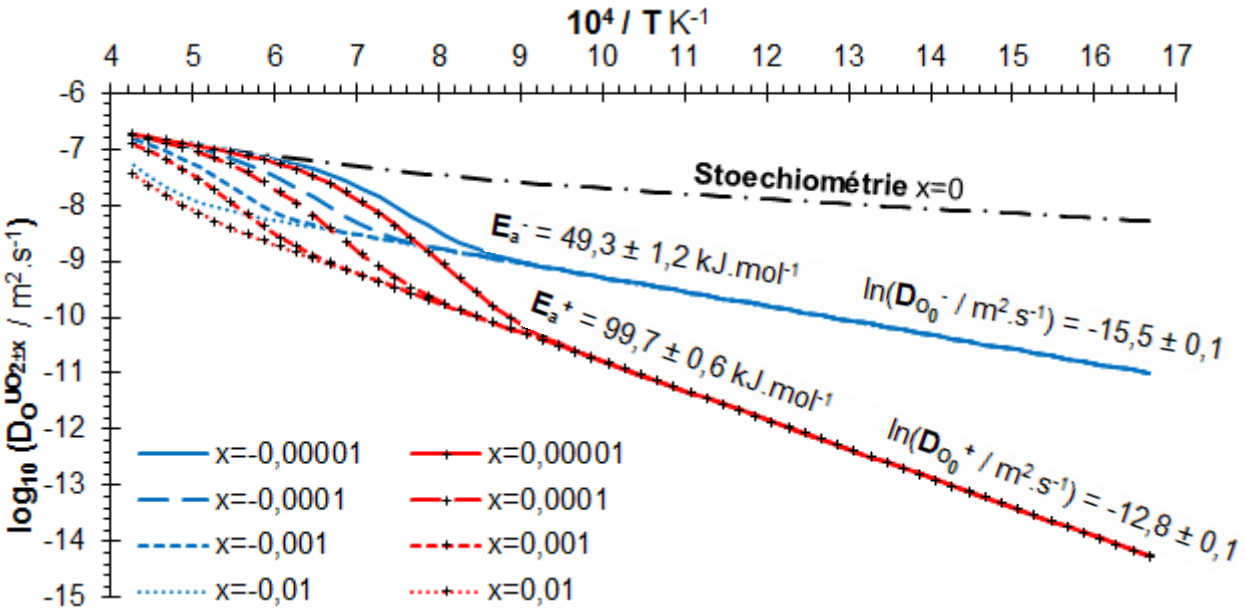


Figure 127 : Evolution du coefficient d'inter-diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$ en fonction de l'inverse de la température pour plusieurs compositions sur et sous-stœchiométriques

Le coefficient d'inter-diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$ à basse température ne dépend que de la température et du signe de la composition (sous ou sur-stœchiométrique). Il forme une droite en coordonnées d'Arrhenius qui peut s'écrire, respectivement dans les domaines sous et sur-stœchiométriques comme suit :

$$D_O^{UO_{2-x}} = D_{O_0}^{-} \cdot \exp\left(-\frac{E_a^{-}}{R \cdot T}\right) \qquad \text{et} \qquad D_O^{UO_{2+x}} = D_{O_0}^{+} \cdot \exp\left(-\frac{E_a^{+}}{R \cdot T}\right)$$

Il est actuellement possible d'évaluer deux énergies d'activations $\mathbf{E_a^-}$ et $\mathbf{E_a^+}$ ainsi que les deux coefficients pré-exponentiels $\mathbf{D_{O_0}^-}$ et $\mathbf{D_{O_0}^+}$:

x < 0	$\mathbf{E_a^-}$ = 49,3 ± 1,2 kJ.mol^{-1}	ln($\mathbf{D_{O_0}^-}$ / m^2.s^{-1}) = -15,5 ± 0,1
x > 0	$\mathbf{E_a^+}$ = 99,7 ± 0,6 kJ.mol^{-1}	ln($\mathbf{D_{O_0}^+}$ / m^2.s^{-1}) = -12,8 ± 0,1

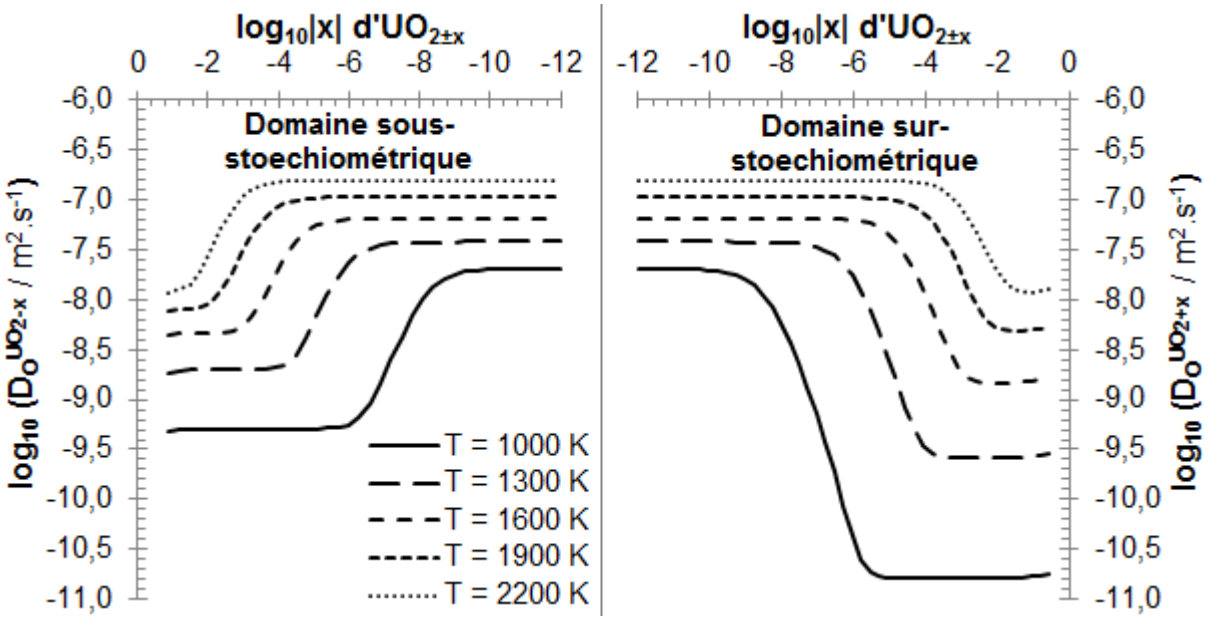


Figure 128 : Evolution du coefficient d'inter-diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$ en fonction du logarithme décimal de la valeur absolue de la composition (composition sous-stœchiométrique à gauche et sur-stœchiométrique à droite) pour différentes températures

Le coefficient d'inter-diffusion de l'oxygène dans UO_{2+x} représenté sur la Figure 128 montre qu'il existe trois paliers de valeurs selon la composition (L'évolution est continue d'un palier à un autre). La valeur du coefficient dans chacun des paliers ne dépendant plus que de la température. Cette observation vient compléter les commentaires précédents de la Figure 127.

3.5. Conclusion

L'inter-diffusion de l'oxygène à travers le dioxyde d'uranium est liée à un seul type de défaut : les paires de Frenkel. L'évaluation de ce coefficient – espèce mobile de façon prépondérante – passe par la connaissance précise non seulement du diagramme de phases d'$UO_{2\pm x}$, mais aussi de l'évolution des propriétés thermodynamiques avec la composition et la température c'est à dire des équilibres thermodynamiques entre $UO_{2\pm x}$ solide et O_2 gazeux.

La valeur calculée de l'énergie d'activation de l'inter-diffusion (99,7 $kJ.mol^{-1}$) dans l'oxyde sur-stœchiométrique est primordiale. Elle signifie qu'il y a une concordance quasi-parfaite avec les énergies d'activations de l'oxydation du carbure d'uranium déterminées expérimentalement précédemment (Chapitre 4, §8.2.5 et §8.3). Ceci vient confirmer avec une grande précision les hypothèses avancées sur les mécanismes de l'oxydation du carbure d'uranium. L'étape limitante est bien l'inter-diffusion de l'oxygène dans UO_{2+x}.

Il est désormais possible de réaliser des simulations de l'oxydation du carbure d'uranium en ne considérant que la limitation due l'inter-diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$. Ceci est l'objet de la partie suivante de ce travail.

4. Simulation de la diffusion de l'oxygène à travers une couche d'UO_2 compacte recouvrant un grain sphérique d'UC

4.1. Introduction

La partie précédente était consacrée à la détermination des propriétés de transport de l'oxygène dans l'oxyde $UO_{2\pm x}$. De plus, cela a été mis en évidence dans le chapitre 4, l'étape limitante – survenant lors de l'oxydation de l'UC par l'oxygène – est la diffusion de ce dernier au travers de l'oxyde protecteur $UO_{2\pm x}$ qui se forme à la surface d'UC. Selon ces observations et le travail effectué dans la partie précédente, il est maintenant possible de reproduire – à l'aide d'une méthode numérique – l'oxydation du carbure d'uranium massif. Expérimentalement, l'UC oxydé se trouvant à l'état de poudre finement divisée, il peut être utile de simuler l'oxydation d'un grain unique de poudre, dans le but d'en déduire des lois comportementales d'un tas de poudre composé de nombreux grains.

La partie qui suit est consacrée à l'élaboration d'une méthode numérique de calcul de diffusion de l'oxygène à travers l'oxyde $UO_{2\pm x}$ dans le cas de l'oxydation d'un grain de poudre sphérique unique.

4.2. Rôle de la température

Cela a été détaillé dans les chapitres précédents (Chapitre 1 et 2), l'oxydation du carbure d'uranium est fortement exothermique, pouvant conduire à son ignition à température ambiante s'il se présente en quantité suffisante sous forme de poudre finement divisée. La chaleur de cette réaction est produite au niveau de l'interface réactionnelle UC-UO_2. Les conditions d'échanges thermiques pour éviter ou provoquer l'ignition sont des paramètres essentiels. Deux questions fondamentales pour la résolution de la diffusion de l'oxygène dans UO_2 à l'échelle d'un grain se posent :

- Est-il possible de considérer la température interne d'un grain comme uniforme ou quasi-uniforme ?
- Si cette première hypothèse est vérifiée, jusqu'à quelle taille de grain est-elle valable ?

En thermique, le nombre habituellement utilisé, permettant de vérifier si un corps peut être considéré comme thermiquement mince ou épais, est le nombre de Biot (B_i). C'est un nombre sans dimension qui compare les résistances au transfert thermique à l'intérieur et à la surface d'un corps. Il se définit de la manière suivante :

$$B_i = \frac{h \cdot L_c}{\lambda} \tag{89}$$

Avec h $W.m^{-2}.K^{-1}$ Coefficient de transfert thermique entre la surface et l'extérieur

L_c m Longueur caractéristique (diamètre pour un grain sphérique)

λ $W.m^{-1}.K^{-1}$ Conductivité thermique du corps

Des valeurs du nombre de Biot supérieures à l'unité signifient que le transfert par conduction de la chaleur à l'intérieur d'un corps n'est pas suffisant pour homogénéiser sa température interne. Dans ce cas, les gradients de température sont non-négligeables au sein du corps. Le corps est dit thermiquement épais.

Si à présent ce dernier est petit devant l'unité (il est classique d'utiliser le critère $B_i < 0{,}01$), cela signifie que la résistance thermique interne est négligeable. La température peut être considérée comme uniforme à l'intérieur du corps. Le corps est dit « thermiquement mince ».

Dans le cadre de grains sphériques, composés de carbure d'uranium et d'oxyde d'uranium UO_2, il convient d'utiliser, pour le calcul du nombre de Biot, les paramètres les plus défavorables suivants :

$h = 10$ W.m^{-2}.K^{-1}	Valeur pour une paroi verticale en convection naturelle dans l'air avec des températures proches de la température ambiante
$L_c = diamètre$ m	Diamètre extérieur du grain. Cela comprend UC et UO_2
$\lambda = 2$ W.m^{-1}.K^{-1}	Conductivité thermique minimale : celle de UO_2 massif pur (détail dans le Chapitre 5, §Figure 142)

Ainsi, dans le cas le plus défavorable - grain composé exclusivement d'UO_2 -, la température peut être considérée comme uniforme pour des diamètres inférieurs à 2 mm. Les tailles de grains typiques présents dans nos échantillons expérimentaux sont micrométriques. De ce fait, l'approximation de la température uniforme au sein d'un grain peut s'appliquer. La résolution de l'équation de la diffusion de l'oxygène peut être effectuée en considérant la température constante.

4.3. Equation de la diffusion de l'oxygène à travers $UO_{2\pm x}$

Afin d'accéder à la surface d'un grain d'UC, l'oxygène doit diffuser au travers de l'oxyde $UO_{2\pm x}$. Le volume molaire de cet oxyde est 34% plus élevé que celui de l'UC (détail sur l'équation qui suit). De ce fait, le rayon extérieur d'un grain s'oxydant augmente légèrement. Il y a donc un terme de « convection » ou de mouvement du solide, s'opposant directement à la diffusion de l'oxygène, qui entre en jeu. Cette vitesse de déplacement est directement liée à la différence de volume molaire entre les deux solides.

$$\left.\begin{array}{lll} V_{M_{UC}} = 18{,}342\cdot10^{-6} & \text{m}^3.\text{mol}^{-1} \\ V_{M_{UO_2}} = 24{,}628\cdot10^{-6} & \text{m}^3.\text{mol}^{-1} \\ V_{M_{C_{graphitic}}} = 5{,}3\cdot10^{-6} & \text{m}^3.\text{mol}^{-1} \\ V_{M_{C_{amorphous}}} = 6{,}7\cdot10^{-6} & \text{m}^3.\text{mol}^{-1} \end{array}\right\} \Rightarrow \quad 1{,}71 \le \frac{V_{M_{UO_2}} + V_{M_C}}{V_{M_{UC}}} \le 1{,}63 \qquad (90)$$

Le terme de prise de volume sera pris égal à celui de la transformation d'UC en UO_2 et carbone amorphe. Il n'y a à priori aucune raison pour que le graphite massif se forme au sein même de l'UO_2.

L'équation de la diffusion pour l'oxygène, dans un milieu sans terme de production locale d'oxygène s'écrit :

$$\frac{\partial c_O}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left(- D_O^{UO_{2\pm x}} \cdot \overrightarrow{\nabla(c_O)} + c_O \cdot \vec{v} \right) = 0 \qquad (91)$$

Il reste encore à déterminer la vitesse de gonflement causée par la prise de volume molaire durant l'oxydation. En supposant qu'il n'y a pas apparition de contraintes générant des compactions des gains (Volume molaires supposés constants pour chaque espèce), l'expression de la vitesse de gonflement dans la couche d'oxyde se formant s'exprime comme suit :

$$\overrightarrow{v(r)} = \left(\frac{r_{UC}}{r} \right)^2 \cdot \left(1 - \frac{V_{M_{UO_2}} + V_{M_C}}{V_{M_{UC}}} \right) \cdot \overrightarrow{u_r} \qquad (92)$$

A présent, tous les paramètres physiques étant connus, cette équation peut être résolue de manière numérique sur un domaine quelconque, en tenant compte du coefficient d'inter-diffusion local de l'oxygène dans l'oxyde $UO_{2\pm x}$ qui a été explicité précédemment (§3.3), il faut désormais définir les paramètres géométriques avant d'effectuer un calcul de simulation.

4.4. Paramètres de la simulation

Afin d'effectuer un calcul numérique, visant à résoudre l'équation de la diffusion d'oxygène à travers une couche protectrice d'$UO_{2\pm x}$, il est nécessaire de définir tous les paramètres en détail.

4.4.1. Type de méthode numérique utilisée

Parmi les méthodes de résolutions couramment pratiquées, la méthode des différences finies est la plus facile d'accès.

Pour des raisons à la fois d'écriture algébrique et de critères de convergence/stabilité, il faut se placer autant que possible dans une problématique comportant des ordres de dérivation les plus faibles possible. Pour cela, des variables intermédiaires doivent être introduites : les dérivées ou dérivées partielles des fonctions initialement étudiées.

Dans le cas de l'équation de la diffusion, il apparaît une double différenciation issue du calcul de la divergence du gradient de la concentration en oxygène : $\vec{\nabla} \cdot \left(- D_O^{UO_{2\pm x}} \cdot \overrightarrow{\nabla(c_O)} + c_O \cdot \vec{v} \right)$. Ceci peut être assimilé à un Laplacien dans le cas où le coefficient de diffusion est constant.

Comme cela est suggéré précédemment dans ce paragraphe, il est nécessaire d'introduire une variable intermédiaire afin de n'avoir que des premiers ordres de dérivation. Le flux d'oxygène $\overrightarrow{J_O}$ est alors introduit :

$$\overrightarrow{J_O} = - D_O^{UO_{2\pm x}} \cdot \overrightarrow{\nabla(c_O)} + c_O \cdot \vec{v} \qquad (93)$$

Il est alors nécessaire de résoudre en parallèle deux équations couplées, dont les ordres de dérivation respectifs sont unitaires :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial c_O}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left(\overrightarrow{J_O} \right) = 0 \\ \overrightarrow{J_O} = -D_O^{UO_{2\pm x}} \cdot \overrightarrow{\nabla (c_O)} \end{cases} \quad (94)$$

4.4.2. Choix du système de coordonnées

Dans le cadre de ce travail, c'est l'oxydation de poudre de carbure d'uranium qui est étudiée. Afin de résoudre numériquement l'équation de la diffusion d'oxygène à travers la couche d'oxyde $UO_{2\pm x}$ formée, il est nécessaire de se placer dans un système de coordonnées adéquat. La poudre d'UC est constituée de nombreux grains élémentaires. Une hypothèse simplificatrice sur la forme géométrique de ces grains est de les considérer comme sphériques.

Pour étudier le phénomène de diffusion à l'échelle d'un seul grain, le système de coordonnées le mieux adapté est le système de coordonnées sphériques axisymétrique dont l'origine coïncide avec le centre du grain en question. Ce problème est désormais réduit à une seule variable d'espace qui est le rayon (Figure 129).

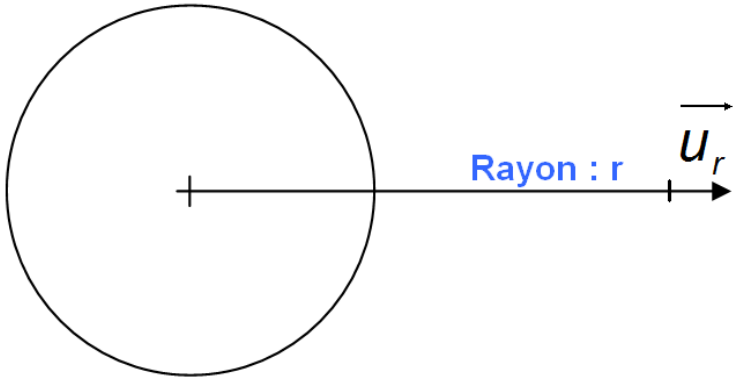


Figure 129 : Représentation schématique du système de coordonné sphérique axisymétrique choisi pour la résolution numérique

Dans ce cas, il est possible d'expliciter les différents opérateurs intervenants dans le système d'équations à résoudre, dans ce type de coordonnées :

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \left(\overrightarrow{J_O} \right) &= \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \left(\overrightarrow{J_O} \cdot \overrightarrow{u_r} \right) \right) = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot J_r \right) \\ \overrightarrow{\nabla (c_O)} \cdot \overrightarrow{u_r} &= \frac{\partial c_O}{\partial r} \end{aligned} \quad (95)$$

4.4.3. Maillage de la géométrie et variables associées

Construction du maillage

Procéder au maillage d'une géométrie sphérique axisymétrique est simple : il suffit de découper l'espace souhaité en un nombre de segments donné, l'extrémité de chacun des segments correspond à un nœud du maillage.

Dans le cas présent (oxydation d'un grain unique d'UC), l'espace sphérique est occupé par deux domaines distincts qui sont successivement l'UC puis l'$UO_{2\pm x}$. Ces deux milieux sont séparés par une interface mobile. Un grain ouvert est schématisé sur la Figure 130 à deux niveaux d'avancement différents. Le cœur d'UC (gris) et la coquille d'UO_2 (marron) sont en contact au niveau d'une interface d'épaisseur nulle.

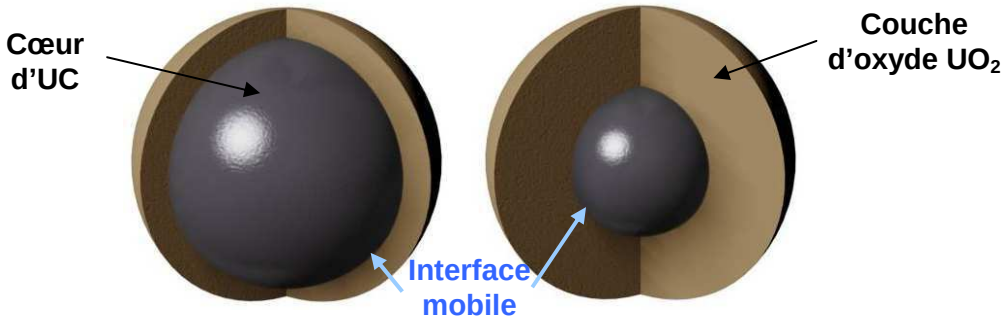


Figure 130 : Vue en coupe schématique d'un grain d'UC (gris) à la surface duquel se trouve une couche d'oxyde (marron) pour différents taux d'avancement

Le maillage choisi pour effectuer cette résolution est défini sur l'ensemble des deux domaines (carbure + oxyde). Cependant, la diffusion n'est effective que sur les nœuds du maillage appartenant au domaine de l'oxyde. On suppose en effet qu'il n'y a pas de diffusion d'oxygène dans le carbure (Figure 131) et donc pas de formation d'une solution ternaire d'oxycarbure : ce serait une couche supplémentaire et ne pas la considérer revient à supposer – (i) la diffusion rapide dans une telle couche – (ii) son épaisseur très faible.

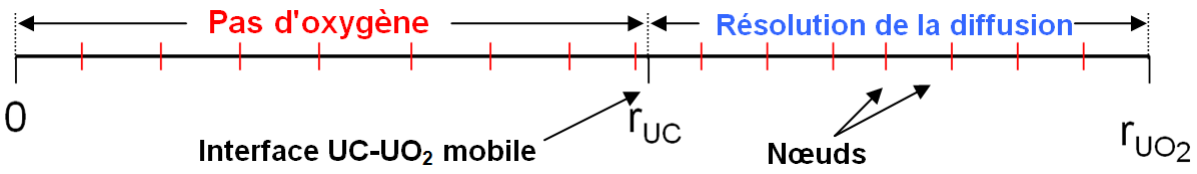


Figure 131 : Représentation schématique d'un maillage complet et des domaines dans lesquelles la résolution est effectuée

Ainsi, ce maillage est constitué de nœuds fixes (espacés d'une distance quelconque initialement choisie par l'utilisateur selon la précision spatiale souhaitée), et d'un nœud mobile représentant l'interface entre les deux domaines.

Lors du déplacement de l'interface UC-UO_2, certains nœuds du maillage changent de domaine. Ainsi, la résolution de la diffusion doit être effectuée sur un domaine comportant un nombre de nœuds qui évolue en fonction de la position de cette dernière.

Variables associées au maillage

Pour effectuer le calcul numérique des différents paramètres avec une méthode des différences finies, il faut définir au préalable les lieux géométriques correspondant à ces dernières. La concentration en oxygène c_O est associée aux nœuds du maillage indicé par la lettre (i) (Noté $c_{O\,(i)}$), et le flux de ce dernier J_r est associé aux milieux des segments indicé par la lettre (j) (Noté $J_{r\,(j+1)}$). L'arrangement des différents indices est représenté sur la Figure 132.

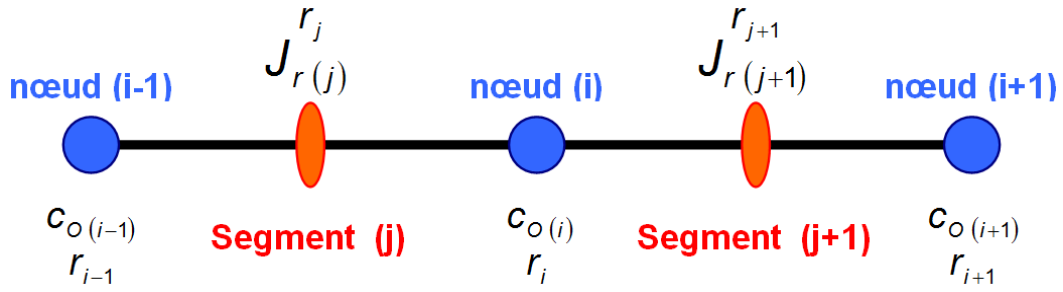


Figure 132 : Représentation géométrique de deux segments composés de trois nœuds avec les données associées

4.4.4. Conditions aux limites de part et d'autre de $UO_{2\pm x}$

Afin de déterminer les conditions aux limites permettant la fermeture des équations lors de la résolution numérique, il est nécessaire d'introduire la notion de variance thermodynamique. La variance thermodynamique est une grandeur donnant le nombre de degrés de liberté du système thermodynamique dans une configuration donnée.

Dans le cas de la formation d'UO_2 à la surface d'UC, trois constituants (U, C et O) et trois phases sont à considérer (UC, UO_2, O_2). De plus, la température est fixée par l'équilibre thermique local, et la pression totale est imposée par l'expérimentateur. Dans ce cas, le calcul de la variance indique qu'il n'y a aucun degré de liberté (variance égale à 0). La pression d'oxygène au niveau de l'interface est donc une résultante de l'équilibre chimique entre UC et UO_{2-x} c'est à dire celle de l'interface UC/UO_{2-x}. Ainsi, pour une température et une pression données, la fraction massique de chaque constituant ainsi que la pression partielle d'oxygène en équilibre sont fixées. De ce fait, la condition prise au niveau de l'interface UC-UO_2 sera une condition de Dirichlet : valeur de la concentration en oxygène fixée et égale à celle donnée par la limite de phase inférieure de l'UO_2 dans le binaire U-O, du côté U-UO_2 (Figure 3), cette limite étant considérée égale à celle de UC-UO_{2-x}. Au niveau du contact UC-UO_{2-x}, plusieurs hypothèses se présentent :

- En considérant les conditions d'équilibre, et en se rapportant à l'optimisation de Guéneau [03GUE] il est probable que le système, localement, ne soit pas pseudo-binaire, mais plutôt ternaire avec une conode comportant d'un côté une dilution de carbone dans UO_2 en équilibre avec de l'autre côté l'oxycarbure $UC_{1-y}O_y$ (Chapitre 1, §2.5). Dans ce cas-là une couche intermédiaire d'oxycarbure devrait être considérée. Pour ce qui concerne la dissolution de carbone dans la matrice UO_2 (c'est-à-dire la présence de carbone dans le réseau de l'oxyde) personne jusqu'à présent n'a pu en évaluer l'influence sur le transfert, et celle-ci a des chances d'être très faible, voire indétectable.

- En considérant les résultats des expériences d'ignition et les diffractions X effectuées à différents stades, la présence de l'oxycarbure semble peu probable (ou en couche trop fine pour être détectée), celle d'autres carbures non détectée et celle du carbone correspondrait plutôt à un piégeage du carbone libéré par l'oxygène qui réagit en premier avec U. Ainsi l'équilibre prévu par le diagramme ternaire (Chapitre 1, §2.5.1) avec le premier carbure U_2C_3 ou le second UC_2 ne se produirait pas. La situation correspondrait alors à une interface riche en U avec un carbone non réactif.

En l'absence de données sur l'effet de cette dissolution de carbone dans UO_2 et donc sur la pression d'équilibre d'O_2, l'hypothèse conservée est celle selon laquelle l'équilibre thermodynamique reste identique à celui imposé par le binaire U-UO_{2-x} pour lequel de nombreuses études ont été menées :

$$UC + \left(\frac{2-x}{2}\right)\cdot O_2 = UO_{2-x} + C \qquad (96)$$

Coté atmosphérique, à basse température, l'UO_2 n'est pas l'oxyde stable en présence de pressions d'oxygène élevées. En effet, il se forme des oxydes supérieurs : U_4O_9, U_3O_7 et U_3O_8 selon la température et la pression d'oxygène à la surface. De ce fait, à l'extérieur du grain, entre UO_2 et le gaz chargé en oxygène, se forment une ou plusieurs couches constituées de ces oxydes supérieurs. Là encore, la variance thermodynamique pour les interfaces oxyde/oxyde est égale à zéro. La pression d'oxygène est là encore fixée par l'équilibre thermodynamique comme par exemple :

$$4\cdot UO_{2+x} + \left(\frac{1-4\cdot x}{2}\right)\cdot O_2 = U_4O_9 \qquad (97)$$

Ce qui conduit à la même hypothèse que précédemment : concentration en oxygène fixée pour cette interface et égale à celle donnée par l'équilibre thermodynamique à la limite de phase supérieure de l'oxyde d'uranium, du côté UO_2-Oxyde supérieur (Figure 3).

Pour synthétiser, les pressions d'oxygène sont prises égales aux pressions d'équilibre thermodynamique au niveau des interfaces UC-UO_{2-x} et UO_{2+x}-U_4O_9 ou UO_{2+x}-U_3O_8. Ce formalisme implique que les cinétiques réactionnelles intervenant au niveau de ces interfaces soient considérées instantanées. Le modèle de réaction développé dans cette partie suppose que la limitation est uniquement due à la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde $UO_{2\pm x}$.

4.4.5. Ecriture du schéma numérique implicite

Dans un schéma numérique de type différences finies, les opérateurs différentiels sont remplacés par des taux d'accroissement suivant la formule du développement limité de Taylor. Dans ce modèle, l'ordre choisi pour la dérivation est l'ordre 1. Les dérivations spatiales et temporelles sont remplacées par les relations suivantes :

$$\left.\frac{\partial(_)}{\partial r}\right|_{t}^{r_{milieu}} = \frac{(_)|_{t}^{r_{droite}} - (_)|_{t}^{r_{gauche}}}{r_{droite} - r_{gauche}} \tag{98}$$

Avec $r_{milieu} = \dfrac{r_{droite} + r_{gauche}}{2}$ m Rayon pris au milieu d'un segment

$$\left.\frac{\partial(_)}{\partial t}\right|_{t}^{r_i} = \frac{(_)|_{t}^{r_i} - (_)|_{t-\delta t}^{r_i}}{\delta t} \tag{99}$$

Avec δt s Pas de temps actuel (Schéma Implicite)

Le développement complet de l'équation de la diffusion, avec le formalisme des différences finies, peut être écrit sur chaque nœud du maillage de UO_2 (sauf les deux nœuds correspondant aux interfaces UC-UO_2 et UO_2-oxyde supérieur) comme suit :

$$\begin{aligned}
&c_O|_{t}^{r_{i-1}} \cdot \left(\frac{-r_{i-1}^2 \cdot D_O^{UO_{2\pm x}}\big|_{j+1}}{r_i^2 \cdot (r_{i+1} - r_i) \cdot (r_{i+1} - r_{i-1})} - \frac{a}{2 \cdot r_i^2 \cdot (r_{i+1} - r_i)} \right) \\
&+ c_O|_{t}^{r_i} \cdot \left(\frac{1}{\delta t} + \frac{r_j^2 \cdot D_O^{UO_{2\pm x}}\big|_{j}}{r_i^2 \cdot (r_{i+1} - r_i)^2} + \frac{r_{i-1}^2 \cdot D_O^{UO_{2\pm x}}\big|_{j+1}}{r_i^2 \cdot (r_{i+1} - r_i) \cdot (r_{i+1} - r_{i-1})} \right) \\
&+ c_O|_{t}^{r_{i+1}} \cdot \left(\frac{-(r_{i+1} + r_i)^2 \cdot D_O^{UO_{2\pm x}}\big|_{j+1}}{2 \cdot r_i^2 \cdot (r_{i+1} - r_i) \cdot (r_{i+1} - r_{i-1})} + \frac{a}{2 \cdot r_i^2 \cdot (r_{i+1} - r_i)} \right) = c_O|_{t+\delta t}^{r_i} \cdot \left(\frac{1}{\delta t} \right)
\end{aligned} \tag{100}$$

Avec $a = \dfrac{d(r_{UC})}{dt} \cdot c_{O\ r_{UC}} \cdot r_{UC}^2 \cdot \left(1 - \dfrac{V_{M\ UO_2} + V_{M\ C}}{V_{M\ UC}} \right)$ qui représente le terme de gonflement dû au changement de volume molaire. Ce terme devient nul si le volume molaire des composés formés est égal au volume molaire du carbure d'uranium.

Ce système linéaire fait intervenir la concentration au pas de temps précédent ainsi que les deux concentrations voisines (à gauche et à droite) au pas de temps actuel. Enfin, il apparaît également les coefficients de diffusion sur les segments voisins (à gauche et à droite). Le système linéaire peut être réécrit de manière matricielle, en tenant compte des conditions aux limites imposées :

$$\begin{Bmatrix} A_{(1,1)} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ A_{(2,1)} & A_{(2,2)} & A_{(2,3)} & 0 & 0 \\ 0 & A_{(i,i-1)} & A_{(i,i)} & A_{(i,i+1)} & 0 \\ 0 & 0 & A_{(n-1,n-2)} & A_{(n-1,n-1)} & A_{(n-1,n)} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A_{(n,n)} \end{Bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_O\big|_{t}^{r_1} \\ c_O\big|_{t}^{r_2} \\ c_O\big|_{t}^{r_i} \\ c_O\big|_{t}^{r_{n-1}} \\ c_O\big|_{t}^{r_n} \end{pmatrix}$$

$$= \frac{1}{\delta t} \cdot \begin{pmatrix} c_O\big|_{t-\delta t}^{r_1} \\ c_O\big|_{t-\delta}^{r_2} \\ c_O\big|_{t-\delta}^{r_i} \\ c_O\big|_{t-\delta t}^{r_{n-1}} \\ c_O\big|_{t-\delta t}^{r_n} \end{pmatrix} \qquad (101)$$

$$A_{(1,1)} = \frac{1}{\delta t}$$

$$A_{(i,i-1)} = \frac{-r_{i-1}^2 \cdot D_O^{UO_{2\pm x}}\big|_{j+1}}{r_i^2 \cdot (r_{i+1} - r_i) \cdot (r_{i+1} - r_{i-1})} - \frac{a}{2 \cdot r_i^2 \cdot (r_{i+1} - r_i)}$$

Avec $A_{(i,i)} = \frac{1}{\delta t} + \frac{r_j^2 \cdot D_O^{UO_{2\pm x}}\big|_{j}}{r_i^2 \cdot (r_{i+1} - r_i)^2} + \frac{r_{i-1}^2 \cdot D_O^{UO_{2\pm x}}\big|_{j+1}}{r_i^2 \cdot (r_{i+1} - r_i) \cdot (r_{i+1} - r_{i-1})}$

$$A_{(i,i+1)} = \frac{-(r_{i+1} + r_i)^2 \cdot D_O^{UO_{2\pm x}}\big|_{j+1}}{2 \cdot r_i^2 \cdot (r_{i+1} - r_i) \cdot (r_{i+1} - r_{i-1})} + \frac{a}{2 \cdot r_i^2 \cdot (r_{i+1} - r_i)}$$

$$A_{(n,n)} = \frac{1}{\delta t}$$

Une fois résolu, ce système linéaire donne la nouvelle concentration. Il est alors possible de passer au pas de temps suivant pour poursuivre la simulation numérique.

4.4.6. Déplacement séquentiel de l'interface UC-UO_2

Pour simuler l'avancement de la réaction d'oxydation d'un grain de carbure d'uranium, il est nécessaire de connaître la vitesse de déplacement de l'interface UC-UO_2. Cette vitesse est liée à la taille du cœur d'UC restant ainsi qu'au flux d'oxygène y parvenant par diffusion.

En effet, ce flux est entièrement consacré à la réaction d'oxydation de l'uranium. Sa valeur étant connu, il peut être transformé en vitesse de progression de l'interface.

Il faut tout d'abord calculer le nombre de mol d'UC :

$$n_{UC} = \frac{Vol_{UC}}{Vol_{mol\ UC}} = \frac{4 \cdot \pi \cdot r_{UC}^3}{3 \cdot Vol_{mol\ UC}} \tag{102}$$

Il faut ensuite différencier par rapport au temps cette expression pour obtenir la variation du nombre de mole d'UC :

$$\frac{dn_{UC}}{dt} = \frac{4 \cdot \pi}{3 \cdot Vol_{\underset{UC}{M}}} \cdot \frac{d\left(r_{UC}^3\right)}{dt} = \frac{4 \cdot \pi}{Vol_{\underset{UC}{M}}} \cdot r_{UC}^2 \cdot \frac{d\left(r_{UC}\right)}{dt} \tag{103}$$

Il faut enfin calculer le flux total d'oxygène parvenant par diffusion à l'interface UC-UO_2 :

$$I_O\big|_{r_{UC}} = 4 \cdot \pi \cdot r_{UC}^2 \cdot \left(-\left(D_O^{UO_{2\pm x}} \cdot \frac{dc_O}{dr} \right)\Bigg|_{r_{UC}} + c_O \cdot \frac{d\left(r_{UC}\right)}{dt} \right) \tag{104}$$

La réaction d'oxydation à l'interface forme de l'oxyde sous-stœchiométrique dont la composition est prise égale à celle de la limite de phase de $UO_{2\pm x}$ au contact avec l'uranium métal (§4.4.4). Pour faire réagir une mole d'UC, il faut $(2 \pm x)$ mole d'oxygène (avec x négatif pour l'équilibre de phase UC-$UO_{2\pm x}$). Ceci fait le lien entre la variation du nombre de mole d'UC et le flux total d'oxygène arrivant à l'interface UC-$UO_{2\pm x}$:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{UC}}{dt} &= \frac{I_O}{2+x}\Bigg|_{r_{UC}} \\ \frac{d\left(r_{UC}\right)}{dt} &= \frac{-D_O^{UO_{2\pm x}} \cdot \dfrac{dc_O}{dr}}{\left(\dfrac{2+x}{Vol_{\underset{UC}{M}}} - c_O \right)}\Bigg|_{r_{UC}} \end{aligned} \tag{105}$$

$\frac{d\left(r_{UC}\right)}{dt}$ correspond à la vitesse instantanée de déplacement de l'interface UC-UO_2. L'intégration temporelle sur un pas de temps de cette équation différentielle, permet d'obtenir la valeur du nouveau rayon du cœur d'UC en fonction sa valeur lors du pas de temps précédent. En procédant ainsi à chaque pas de temps, l'interface entre le carbure d'uranium et son oxyde se déplace. Ce calcul est dit « séquentiel » car il est effectué après la résolution du système linéaire donnant la nouvelle concentration.

4.5. Confrontation des calculs de simulations aux données expérimentales

4.5.1. Avancement de la réaction en fonction du temps

Dans le chapitre traitant de l'aspect expérimental de l'oxydation isotherme d'UC pulvérulent (Chapitre 4), les essais ont été réalisés sur trois lots de poudre, à différentes températures et pendant des durées plus ou moins longues. Neuf essais ont été menés sur le lot de poudre 11. Parmi ceux-ci, quatre sont retenus pour effectuer une comparaison avec les calculs de simulations. Ce sont les essais TB2-160, TB2-161, TB2-167 et TB2-169. Ils ont été retenus car ils ont été maintenus en température plus longtemps que les autres. Le Tableau 30 récapitule les conditions expérimentales de ces essais :

N°essai	**Masse initiale d'UC** mg	**Chauffe** ℃.min $^{-1}$	**Température du palier** ℃	**Durée du palier**
TB2-169	25,84	5	101,2	90h
TB2-161	20,08	5	144,3	30h
TB2-160	19,37	5	184,8	13h
TB2-167	20,80	5	233,7	40h

Tableau 30 : Synthèse des essais expérimentaux de cinétique d'oxydation d'UC sous air sec sur le lot 11 comparés aux calculs de simulations

Les comparaisons des mesures expérimentales avec les calculs de simulations numériques sont faites sur le taux d'avancement α de la réaction de transformation de l'UC en $UO_{2\pm x}$ et carbone.

Le modèle numérique développé nécessite la connaissance du rayon initial des grains d'UC. La poudre utilisée expérimentalement a fait l'objet d'une étude de granulométrie (Chapitre 2, §5.2.2). Etant donné qu'il n'est pas possible de résoudre une répartition granulométrique, le rayon choisi pour les grains sera le rayon médian noté $r_{50\%}$. Il correspond au rayon tel que l'intégrale de la fonction de répartition massique des grains depuis un rayon nul jusqu'à ce rayon soit égal à 0,5. C'est-à-dire qu'il y a la même masse de grains dont le rayon est inférieur à celui-là que de grains dont le rayon est supérieur.

$$r_{50\%} \approx 1{,}5\mu m \qquad (106)$$

Les calculs numériques seront effectués en prenant comme valeur initiale pour le rayon des grains d'UC $r_{50\%}$. Les comparaisons des mesures expérimentales avec les calculs de simulations numériques sont représentées sur les figures suivantes (Figure 134, Figure 135 et Figure 136).

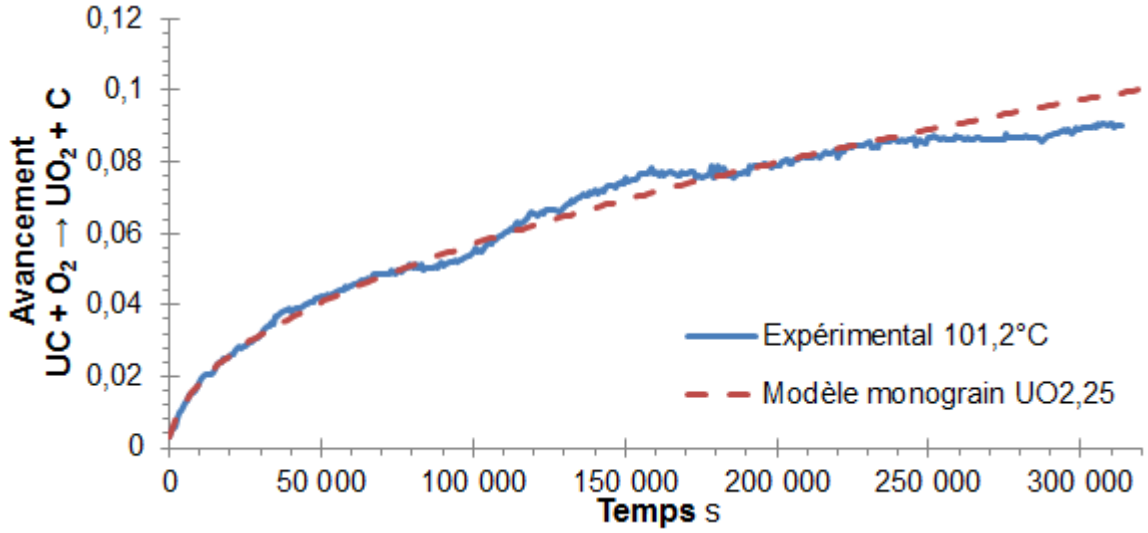


Figure 133 : Comparaison des calculs numériques avec les mesures expérimentales pour une isotherme à 101,2 °C

Pour une oxydation isotherme réalisée à 101,2 °C, l'avancement calculé numériquement pour un rayon pris égal à $r_{50\%}$ est quasiment superposé avec les mesures expérimentales sur la quasi-totalité de l'essai.

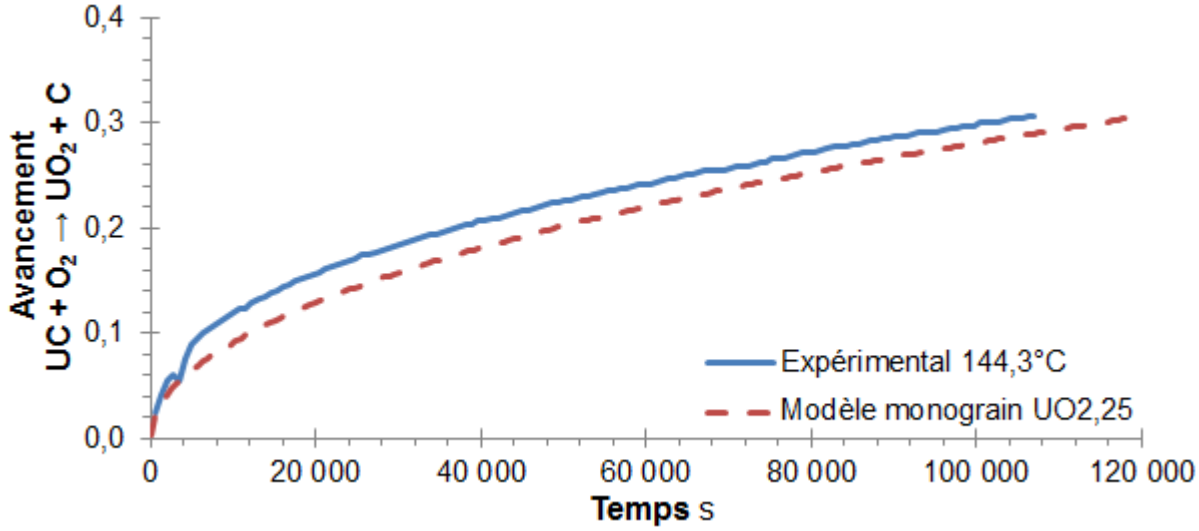


Figure 134 : Comparaison des calculs numériques avec les mesures expérimentales pour une isotherme à 144,3 °C

Pour une oxydation isotherme réalisée à 144,3 °C, l'avancement calculé numériquement pour un rayon pris égal à $r_{50\%}$ semble être en bon accord avec les mesures expérimentales sur la quasi-totalité de l'essai. Il semble toutefois qu'il y ait un décalage vertical depuis le départ de l'isotherme.

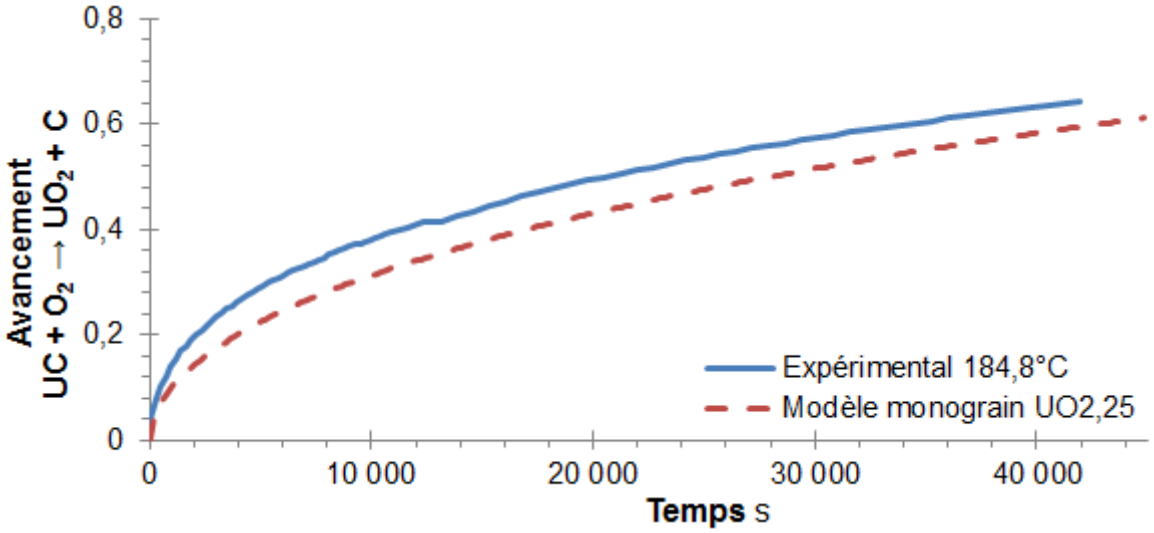


Figure 135 : Comparaison des calculs numériques avec les mesures expérimentales pour une isotherme à 184,8 ℃

Pour une oxydation isotherme réalisée à 184,8 ℃, l'avancement calculé numériquement est là encore en bon accord avec les mesures expérimentales sur la quasi-totalité de l'essai. Tout comme à 140℃, Il y a un décalage vertical depuis le départ de l'isotherme.

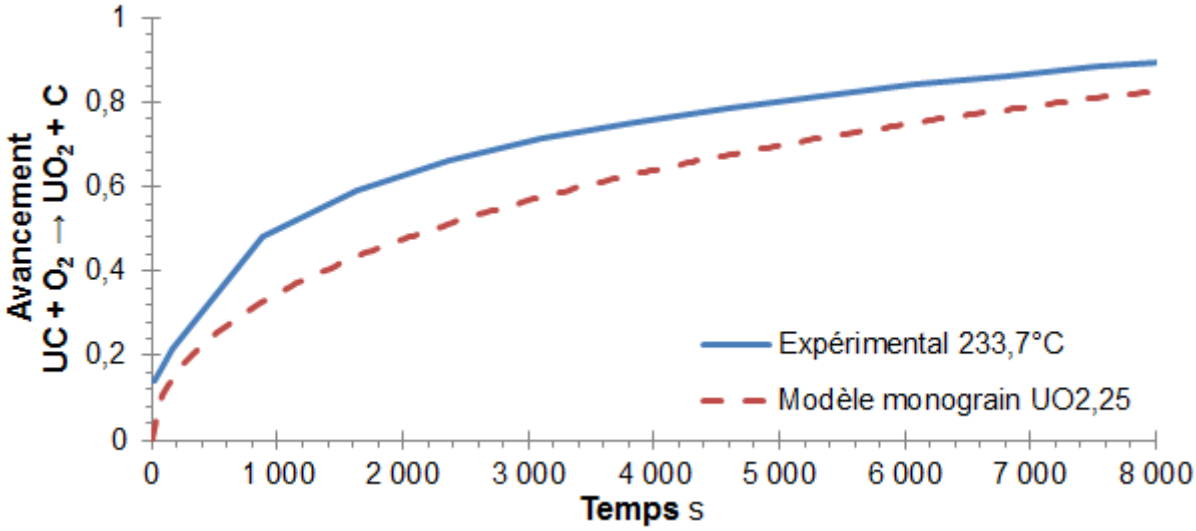


Figure 136 : Comparaison des calculs numériques avec les mesures expérimentales pour une isotherme à 233,7 ℃

Pour une oxydation isotherme réalisée à 233,7 ℃, l'avancement calculé numériquement est un peu moins en accord avec les mesures expérimentales que les simulations précédentes, mais c'est certainement parce que cette fois-ci décalage vertical est plus important.

Pour les quatre températures choisies, respectivement 101,2 ℃, 144,3 ℃, 184,8 ℃ et 233,7 ℃, les mesures expérimentales sont très proches des calculs numériques. Ces

résultats ne mettent pas en évidence un désaccord entre le modèle numérique de diffusion, développé tout au long de ce chapitre, et les mesures expérimentales effectuées en parallèle. L'hypothèse suivant laquelle l'oxydation d'UC par l'oxygène est contrôlée par la diffusion de l'oxygène à travers une couche d'UO_2 dense et stable se formant autour du grain d'UC est tout à fait valable.

Le décalage vertical entre les courbes simulées et expérimentales peut s'expliquer de manière simple. En effet, dans les simulations, la température du grain est parfaitement constante au cours du temps. Expérimentalement, il en est autrement. Lorsque la température du four atteint la température de consigne, l'activité thermique due à l'oxydation, bien qu'elle soit faible, rehausse la température de la poudre par rapport à la température de consigne. Cet écart est maximal au début du palier isotherme puis tend vers zéro lorsque l'avancement de la réaction augmente. Ceci expliquerait pourquoi l'avancement des essais expérimentaux est légèrement décalé vers le haut depuis le départ du palier isotherme. Cet effet n'est pas obtenu à 100°C parce qu'à cette tem pérature-là, l'activité thermique (non nulle) ne permet pas à la poudre de s'échauffer suffisamment pour engendrer une vitesse de réaction plus élevée.

4.5.2. Cinétique de diffusion représentant le mieux l'oxydation

Dans l'étude expérimentale de l'oxydation du carbure d'uranium, il est indiqué que la cinétique permettant d'obtenir les meilleures linéarisations en fonction du temps est la cinétique de Jander (Chapitre 4, §8.2.5). Cependant cette cinétique est fondée sur des hypothèses fausses car elle suppose que les couches formées sont fines (Chapitre 1, §6.3). Normalement, une cinétique plutôt du type Valensi et Carter qui ne fait pas cette approximation était attendue. Dans tous les cas, ces deux cinétiques traitent des poudres formées de grains sphériques mono-dispersées.

En fait, les poudres utilisées ne sont pas mono-dispersés comme le supposent ces deux théories cinétiques en préambule. Ceci peut clairement se voir sur les clichés MEB fait sur des poudres fraichement séchées (Chapitre 4, §6.2). Toutefois, cela a été dit précédemment (Chapitre 4, §8.2.6), dans des configurations granulométriques particulières, bien que chaque population de grains suive une cinétique de Valensi et Carter, la poudre dans son ensemble semble plutôt suivre la cinétique de Jander. Le fait que la poudre suive cette cinétique résulterait donc d'une configuration granulométrique particulière.

Le modèle développé dans tout ce chapitre représente des cinétiques de diffusion d'oxygène à travers une couche d'oxyde dense qui se forme autour d'un grain sphérique d'UC avec changement de volume molaire. L'idée dans ce paragraphe est de montrer que la cinétique des grains pris isolément (revient à un problème mono-dispersé) suit bien celle de Valensi et Carter et non pas celle de Jander.

Les deux figures qui suivent (Figure 137 et Figure 138) représentent les transformées de Valensi et Carter des taux d'avancements calculés numériquement à 101,2℃ et 184,8℃.

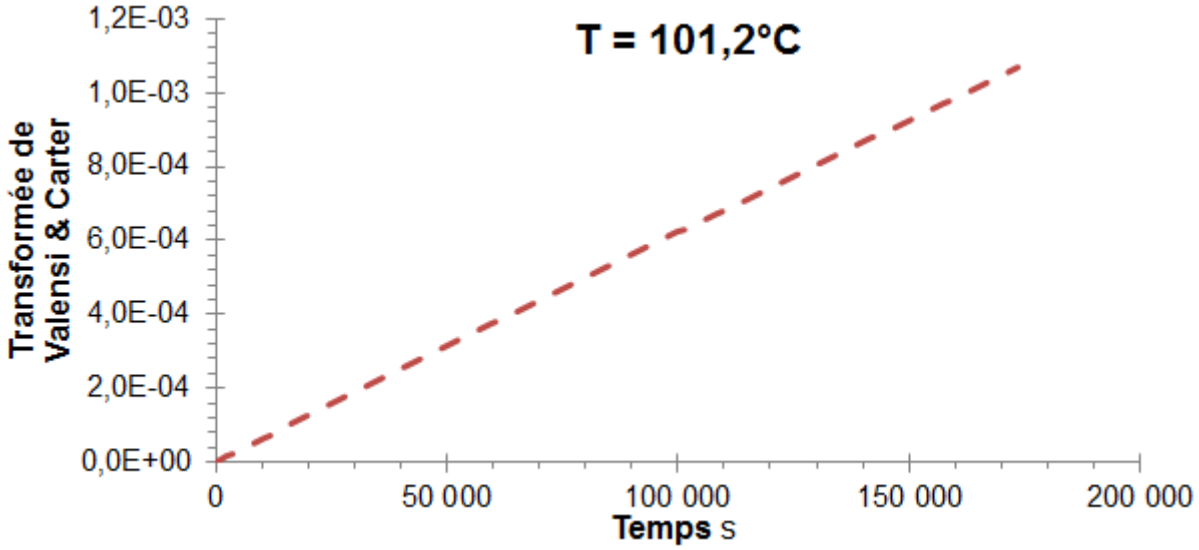


Figure 137 : Transformée de Valensi et Carter du calcul d'avancement effectué à 101,2 ℃

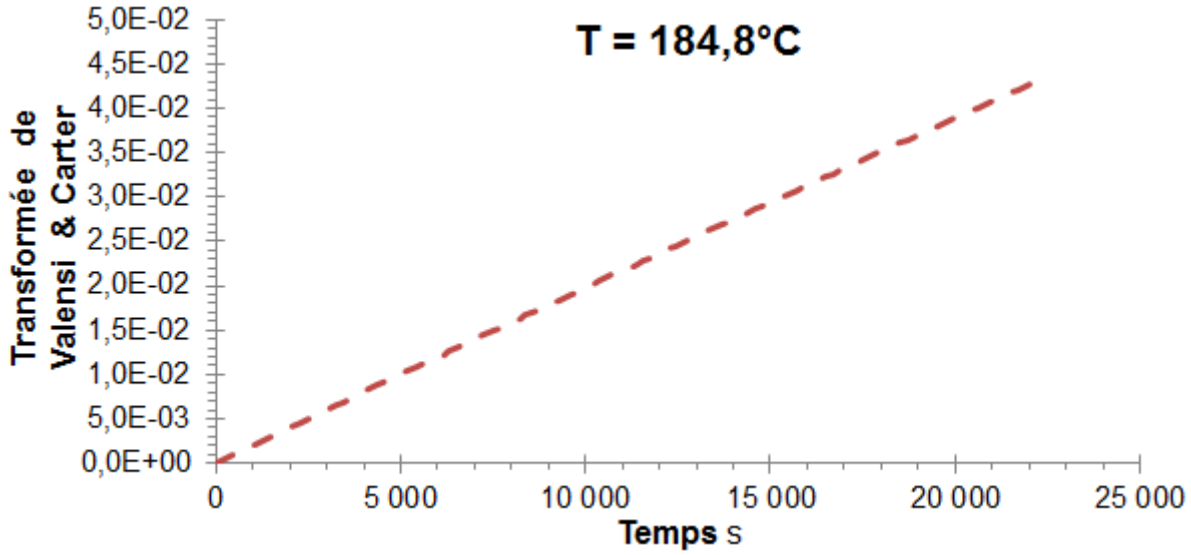


Figure 138 : Transformée de Valensi et Carter du calcul d'avancement effectué à 184,8 ℃

Les transformées de Valensi et Carter effectuées sur les calculs d'avancements sont linéaires avec le temps pour les deux températures prises. Ceci vient étayer le fait que dans la poudre, chaque population granulométrique suit une loi de diffusion de ce type. Les poudres d'UC utilisées expérimentalement pour cette étude doivent avoir une répartition granulométrique particulière donnant l'impression que c'est plutôt la cinétique de Jander qui gouverne l'oxydation dans son ensemble (travaux de Mcllvried et Massoth [73MCL]).

A partir des pentes des différentes transformées calculées entre 100℃ et 230℃, il est possible d'obtenir les deux paramètres intrinsèques liés à la diffusion de l'oxygène dans

$UO_{2\pm x}$ qui sont : l'énergie d'activation (E_a) ainsi que le facteur de fréquence (K_0). Pour cela, il faut les rassembler sur un graphique en coordonnées d'Arrhenius (Figure 139).

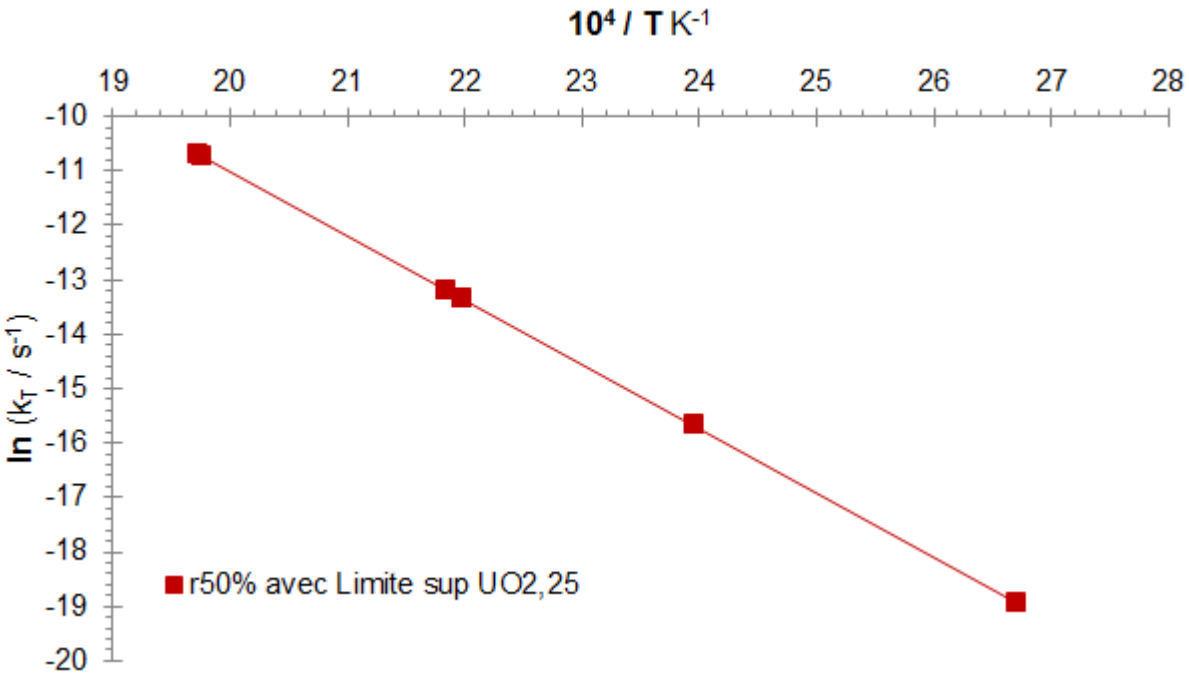


Figure 139 : Représentation en coordonnées d'Arrhenius des pentes des transformées de Valensi et Carter entre 100C° et 230℃

Les deux paramètres intrinsèques peuvent alors être évalués :

- $\mathbf{E_a}$ = 97,9 ± 0,4 kJ.mol^{-1} $\mathbf{ln(K_0}$ / m^2.s^{-1}**)** = -13,8 ± 0,1

La valeur proposée pour l'énergie d'activation (E_a) est très proche des valeurs expérimentales proposées précédemment (Chapitre 4, §8.2.5), autour de 109 kJ.mol^{-1}. Elle est égale (Aux erreurs affichées près) à l'énergie d'activation calculée précédemment pour le coefficient de diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$ (§3.4, Figure 127). Ceci signifie bien encore une fois que l'énergie d'activation qui est obtenue expérimentalement correspond bien à celle de la diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$.

A présent, il est possible de calculer la vitesse d'oxydation de n'importe quelle poudre d'UC mono-dispersée par la simple connaissance des deux constantes E_a et K_0. Il suffit d'appliquer la relation de Valensi et Carter.

4.6. Conclusion

Cette partie présente un modèle de diffusion de l'oxygène à travers l'oxyde $UO_{2\pm x}$ applicable dans le cas des grains sphériques. Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$ a été déterminé puis introduit dans un code de calcul afin de simuler l'oxydation d'un grain sphérique de carbure d'uranium. La confrontation des résultats des calculs numériques aux résultats expérimentaux déjà obtenus précédemment (Chapitre 4) permet de valider ce modèle.

Par analogie au chapitre traitant de l'aspect cinétique de l'oxydation d'UC (Chapitre 4) la transformée qui propose les meilleures linéarisations du taux d'avancement est celle de Valensi et Carter. Cette dernière est classiquement utilisée dans le cas d'une limitation par la diffusion à travers une couche dense en géométrie sphérique avec changement de volume molaire.

L'énergie d'activation de la réaction d'oxydation E_a tirée des calculs numériques d'avancement est d'environ 98kJ.mol^{-1}. Cette valeur est à comparer à celle déterminée expérimentalement dans le cas des poudres réelles qui était d'environ 106 kJ.mol^{-1}. L'écart entre ces deux valeurs est faible et rentre dans les tolérances affichées. A partir d'hypothèses simples, l'énergie d'activation de la diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$ a pu être calculée. C'est là un point crucial de cette étude.

Le facteur de fréquence (K_0), retrouvé dans toutes les lois de diffusion, a également été évalué. Sa valeur moyenne semble se situer autour de 9,95.10^{-7} m^2.s^{-1}.

La connaissance des deux constantes intrinsèques (E_a et K_0) liées à la diffusion, est capitale. Elle offre la possibilité de prévoir l'oxydation de n'importe quelle granulométrie de poudre mono-dispersée via la relation de Valensi et Carter.

5. Conclusions du Chapitre 5

Expérimentalement, il a été déterminé dans le chapitre 4 que la limitation de l'oxydation du carbure d'uranium est due à la diffusion de l'oxygène à travers une couche d'$UO_{2\pm x}$ se formant à la surface de l'UC.

Afin de s'en assurer, un modèle de diffusion de l'oxygène dans l'$UO_{2\pm x}$ a été construit. Ce dernier se base à la fois sur l'auto-diffusion de l'oxygène dans l'$UO_{2\pm x}$ mais également sur la diffusion due aux gradients de potentiels chimiques dans l'$UO_{2\pm x}$. Ceux-ci proviennent de l'existence d'un domaine large de composition de cet oxyde. Les travaux effectués par le passé ont montré que la diffusion dans $UO_{2\pm x}$ est principalement causée par un seul type de défaut : les défauts de Frenkel. Cela suppose que dans le domaine sous-stœchiométrique, la diffusion de l'oxygène est gouvernée par les lacunes d'oxygène dans le réseau. A contrario, dans le domaine sur-stœchiométrique, elle est gouvernée par les atomes d'oxygène interstitiels. Ceux-ci contribuent fortement à l'accélération de la diffusion et doivent impérativement être pris en compte. Le coefficient de diffusion ainsi obtenu suit au-dessous de 1000 K une loi d'Arrhenius d'énergie d'activation 99 kJ.mol^{-1} (résultat en accord avec la théorie de la diffusion dans les solides présentée dans le chapitre 1, §7.2). Ce modèle a permis d'affirmer qu'au-dessous de 1000 K, le coefficient d'inter-diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$ peut être considéré comme uniforme et indépendant de la composition.

Les calculs de simulation numérique ont déterminés que la vitesse de réaction d'un grain sphérique d'UC suit une loi d'Arrhenius avec la température. La valeur de l'énergie d'activation retenue pour l'avancement de la transformation d'UC en UO_2 est d'environ

98 kJ.mol^{-1}. Cette valeur est parfaitement en accord, compte tenu des erreurs affichées, avec celles trouvées expérimentalement lors de l'étude de la cinétique d'oxydation des poudres d'UC (Valeur moyenne de 106 kJ.mol^{-1})

Enfin, la prévision de l'oxydation d'une poudre d'UC mono-dispersée passe par la connaissance de la granulométrie et de deux paramètres intrinsèques : E_a et K_0. Les valeurs calculées pour ces deux paramètres sont : 99 kJ.mol^{-1} pour E_a et 9,95.10^{-7} m^2.s^{-1} pour K_0. L'ensemble permet de prévoir le déroulement de l'oxydation isotherme des poudres d'UC via la transformée de Valensi et Carter.

Durant ce chapitre, l'aspect thermique de la réaction d'oxydation a été écarté en supposant (à juste titre) que la température de chacun des grains peut être considérée comme uniforme et constante dans le temps. De plus, il n'était question que d'un seul grain d'UC.

- Comment passer de ce modèle microscopique à une poudre macroscopique dont les propriétés se rapprochent de la réalité ?
- Comment prendre en compte la thermique de l'ensemble des grains s'oxydant et ainsi simuler le comportement pyrophorique de l'oxydation des poudres d'UC?
- Que vaut un tel modèle face aux nombreux résultats déterminés expérimentalement ?

Toutes ces questions sont traitées dans le dernier chapitre de cette étude (Chapitre 6).

Chapitre 6 : Simulations macroscopiques du comportement de la poudre de carbure d'uranium

1. Introduction

L'ignition des poudres d'UC survient à basse température alors que l'avancement de la réaction d'oxydation est encore faible. Ce sont donc les premiers stades de l'oxydation des poudres d'UC qui sont responsables de cette inflammation. Les diagrammes d'équilibre de phases (Chapitre 1, §2.6) montrent qu'UO_2 est le premier oxyde formé. Les deux tiers de la chaleur totale de la réaction sont libérés durant cette première étape (-985 $kJ.mol^{-1}$ en moyenne à basse température). Cette valeur est suffisante pour déclencher l'ignition des poudres alors même que le taux d'avancement global est faible.

Le chapitre précédent était consacré, à la détermination du transport de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$, puis à la résolution numérique de ce transport, via l'équation de la diffusion. Les simulations concernaient un grain de poudre unique.

A présent, c'est le comportement d'un tas de poudre composé de nombreux grains qui va être étudié. Les grains seront remplacés par des volumes contenants une densité volumique de grains homogène ayant tous la même cinétique d'oxydation. Contrairement au cas du grain isolé, la thermique d'un tas de poudre ne peut pas être simplifiée à cause de la très faible conductivité thermique du mélange que constitue la poudre et le gaz interstitiel.

Ce chapitre présente la simulation des transferts de chaleur et de matière dans l'environnement proche de la poudre pour la première étape de l'oxydation de l'UC. Les oxydes supérieurs à UO_2 (U_4O_9, U_3O_7 et U_3O_8) ne sont donc pas pris en compte. De plus, les analyses au MEB de ces échantillons ont montré finissent par se fissurer (Chapitre 4, 6). La réactivité du carbone n'est pas non plus prise en compte dans ce modèle, bien que les calculs soient prévus pour en tenir compte dans l'avenir. Il est donc considéré comme inerte dans cette phase de la modélisation. Les lois cinétiques régissant la vitesse d'oxydation sont reprises des chapitres précédents et sont basées sur la diffusion de l'oxygène dans la couche d'UO_2 formée à la surface d'UC.

Ce chapitre s'intéresse dans un premier temps à la détermination des propriétés thermophysiques globales de la poudre et aux propriétés thermochimiques de la réaction qui seront nécessaires à la résolution numérique des équations d'évolution de la masse volumique, la conductivité thermique, la capacité calorifique et la chaleur de réaction. Dans un deuxième temps, toutes ces données seront implantées dans un code de calculs de simulations dans le but de prédire le comportement pyrophorique ou non des poudres de carbure d'uranium.

Ceci permettra notamment la validation des hypothèses réactionnelles avancées lors des chapitres précédents (Chapitre 3 et chapitre 4). Ce changement important d'échelle sera l'occasion de conclure sur la validité industrielle et les limites du modèle développé.

2. Propriétés thermophysiques d'une poudre constituée d'UC et d'UO_2 massif

2.1. Masse volumique

2.1.1. UC massif

La masse volumique théorique du carbure d'uranium à 273 K est de 13630 kg.m^{-3}. Cette valeur évolue avec la température. Les données relatives à ces mesures sont rassemblées dans le Handbook Gmelin [87GME]. Sa valeur peut être évaluée à l'aide de la relation suivante :

$$\rho_{UC}(T) = 4{,}217 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 3{,}740 \cdot 10^{-1} \cdot T + 13\,720 \quad (107)$$

2.1.2. UO_2 massif

La masse volumique théorique de l'UO_2 à 273 K est de 10963 kg.m^{-3}. Cette valeur évolue avec la température et elle est liée au coefficient de dilatation linéaire. La fonction qui sera retenue pour évaluer ce paramètre a été proposée par Fink [00FIN] :

$$\rho_{UO_2}(T) = \rho_{UO_2}(273\ K) \cdot \left(\frac{L_{273}}{L_T} \right)^3 \quad (108)$$

- Pour une température comprise entre 273 K et 923 K

$$L_T = L_{273} \cdot \left(9{,}973 \cdot 10^{-1} + 9{,}082 \cdot 10^{-6} \cdot T - 2{,}705 \cdot 10^{-10} \cdot T^2 + 4{,}391 \cdot 10^{-13} \cdot T^3\right)$$

- Pour une température comprise entre 923 K et 3120 K

$$L_T = L_{273} \cdot \left(9{,}9672 \cdot 10^{-1} + 1{,}179 \cdot 10^{-5} \cdot T - 2{,}429 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 + 1{,}219 \cdot 10^{-12} \cdot T^3\right)$$

Fink ne donne aucun renseignement sur la composition de l'oxyde $UO_{2\pm x}$ présenté. Normalement, au-dessus de 700 K celle-ci augmente brutalement et atteint $UO_{2,25}$ au-dessus de 1500 K. Si la composition n'est pas contrôlée, la valeur de la masse volumique serait légèrement faussée. Dans l'état actuel des connaissances, il est acceptable de se fier aux données présentées par cet auteur.

Expérimentalement, durant la première étape d'oxydation d'UC, le carbone reste piégé dans UO_2. Il se présente sous la forme de feuillets de graphite piégés dans UO_2. Aucun document n'existe sur l'évolution de la masse volumique d'UO_2 associé à ce graphite.

Le graphique de la Figure 140 représente l'évolution de la masse volumique de l'UC et de l'oxyde UO_2 en fonction de la température.

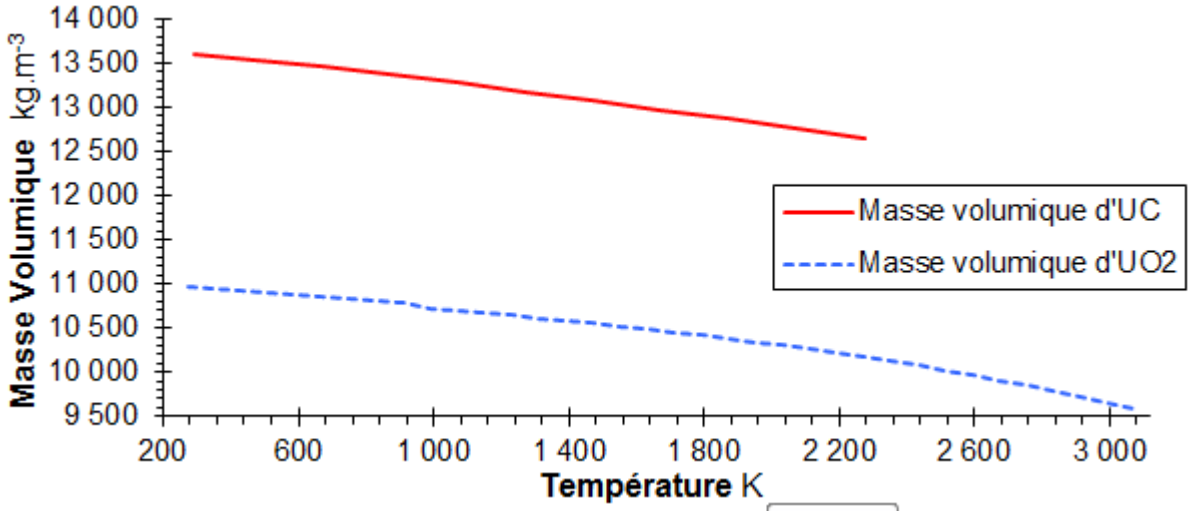


Figure 140 : Evolution avec la température de la masse volumique d'UO_2 calculée à partir des relations proposées par Fink [00FIN]

2.1.3. Solide mixte UC - UO_2 + C

La masse volumique d'un solide constitué de deux matériaux de densités différentes se calcule à condition de posséder les quantités relatives de chacun d'entre eux. Elle se calcule en effectuant le rapport de la masse totale de solide avec le volume qu'il occupe.

Dans le cas de l'oxydation du carbure d'uranium par l'oxygène, les rapports molaires entre les constituants sont connus. La réaction chimique globale s'écrit comme suit :

$$UC + O_2 \rightarrow UO_2 + C \tag{109}$$

En considérant que la masse volumique du composé solide final UO_2 + C est identique à celle d'UO_2 le rôle du carbone n'est pas pris en compte dans la prise de volume, mais il l'est dans la prise de masse. La relation à utiliser pour le calcul de la masse volumique globale du solide est la suivante :

$$\rho_s = \frac{(1-\alpha)\cdot M_{UC} + \alpha\cdot\left(M_{UO_2} + M_C\right)}{\frac{(1-\alpha)\cdot M_{UC}}{\rho_{UC}} + \frac{\alpha\cdot M_{UO_2}}{\rho_{UO_2}}} \tag{110}$$

Le graphique de la Figure 141 représente l'évolution de la masse volumique du solide mixte constituant la poudre (La présence de gaz n'est pas prise en compte à ce niveau-là) avec le taux d'avancement de la réaction selon la relation précédente pour une température de 273 K.

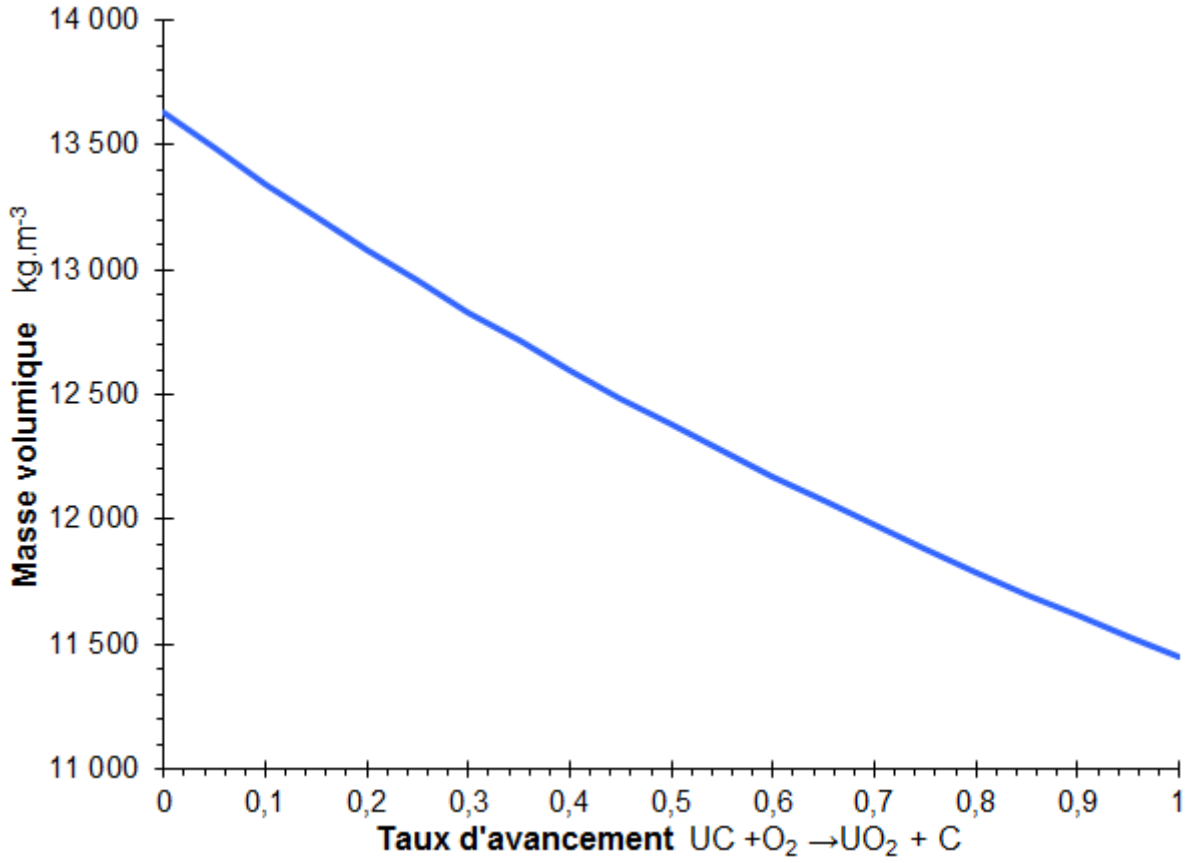


Figure 141 : Evolution avec la température de la masse volumique du solide mixte UC et UO_2 + C

2.1.4. Poudre composée de solide mixte UC-UO_2 et de gaz

Dans un calcul de thermique utilisant un modèle de poudre uniforme (les grains ne sont pas simulés individuellement, ils sont modélisés de manière homogène), la masse volumique de la poudre est celle du mélange solide + gaz interstitiel. Là encore, c'est une moyenne qui tient compte des volumes et de la masse de chaque phase :

$$\rho_{poudre} = (1-\varepsilon_p)\cdot \rho_s + \varepsilon_p \cdot \rho_{gaz} \qquad (111)$$

2.2. Conductivité thermique

2.2.1. UC massif

La conductivité thermique de l'UC massif est un paramètre peu étudié dans la littérature. Toutefois, plusieurs auteurs ont effectué des mesures sur des gammes de températures allant de 100 K à 2500 K. Les données relatives à ces mesures sont rassemblées dans le Handbook Gmelin [87GME]. Sa valeur peut être évaluée à l'aide de la relation suivante :

$$\lambda_{UC} = 12{,}99 + \frac{214{,}2}{\sqrt{T}} - 3{,}102\cdot 10^{-3}\cdot T + 2{,}661\cdot 10^{-6}\cdot T^2 \qquad (112)$$

2.2.2. UO_2 massif

De nombreuses mesures expérimentales de la conductivité thermique de l'UO_2 ont permis de disposer d'une relation donnant son évolution pour la gamme de température allant de 298 K à 3120 K. Fink [00FIN] recommande d'utiliser la relation suivante :

$$\lambda_{UO_2} = \frac{100}{7{,}5408 + 17{,}692 \cdot \frac{T}{1000} + 3{,}6142 \cdot \left(\frac{T}{1000}\right)^2} + \ldots + \frac{6400}{\left(\frac{T}{1000}\right)^{\frac{5}{2}}} \cdot \exp\left(-16{,}35 \cdot \frac{1000}{T}\right) \quad (113)$$

La Figure 142 est une représentation graphique de la conductivité thermique, respectivement pour l'UC et l'UO_2 massifs.

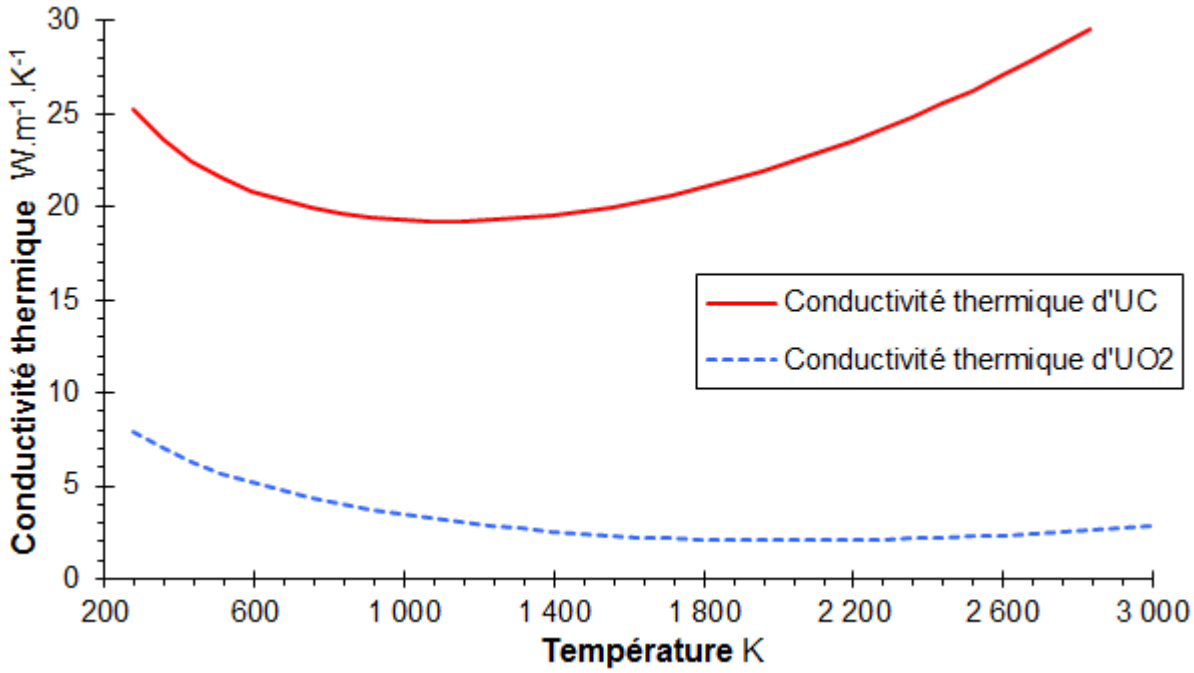


Figure 142 : Evolution avec la température de la conductivité thermique d'UC et d'UO_2 calculées à partir des relations de Gmelin [87GME] et de Fink [00FIN]

La conductivité thermique de l'UO_2 décroit d'un facteur quatre de 300 K (7,9 $W.m^{-1}.K^{-1}$) à 2000 K (2,1 $W.m^{-1}.K^{-1}$). C'est donc un matériau qui devient moins conducteur de la chaleur lorsque la température augmente. Il faut noter que la composition x de l'$UO_{2\pm x}$ n'est pas prise en compte dans cette expression, les expériences étant supposées effectuées sans changement de composition. Les variations de la conductivité thermique de l'UC restent plus modérées avec une valeur de 25,3 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 300 K et un minimum atteint autour de 1000 K (19,3 $W.m^{-1}.K^{-1}$). En moyenne sur la gamme allant de 300 K à 2800 K, la conductivité thermique de l'UC est huit fois plus élevée que celle de l'UO_2.

2.2.3. Solide mixte UC-UO_2

Au cours de son oxydation, un grain d'UC va progressivement former une couche d'oxyde d'épaisseur croissante. A un temps donné, un grain est constitué de deux solides massifs dont les quantités dépendent du taux d'avancement de la réaction. De ce fait, la conductivité thermique d'un grain solide n'est ni égale à celle de l'UC, ni à celle de l'UO_2.

Afin d'évaluer cette dernière, il est possible de faire la simplification suivante : Le flux de chaleur local est unidirectionnel. De ce fait, la chaleur traverse un grain de poudre de part en part avec les lignes de flux parallèles. Avec ces hypothèses, un grain de poudre, du point de vue thermique, peut être représenté de manière simplifiée par un cube d'UC autour duquel se trouve une couche d'épaisseur uniforme d'UO_2.

Cette représentation thermique simplifiée a l'avantage de correspondre mieux à la réalité de la forme des grains qui sont des sortes de polyèdres (Chapitre 4, §6). La Figure 143 représente un grain cubique de poudre correspondant à cette description.

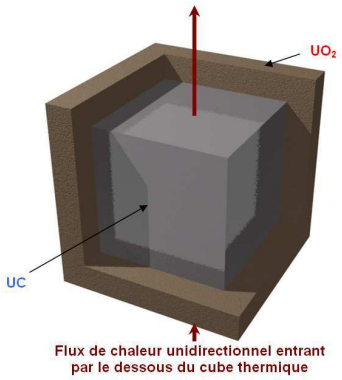


Figure 143 : Grain de poudre du point de vue thermique constitué d'un cœur cubique d'UC et d'une couche d'épaisseur uniforme d'UO_2

Le flux de chaleur traversant le grain est choisi entrant de façon normale à l'une des faces du cube (Figure 143). Du point de vue analytique, ce problème possède une solution. Pour y parvenir, il faut séparer le flux de chaleur en deux. Un flux passant par le cœur d'UC, traversant successivement trois domaines - UO_2, UC, UO_2 - (schéma de gauche sur la Figure 144), et un autre passant uniquement par la couche d'oxyde latérale, ne traversant cette fois qu'un seul domaine - UO_2 - (schéma de droite sur la Figure 144).

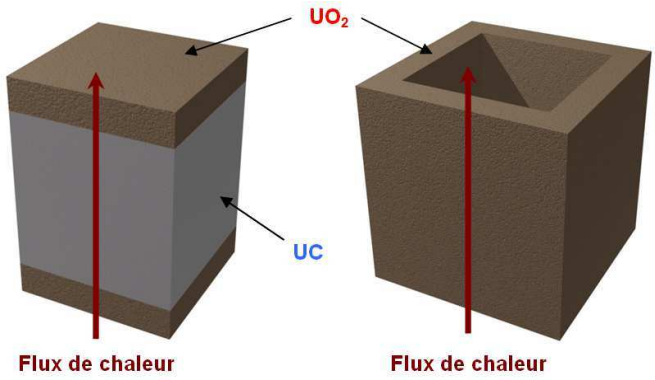


Figure 144 : Découpage en deux parties de la structure du cube thermique pour la résolution analytique. A gauche le flux de chaleur traverse 3 domaines (UO_2, UC, UO_2), à droite il n'en traverse qu'un seul (UO_2)

Dans ce cas, l'expression analytique pour évaluer la conductivité thermique équivalente d'un grain cubique de solide mixte UC-UO_2 s'exprime comme suit :

$$\lambda_s = \lambda_{UO_2} + \frac{\dfrac{(1-\alpha)\cdot(\lambda_{UC}-\lambda_{UO_2})\cdot\lambda_{UO_2}}{1+\alpha\cdot\left(\dfrac{M_{UO_2}\cdot\rho_{UC}}{M_{UC}\cdot\rho_{UO_2}}-1\right)}}{\lambda_{UC}-(\lambda_{UC}-\lambda_{UO_2})\cdot\left(\dfrac{1-\alpha}{1+\alpha\cdot\left(\dfrac{M_{UO_2}\cdot\rho_{UC}}{M_{UC}\cdot\rho_{UO_2}}-1\right)}\right)^{\frac{1}{3}}} \quad (114)$$

Cette relation permet de prendre en compte la composition moyenne du solide (En terme de rapport UC / UO_2) dans le transfert thermique au sein des grains. Le graphique de la Figure 145 représente l'évolution de la conductivité thermique équivalente d'un grain cubique en fonction du taux d'avancement, calculée à partir de la relation précédente pour une température de 300 K.

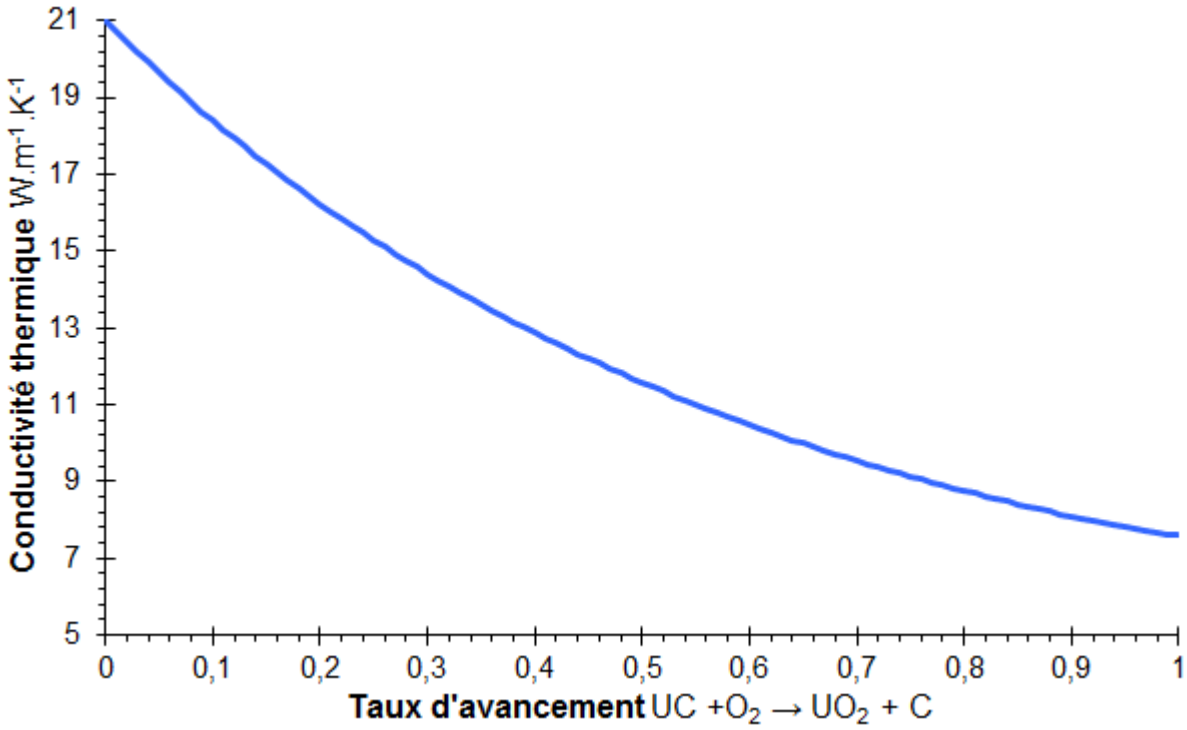


Figure 145 : Evolution avec la température de la conductivité thermique équivalente d'un grain cubique de solide mixte UC - UO_2+C en fonction du taux d'avancement à 300 K

2.2.4. Poudre composée de solide mixte UC-UO_2 et de gaz

Un modèle prédictif de la conductivité thermique des lits de poudre a été proposé par Sih et Barlow [04SIH].

$$\frac{\lambda_p}{\lambda_{gaz}} = \left(1-\sqrt{1-\varepsilon_p}\right)\cdot\left(1+\frac{\varepsilon_p\cdot\lambda_R}{\lambda_{gaz}}\right)+ \sqrt{1-\varepsilon_p}\cdot\left(\left(1-\psi\right)\cdot(\ldots)+\psi\cdot\frac{\lambda_{contact}}{\lambda_{gaz}}\right)$$
$$\ldots = \frac{2}{1-\frac{B\cdot\lambda_{gaz}}{\lambda_s}}\left(\frac{B\cdot\left(1-\frac{\lambda_{gaz}}{k_s}\right)}{\left(1-\frac{B\cdot\lambda_{gaz}}{\lambda_s}\right)^2}\cdot\ln\left(\frac{\lambda_s}{B\cdot\lambda_{gaz}}\right)-\frac{B+1}{2}-\frac{B-1}{1-\frac{B\cdot\lambda_{gaz}}{\lambda_s}}\right)+\frac{\lambda_R}{\lambda_{gaz}} \quad (115)$$

Afin d'évaluer le paramètre de déformation B, Sih et Barlow [04SIH] utilisent la formule de Zehner et Schlünder [70ZEH] qui ne tient compte que de la porosité du lit de poudre :

$$B = \frac{5}{4}\cdot\left(\frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon_p}\right)^{\frac{10}{9}} \quad (116)$$

λ_R, la conductivité thermique due au rayonnement est évaluée à partir d'une relation proposée par Sih et Barlow [04SIH], lesquels utilisent l'équation de Damköler [37DAM] :

$$\lambda_R = 4\cdot F\cdot\sigma\cdot T^3\cdot x_R \quad (117)$$

F, le facteur géométrique, a été exprimé par plusieurs chercheurs comme étant une fonction de l'émissivité ε_{ray} du solide constituant la poudre. En substituant F dans l'expression précédente par l'expression de Wakao et Kato [69WAK], λ_R s'exprime comme suit :

$$\lambda_R = \frac{4\cdot\varepsilon_{ray}\cdot\sigma\cdot T^3\cdot x_R}{1-0{,}132\cdot\varepsilon_R} \quad (118)$$

D'après Sih et Barlow [04SIH], c'est la combinaison des équations précédentes qui est la plus représentative des résultats obtenus expérimentalement pour la conductivité des poudres.

Une étude de sensibilité de ce modèle a montré que le paramètre le plus sensible sur la variation de la conductivité thermique équivalente de la poudre est la porosité / fraction volumique de gaz contenu dans la poudre. Les autres paramètres ne jouent pas un rôle primordial et une erreur sur leur évaluation ne change pas de manière drastique la valeur de la conductivité thermique équivalente de la poudre.

2.3. Capacité calorifique

2.3.1. UC massif

La capacité calorifique molaire d'UC croit avec la température. Chevalier et Fischer [01CHE] proposent sur la gamme 298 K – 2800 K la relation empirique suivante pour l'évaluation de cette dernière :

$$C_p(UC) = 59{,}5211 - 0{,}22855 \cdot \frac{T}{1000} + 3{,}8906 \cdot \left(\frac{T}{1000}\right)^2 - 0{,}87112 \cdot \left(\frac{T}{1000}\right)^{-2} \quad (119)$$

2.3.2. UO_2 massif

Pour l'oxyde d'uranium UO_2, l'évaluation de la capacité calorifique molaire peut être effectuée à partir d'une relation proposée par Fink [00FIN] du même type que pour UC sur la gamme 298 K – 3120 K :

$$\begin{aligned} C_p(UO_2) = {} & 52{,}1743 + 87{,}951 \cdot \frac{T}{1000} - 84{,}2411 \cdot \left(\frac{T}{1000}\right)^2 \\ & + 31{,}542 \cdot \left(\frac{T}{1000}\right)^3 - 2{,}6334 \cdot \left(\frac{T}{1000}\right)^4 - 0{,}71391 \cdot \left(\frac{T}{1000}\right)^{-2} \end{aligned} \quad (120)$$

Les graphiques sur la Figure 146 représentent la capacité calorifique molaire de l'UC ainsi que celle de l'UO_2.

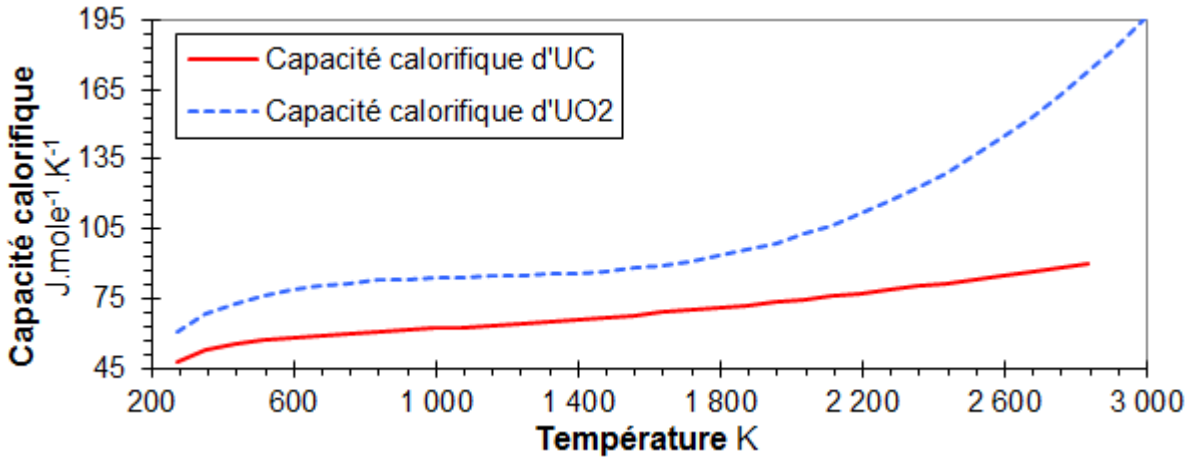


Figure 146 : Evolution avec la température des capacités calorifiques d'UC et d'UO_2 à partir des relations de Chevalier et Fischer [01CHE] et Fink [00FIN]

En comparant les deux graphiques sur la Figure 146, il apparaît que la capacité calorifique molaire d'UO_2 est plus élevée que celle d'UC, et cela sur toute la gamme de température allant de 298 K à 2800 K. Une mole d'UO_2 permet de stocker plus d'énergie thermique qu'une mole d'UC. Cela a été présenté précédemment dans ce travail (Chapitre 5, §2), l'augmentation de la capacité calorifique d'UO_2 à haute température est attribuée par Szwarc [69SZW] à l'élévation de la concentration des défauts de Frenkel.

2.3.3. Solide mixte UC-UO_2

Le calcul de la capacité calorifique molaire pour un solide multi-composant correspond à la somme des produits des fractions molaires des constituants solides par leur capacité calorifique molaire respective. Mathématiquement, cela se traduit comme suit :

$$C_{p_{solide}} = \sum_i x_i \cdot C_{p_i} \tag{121}$$

Pour un mélange solide binaire UC-UO_2 dont la fraction molaire d'UO_2 est α, le calcul de la capacité calorifique molaire se résume à la somme suivante :

$$C_{p_{solide}} = (1-\alpha)\cdot C_{p_{UC}} + \alpha \cdot C_{p_{UO_2}} \tag{122}$$

Ce qui se traduit en unités massiques :

$$c_{p_{solide}} = \frac{(1-\alpha)\cdot M_{UC} \cdot c_{p_{UC}} + \alpha \cdot M_{UO_2} \cdot c_{p_{UO_2}}}{(1-\alpha)\cdot M_{UC} + \alpha \cdot M_{UO_2}} \tag{123}$$

2.3.4. Poudre composée de solide mixte UC-UO_2 et de gaz

Une poudre est un mélange plus ou moins dense entre un solide et un gaz. Le paragraphe précédent (§2.3.3) permet de calculer la capacité calorifique molaire d'un mélange de solides massifs (aucune porosité).

Le même calcul pour une poudre doit prendre en compte le gaz interstitiel situé entre les grains qui stocke lui aussi une part d'énergie thermique. Bien que cette part soit faible, il faut en tenir compte.

Si la capacité calorifique massique du solide constituant la poudre ainsi que celle du gaz sont connues, il est alors possible de calculer celle de la poudre par la relation suivante :

$$c_{p\,poudre} = \frac{(1-\varepsilon_p)\cdot \rho_{Solide} \cdot c_{p\,poudre} + \varepsilon_p \cdot \rho_{gaz} \cdot c_{p\,gaz}}{(1-\varepsilon_p)\cdot \rho_{Solide} + \varepsilon_p \cdot \rho_{gaz}} \tag{124}$$

2.4. Chaleur de réaction

Lors de l'oxydation de l'UC en UO_2, il y a une libération de chaleur conséquente. Cette dernière est responsable du caractère pyrophorique des poudres d'UC. La différence d'enthalpie molaire entre les réactifs et les produits de cette réaction a été donnée dans la « synthèse bibliographique » (Chapitre 1, §2.6).

A l'aide d'une régression polynomiale établie dans le cadre de cette étude, il est possible de définir une fonction pour approcher numériquement les valeurs expérimentales sur ce domaine de température. L'enthalpie molaire de cette réaction s'écrit alors comme suit :

$$\begin{aligned}\Delta H^{r}_{UC+O_2\rightarrow UO_2+C} = &-985 - 1{,}61\cdot 10^{-2}\cdot T + 2{,}89\cdot 10^{-5}\cdot T^{2} \\ &- 1{,}49\cdot 10^{-8}\cdot T^{3} + 2{,}99\cdot 10^{-12}\cdot T^{4}\end{aligned} \qquad (125)$$

C'est sous cette forme que sera introduite l'enthalpie molaire de réaction durant les calculs de simulation.

2.5. Choix de la cinétique locale d'oxydation de l'UC en UO_2 + C

2.5.1. Cinétique basée sur les calculs de diffusion de l'oxygène dans UO_2

La cinétique de diffusion déterminée précédemment (Chapitre 5, §4.5.2) qui représente le mieux l'oxydation d'un grain sphérique d'UC est celle de Valensi et Carter.

Il faut être prudent quant à l'utilisation de cette expression, car elle n'est valable qu'en conditions isothermes. Dans le cas d'un calcul non isotherme, il est nécessaire d'effectuer l'intégration temporelle pas-à-pas de l'expression différentiée suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3}{2}\cdot\frac{K_0}{r^{2}_{\substack{UC\\ini}}}\cdot\exp\left(-\frac{E_a}{R\cdot T}\right)\cdot\frac{\left[\left(1-\alpha(\Delta-1)\right)\cdot(1-\alpha)\right]^{\frac{1}{3}}}{\left(1-\alpha(\Delta-1)\right)^{\frac{1}{3}}-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}} \qquad (126)$$

Les calculs menés dans le chapitre 5 ont permis la détermination des deux coefficients $\boldsymbol{E_a}$ et $\boldsymbol{K_0}$. Leurs valeurs sont rappelées ici :

$$\boldsymbol{E_a} = 97{,}9 \pm 0{,}4 \text{ kJ.mol}^{-1} \qquad \boldsymbol{K_0} = 9{,}95.10^{-7}.(1\pm 0{,}10) \text{ m}^2.\text{s}^{-1} \qquad (127)$$

L'utilisation de cette formulation n'est possible que pour une population de grains mono-dispersée. Si la poudre possède une granulométrie complexe, il faudra suivre indépendamment chacune des tailles de grains. Ce formalisme nécessite la connaissance précise de l'ensemble de la distribution granulométrie de la poudre qui n'a été déterminée que dans le domaine des tailles de particules supérieures à 1 µm (Chapitre 2, §5.2.2). C'est pourquoi cette formulation ne sera pas utilisée dans le cadre des simulations présentées plus loin. Cependant, toutes sortes de poudres peuvent être simulées à partir de leur granulométrie complète si celle-ci est convenablement évaluée.

2.5.2. Cinétique locale basée sur les résultats expérimentaux

La cinétique ainsi que les mécanismes expérimentaux d'oxydation d'UC en présence d'oxygène ont été détaillés au cours des chapitres 3 et 4. Il a été déterminé qu'à basse température, la réaction d'oxydation est contrôlée par un régime de diffusion au travers de l'oxyde UO_2 qui se forme en surface des grains constituant la poudre. Le modèle théorique qui a donné les transformées des courbes thermogravimétriques expérimentales les plus linéaires en fonction du temps, est le modèle simple de Jander [27JAN].

L'expression du taux d'avancement en fonction du temps peut être calculée :

$$\alpha = 3 \cdot \sqrt{k_T \cdot t} - 3 \cdot k_T \cdot t + \left(k_T \cdot t\right)^{\frac{3}{2}} \tag{128}$$

Il faut être prudent quant à l'utilisation de cette expression, car elle n'est valable qu'en conditions isothermes. Dans le cas d'un calcul non isotherme, il est nécessaire d'effectuer l'intégration temporelle pas-à-pas de l'expression différentiée suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3}{2} \cdot \frac{K_0}{r_{UC}^2} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \cdot \frac{\left(1-\alpha\right)^{\frac{2}{3}}}{1-\left(1-\alpha\right)^{\frac{1}{3}}} \tag{129}$$

Plusieurs séries d'expériences ont été effectuées au cours de ce travail (Chapitre 4). Les résultats obtenus pour les paramètres de Jander sur les trois séries d'essais réalisés sont les suivants :

- Lot 11 sous air sec : $\mathbf{E_a} = 109 \pm 8$ kJ.mol^{-1} $\ln(\mathbf{k_o}/s^{-1}) = 16 \pm 2$
- Lot 11 sous 97%N_2 + 3%O_2 : $\mathbf{E_a} = 110 \pm 12$ kJ.mol^{-1} $\ln(\mathbf{k_o}/s^{-1}) = 16 \pm 3$
- lot G sous air synthétique : $\mathbf{E_a} = 99 \pm 7$ kJ.mol^{-1} $\ln(\mathbf{k_o}/s^{-1}) = 13 \pm 2$

Les paramètres retenus pour les calculs de simulation sont ceux du lot 11 sous air synthétique car ils regroupent un plus grand nombre d'essais. Cela permet également de réaliser un plus grand nombre de comparaisons avec les résultats des simulations.

Expérimentalement, seule la constante de réaction $\boldsymbol{k_0}$ est accessible. Elle dépend de la granulométrie de la poudre. La constante intrinsèque $\boldsymbol{K_0}$ ne peut pas être calculée compte tenu de la complexité de la granulométrie des poudres utilisées. Aussi, les lois cinétiques élaborées durant le chapitre 4 intègrent directement la granulométrie réelle de la poudre dans la constante $\boldsymbol{k_0}$. C'est en effectuant des simulations à partir de ces lois qu'il va être possible de comparer les simulations aux essais expérimentaux.

Afin de simuler une poudre ayant une granulométrie différente, il faudra au préalable refaire l'étude cinétique pour tenir compte du changement de granulométrie (détermination du nouveau $\boldsymbol{k_0}$).

2.6. Conclusion

Toutes les propriétés physiques nécessaires aux calculs de thermique au sein d'une poudre ont été passées en revue. Afin d'effectuer des calculs numériques de simulations de réactions d'oxydation telles qu'elles se déroulent dans les conditions expérimentales, il faut encore déterminer toutes les propriétés thermodynamiques et de transport dans les gaz. En effet, c'est le gaz environnant qui est responsable de l'apport d'oxygène ainsi que de l'évacuation de la chaleur générée par l'oxydation de la poudre. Tous les détails de ces derniers calculs sont donnés en Annexe.

3. Simulation de l'oxydation d'UC pulvérulent dans des conditions reproduisant des conditions expérimentales

3.1. Introduction

Expérimentalement, les essais d'oxydation ont été réalisés dans une thermobalance SETARAM TGA 92 montée en ATD-ATG ou ATG seulement, dans une DSC SETARAM 131 et enfin dans le four multifonction.

Pour comparer les modèles théoriques d'oxydation du carbure d'uranium aux résultats expérimentaux, il est nécessaire d'effectuer des simulations dans un contexte aussi proche que possible de la réalité. Les résultats de ces simulations permettront de mieux comprendre et d'appréhender les différents phénomènes, intervenants au cours de l'oxydation de l'UC pulvérulent, comme la pyrophoricité.

Ces simulations ont été réalisées à l'aide du logiciel de calcul COMSOL multiphysics (v3.4). Ce code permet de résoudre des équations couplées de transport à l'aide de la méthode des éléments finis. Cette approche autorise une simulation numérique au plus près des systèmes réels et elle est devenue incontournable dans de nombreux domaines.

Expérimentalement, les essais menés en ATD/ATG sont nombreux et permettent d'enregistrer quatre données : température, flux de chaleur, masse et teneur d'oxygène dans le gaz. Afin de pouvoir confronter un maximum de résultats expérimentaux aux calculs de simulations, le choix s'est porté sur la simulation du four de la thermobalance.

3.2. Reproduction du four d'une thermobalance SETARAM TGA 92

3.2.1. Géométrie du four

Géométriquement, le four d'une thermobalance s'apparente à un tube à axe vertical. Deux creusets disposés l'un à côté de l'autre, séparés d'un léger espace, l'un vide et l'autre contenant l'échantillon à étudier, sont maintenus en suspension par une canne (Perle tubulaire en alumine) au niveau central du four (Figure 147).

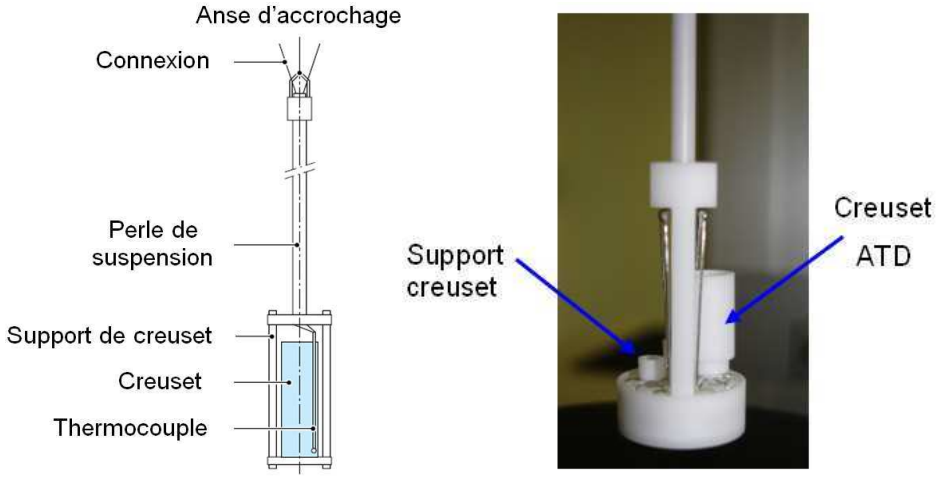


Figure 147 : Schéma (à gauche) et photo (à droite) d'une canne de thermogravimétrie se trouvant au cœur d'une thermobalance à four vertical du modèle SETARAM TGA 92

Technologiquement, le four n'est chauffé qu'autour de sa partie centrale (dont le centre coïncide avec la position des creusets). D'après les données du constructeur, le four de la thermobalance est conçu pour assurer en son sein une température de paroi quasi-uniforme sur une hauteur d'environ 6 cm centré autour de la zone accueillant le support de creuset.

Afin de simuler avec précision l'oxydation du carbure d'uranium dans des conditions proches des conditions expérimentales, il est nécessaire dans un premier temps de reproduire une partie du four de la thermobalance. Pour des raisons d'espace mémoire et de temps de calcul, seule la partie dans laquelle les parois du four sont isothermes sera reproduite.

De plus, en ne considérant que le creuset contenant l'échantillon de poudre à oxyder, il est possible de simplifier les simulations en utilisant une condition de symétrie par rapport à l'axe du four (résolution numérique 2D axisymétrique). Ainsi, la géométrie choisie pour effectuer les simulations en thermobalance est représentée sur la Figure 148.

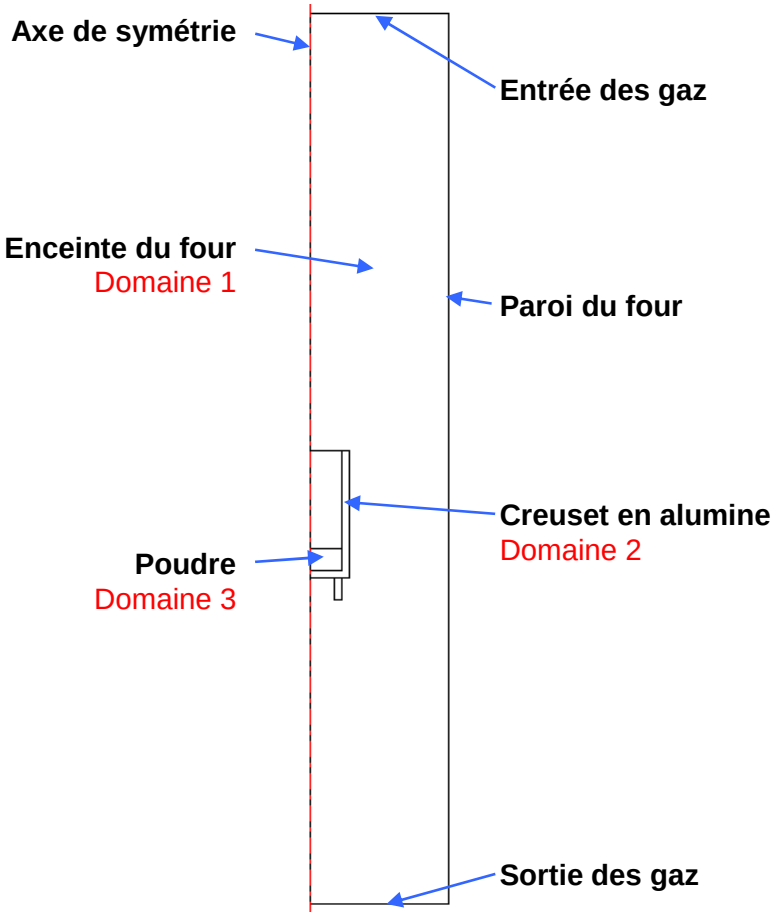


Figure 148 : Géométrie simplifiée du four utilisée pour les simulations numériques

3.2.2. Maillage de la géométrie du four

Avant d'effectuer un calcul de simulation numérique sur une géométrie, il faut mailler cette dernière. Si le maillage est très fin, les résultats des calculs numériques seront plus précis, cependant, le temps nécessaire à leur obtention peut être très long et l'espace mémoire employé pour les réaliser peut également devenir très grand.

Dans le cas de cette étude, le maillage de la géométrie du four est représenté sur la Figure 149. C'est un maillage de type triangulaire comportant une dizaine de milliers d'éléments.

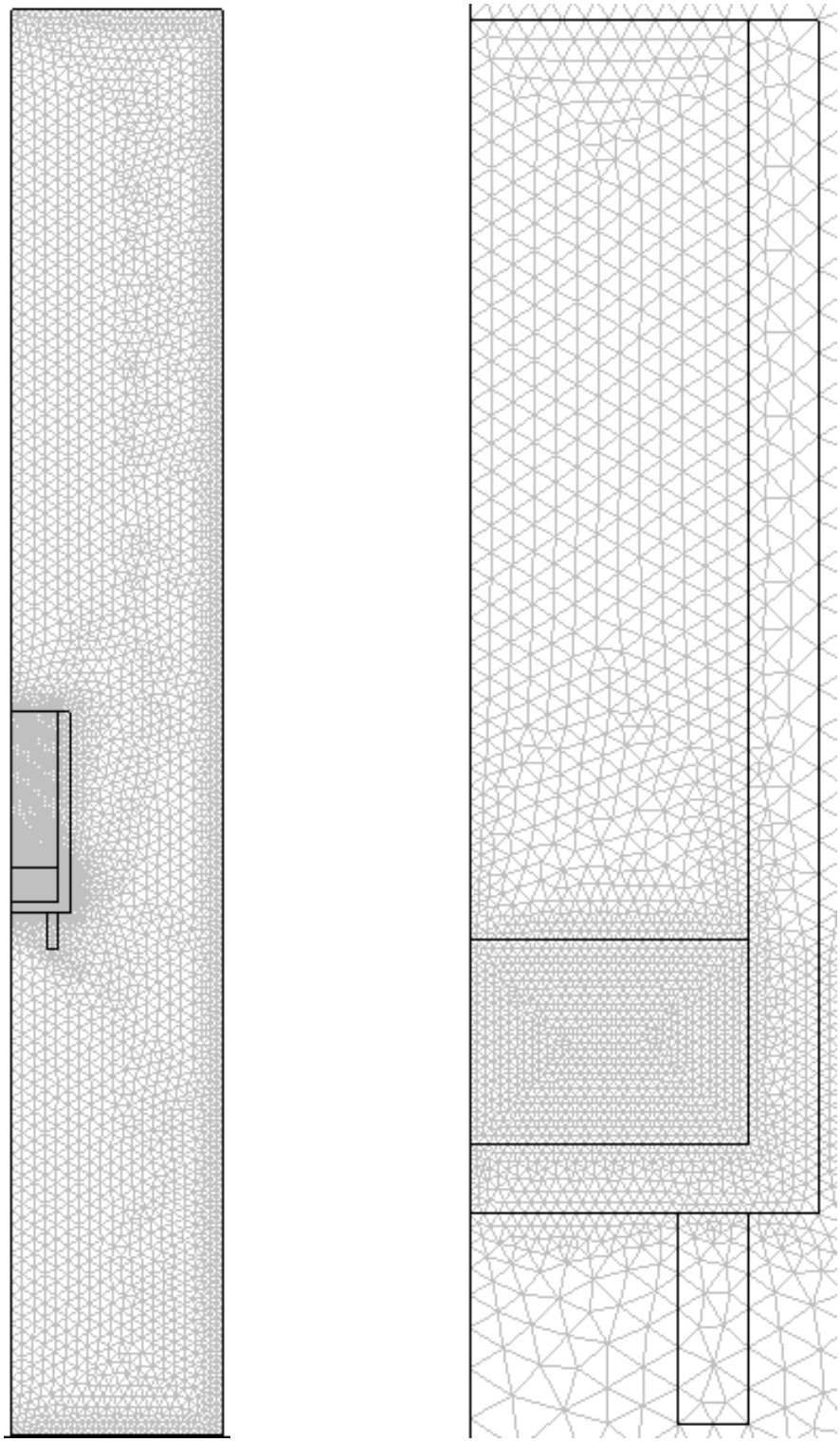


Figure 149 : Maillage global de la géométrie du four (à gauche) et détail du maillage du creuset contenant la poudre (à droite) : 9900 éléments au total

Une étude de sensibilité des résultats en fonction du maillage a montré que la solution obtenue ne diffère plus pour une taille de maille plus petite. Le maillage choisi est donc suffisamment fin.

3.2.3. Equations de transport associées aux différents domaines

Le but d'une telle simulation est de reproduire, le plus fidèlement possible, les conditions expérimentales auxquelles sont soumis les échantillons dans le four de la thermobalance. Dans ce cas, suivant le domaine dans lequel la résolution est faite, plusieurs équations de transport doivent être couplées.

La géométrie utilisée pour la simulation numérique étant simple, trois domaines distincts sont à prendre en compte. Dans chacun des domaines, une ou plusieurs équations de transport peuvent être couplées. Les domaines sont également détaillés sur la Figure 148.

- **Domaine 1** : Enceinte du four
- **Domaine 2** : Creuset en Alumine
- **Domaine 3** : Poudre

Conservation de la masse en **milieu poreux ou non** : Domaines 1 et 3

$$\frac{\partial\left(\varepsilon_p \cdot \rho_{gaz}\right)}{\partial t} + \nabla \bullet \left(\rho_{gaz} \cdot \vec{v}\right) = \dot{Q}_m \tag{130}$$

Transport de quantité de mouvement et de moment cinétique du gaz dans la poudre (**milieu poreux**) : Domaine 3 uniquement

$$\begin{aligned} &\frac{\rho_{gaz}}{\varepsilon_p} \cdot \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \left(\frac{\eta_{gaz}}{\kappa} + \dot{Q}_m\right) \cdot \vec{v} = \\ &\vec{\nabla} \bullet \left(-p \cdot \bar{\bar{I}} + \frac{1}{\varepsilon_p} \cdot \left(\eta_{gaz} \cdot \left(\overline{\nabla\left(\vec{v}\right)} + \overline{\nabla\left(\vec{v}\right)}^T\right) - \frac{2 \cdot \eta_{gaz}}{3} \cdot \left(\vec{\nabla} \bullet \vec{v}\right) \cdot \bar{\bar{I}}\right)\right) + \rho_{gaz} \cdot \vec{g}_0 \end{aligned} \tag{131}$$

Transport de quantité de mouvement et de moment cinétique dans le gaz (**milieu non poreux**) : Domaine 1 uniquement

$$\begin{aligned} &\rho_{gaz} \cdot \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho_{gaz} \cdot \left(\vec{u} \bullet \vec{\nabla}\right) \cdot \vec{v} = \\ &\vec{\nabla} \bullet \left(-p \cdot \bar{\bar{I}} + \eta_{gaz} \cdot \left(\left(\overline{\nabla\left(\vec{v}\right)} + \overline{\nabla\left(\vec{v}\right)}^T\right) - \frac{2}{3} \cdot \left(\vec{\nabla} \bullet \vec{v}\right) \cdot \bar{\bar{I}}\right)\right) + \rho_{gaz} \cdot \vec{g}_0 \end{aligned} \tag{132}$$

Transport d'énergie avec **convection** et **dissipation visqueuse** : Domaines 1, 2 et 3

$$\begin{aligned} &\rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{\nabla} \bullet \left(-\lambda \cdot \overline{\nabla(T)}\right) = \\ &\dot{Q}_T - \rho_{gaz} \cdot c_{p_{gaz}} \cdot \left(\vec{v} \bullet \nabla(T)\right) + \eta_{gaz} \cdot \left(\left(\overline{\nabla\left(\vec{v}\right)} + \overline{\nabla\left(\vec{v}\right)}^T\right) - \frac{2}{3} \cdot \left(\vec{\nabla} \bullet \vec{v}\right) \cdot \bar{\bar{I}}\right) : \nabla\left(\vec{v}\right) \end{aligned} \tag{133}$$

Transport de masse multi constituants avec **convection** en **milieu poreux ou non** : Domaines 1 et 3

$$\varepsilon_p \cdot \rho_{gaz} \cdot \frac{\partial y_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \bullet \left(-\rho_{gaz} \cdot y_i \cdot \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{3} \left(D_{ij}^{eff} \cdot \left(\overrightarrow{\nabla(x_j)} \right) + \left(x_j - y_j \right) \cdot \frac{\overrightarrow{\nabla p}}{p} \right) \right) = \ldots$$

$$\ldots = \dot{Q}_i - \rho_{gaz} \cdot \vec{v} \cdot \overrightarrow{\nabla(y_i)} \qquad (134)$$

$$i = 1 \rightarrow O_2$$

$$i = 2 \rightarrow CO_2$$

$$i = 3 \rightarrow N_2 \qquad y_{N_2} = 1 - (y_{O_2} + y_{CO_2})$$

Vitesse de réaction basée sur la cinétique de Jander Avancement réactionnel : Domaine 3 uniquement

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3}{2} \cdot k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T} \right) \cdot \frac{(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}}{1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}} \qquad (135)$$

3.2.4. Fermeture des équations : Conditions aux limites

Chacune des équations de conservation ou de transport présentées précédemment nécessitent, pour être résolues, des conditions aux limites bien définies sur chacune des surfaces délimitant les domaines entre eux (Figure 148).

Entrée des gaz par le haut du four :

- Vitesse normale d'entrée des gaz imposée (Profil laminaire de Poiseuille)
- Température imposée (Température de consigne du four)
- Fractions massiques d'O_2 et de CO_2 imposées (Teneurs indiquées sur la bouteille)

Parois du four :

- Vitesse nulle (paroi fixe)
- Température imposée (Température de consigne du four)
- Flux massique d'O_2 et de CO_2 normal à la surface nul (Pas de fuite de masse)

Sortie des gaz par le bas du four :

- Ecoulement sortant laminaire normal à la surface
- Flux de chaleur : sortie libre par convection (écoulement sortant)
- Flux massique d'O_2 et de CO_2 : sortie libre par convection (écoulement sortant)

3.2.5. Constantes et paramètres dans les équations de transport

Les équations de transport, présentées précédemment, utilisent chacune un certain nombre de paramètres. La grande majorité d'entre eux ont déjà été déterminés de manière détaillée précédemment dans ce chapitre (Chapitre 6, §1) et en annexe. Toutefois, quelques-uns d'entre eux n'ont pas encore été présentés.

C'est le cas de la perméabilité intervenant dans l'équation de transport de quantité de mouvement et de moment cinétique en milieu poreux. La perméabilité est une caractéristique physique qui représente la facilité qu'a un matériau poreux à permettre le transfert de fluide en son sein. Carman [56CAR] a proposé une formule empirique afin d'évaluer la perméabilité d'un milieu poreux composé uniquement de sphères mono-disperses :

$$\kappa = \frac{\varepsilon_p^3 \cdot \left(2 \cdot r_{UC}\right)^2}{a \cdot \left(1-\varepsilon_p\right)^2} \tag{136}$$

Avec a - Constante empirique : $a \approx 180$ dans son modèle

Depuis Carman [56CAR], de nouvelles relations empiriques ont été élaborées s'aidant de résolutions numériques. Les expressions analytiques proposées pour le calcul de la perméabilité sont parfois complexes et ne rajoutent pas beaucoup de sens physique dans notre cas. La relation précédente sera donc utilisée dans l'équation de transport de quantité de mouvement.

Les différents termes sources intervenant dans les équations de transport n'ont pas été présentés, ils sont en réalité reliés les uns aux autres. Ce sont des paramètres de couplage fort entre ces équations qu'il est nécessaire d'écrire en les reliant à la cinétique réactionnelle. En effet, la réaction chimique d'oxydation de l'UC consomme de l'oxygène, libère du dioxyde de carbone (non pris en compte actuellement dans les simulations) et libère également une grande quantité de chaleur. Ceci est pris en compte dans les termes sources qui permettent le couplage fort entre les différentes équations de transport.

La vitesse de réaction est reliée au terme source volumique de production de masse d'oxygène par la relation suivante :

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{O_2} &= -\frac{d\alpha}{dt} \cdot M_{O_2} \cdot n_{\substack{UC \\ vol}}^{ini} \\ n_{\substack{UC \\ vol}}^{ini} &= \left(1-\varepsilon_p\right)\frac{\rho_{UC}^{ini}}{M_{UC}} \end{aligned} \tag{137}$$

Elle est également reliée au terme source de production de masse globale gazeuse :

$$\dot{Q}_m = \dot{Q}_{O_2} + \dot{Q}_{CO_2} + \dot{Q}_{N_2} \tag{138}$$

Dans l'état actuel de développement du modèle numérique, les deux termes $\dot{Q}_{CO_2}$ et $\dot{Q}_{N_2}$ sont pris égaux à zéro. En effet, il a été montré expérimentalement dans le chapitre 3 que le carbone une fois dissocié d'UC ne s'oxyde qu'au-dessus de 360°C

pour former principalement du CO_2. Ceci n'est pas pris en compte actuellement, l'objectif étant de simuler de manière pertinente les premières étapes d'oxydation d'UC.

Enfin, elle est reliée au terme source de production de chaleur :

$$\dot{Q}_T = -\frac{d\alpha}{dt} \cdot \Delta H^r_{UC+O_2 \rightarrow UO_2+C} \cdot n^{ini}_{\substack{UC \\ vol}} \qquad (139)$$

La valeur de cette enthalpie de réaction a déjà été présentée dans la synthèse bibliographique (Chapitre 1, §2.6).

L'enthalpie de combustion du carbone n'est pas prise en compte non plus, pour les mêmes raisons que précédemment car elle n'intervient qu'au-dessus de 350°C.

Ainsi, tous les termes sources sont liés de manière directe par la détermination de la vitesse d'avancement de la réaction, elle-même fonction de l'avancement et de la température locale.

Tous les paramètres sont à présent disponibles afin de réaliser un calcul de simulation numérique proche des conditions expérimentales.

3.3. Résultats des simulations en configuration ATD/ATG dans la thermobalance SETARAM TGA 92

3.3.1. Essais standards anisothermes

Le déroulement d'un essai classique anisotherme en thermobalance a déjà été présenté (Chapitre 2, §5.5.1). L'essai confronté aux simulations ici possède les caractéristiques suivantes :

- Masse de poudre sèche initialement introduite dans le creuset : 51,75 mg
- Débit de balayage du gaz dans l'enceinte du four : 3 $l.h^{-1}$
- Teneur en O_2 du gaz de renouvellement : Air à p_{atm}
- Rampe de chauffage du four : 5 °C.min^{-1}

Cet essai a déjà été préalablement référencé dans le Tableau 12 (Chapitre 3, §3.4.1).

Expérimentalement, les données enregistrées lors de cet essai sont la température prise sous le creuset contenant la poudre, la variation de masse apparente de la poudre et le flux de chaleur.

La Figure 150 compare l'évolution expérimentale et simulée de l'écart de température entre la température prise sous le creuset et la température de consigne.

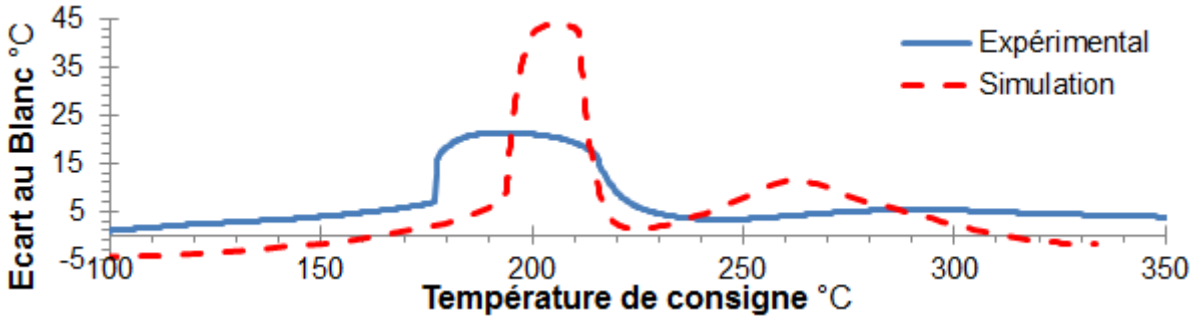


Figure 150 : Evolution expérimentale et simulée de l'écart de température entre la température prise sous le creuset et la température de consigne en fonction de la température de consigne

A basse température (inférieure à 189°C), la poudre est chauffée comme un matériau inerte par le four de la thermobalance. Autour de 189°C, les écarts de températures subissent une forte hausse. Cela correspond à la phase d'ignition de la poudre. Le début de l'ignition est bien évalué par le calcul de simulation. Les écarts se stabilisent ensuite jusqu'à 211°C à des valeurs de +25°C pour la mesure expérimentale et +45°C pour la simulation. La différence entre les deux est apparemment grande mais peut dépendre fortement de la position du thermocouple qui mesure expérimentalement la température sous le creuset. Il est également visible ici que la durée de l'ignition est sous-évaluée par le calcul de simulation. A la fin de l'ignition et jusqu'à 350°C, l'écart entre la température de consigne et la température prise sous le creuset ne retombe pas complètement, il apparaît une nouvelle hausse plus marquée pour la simulation que lors de l'essai expérimental. Là encore, cette différence peut provenir de la façon dont est prise la température expérimentalement : le thermocouple de mesure est maintenu dans le support du creuset qui joue très certainement le rôle de barrière au transfert de chaleur.

Il est également possible de comparer la prise de masse relative de l'échantillon au cours du chauffage entre l'essai expérimental comportant 51,75 mg de poudre (Tableau 12) et le calcul numérique dans les mêmes conditions. La confrontation des deux résultats est faite sur la Figure 151.

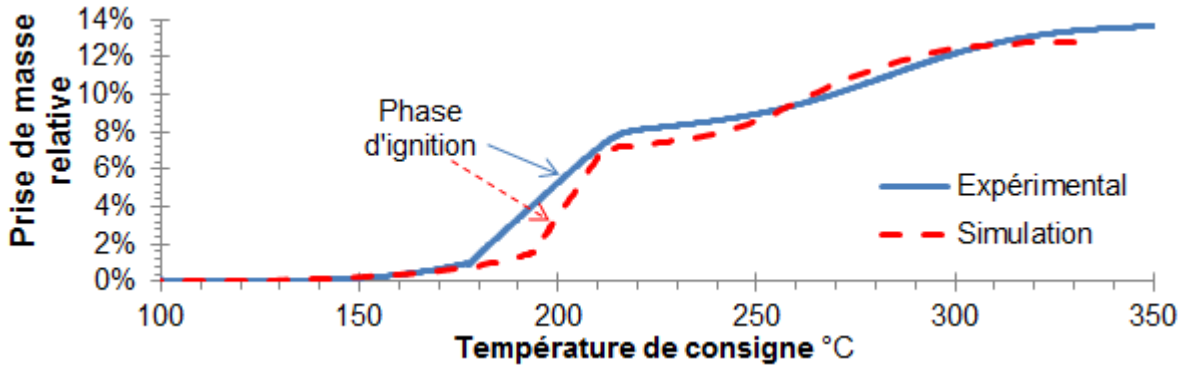


Figure 151 : Comparaison de la prise de masse relative expérimentale et simulée en fonction de la température du four

La simulation numérique propose une solution proche de la mesure expérimentale. En effet, toutes les tendances sont reproduites : très faible prise de masse pour une température de consigne inférieure à 150 °C. Le début de l'ignitio n est repérable par une cassure de pente nette suivie d'une prise de masse quasi-linéaire durant toute cette dernière. Dans les deux cas confrontés, la fin de l'ignition est également repérable à un fort ralentissement de la prise de masse. Enfin, l'échantillon termine son oxydation de manière plus lente et régulière.

La différence majeure entre le calcul et la mesure expérimentale se joue au niveau de la prise de masse quasi-linéaire durant la phase d'ignition. Le calcul surévalue légèrement celle-ci. La phase d'ignition calculée est plus courte mais plus intense que durant l'essai expérimental. Cela expliquerait également pourquoi l'écart de température mesuré est plus fort pour la simulation que pour la mesure expérimentale (Figure 150).

La Figure 152 compare l'évolution du flux de chaleur expérimental et simulé (moyenne de la puissance volumique de la réaction sur tout le volume de poudre) en fonction de la température du four.

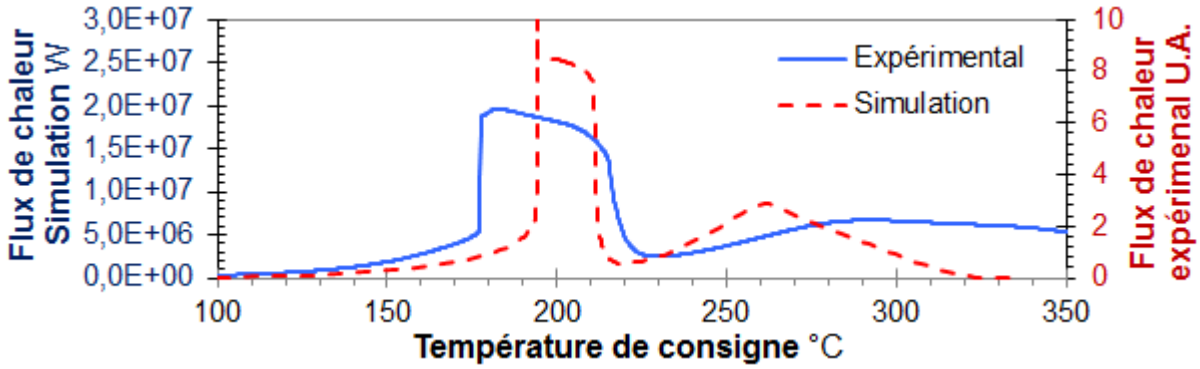


Figure 152 : Comparaison du profil expérimental et simulé du flux de chaleur en fonction de la température du four

Les flux de chaleur, expérimentaux et simulés, évoluent en plusieurs étapes distinctes. Initialement, ils augmentent de manière régulière mais accélèrent avec la hausse de la température de consigne. Lorsque l'ignition survient, les flux de chaleur aussi bien expérimental que simulé subissent un saut brutal. Durant l'ignition, ils restent à une valeur moyenne avant de chuter brutalement ce qui correspond à la fin de l'ignition. La fin de l'oxydation comporte une nouvelle hausse lente des flux de chaleurs avant de finalement diminuer. Expérimentalement, il ne retombe pas à zéro. Cela est dû à l'oxydation du carbone qui débute vers 300°C et atteint un maximum de réac tivité autour de 350°C. La réactivité du carbone n'étant pas pris en compte lors des simulations, il est normal que le flux de chaleur simulé ne reste pas à une valeur élevée au-delà de 320°C.

Les confrontations des mesures expérimentales aux calculs de simulation donnent des résultats tout à fait comparables pour les trois paramètres présentés. Les différences majeures sont la durée de la phase d'ignition et la rapidité de la prise de masse durant cette dernière. Cette validation permet de conclure que les résultats des simulations doivent être proches des phénomènes réellement rencontrés durant les essais expérimentaux réalisées en ATD/ATG. Pour s'en persuader, une étude de sensibilité du modèle numérique de l'oxydation d'UC pulvérulent va être confrontée à celle effectuée de manière expérimentale par Coullomb [09COU]. Ceci est présenté dans les paragraphes qui suivent.

Pour expliquer la surévaluation de la vitesse de la réaction par les calculs de simulations, il faut se référer à la géométrie réelle du support des creusets dans le four de la thermobalance (Chapitre 1, §3.2.2). En fait, les creusets ne sont pas centrés dans le four. Ils sont légèrement décalés vers les bords. Dans les simulations, un seul creuset est modélisé et centré dans l'écoulement pour des raisons évidentes de symétrie. Cette observation peut en partie expliquer la vitesse plus faible observée expérimentalement. De plus, la forme du support des creusets, non pris en compte dans les simulations, laisser supposer que les gaz parviendront plus difficilement jusqu'aux creusets. En effet, le creuset semble « voir » l'enceinte du four avec un angle solide plus petit. Ceci peut également expliquer la vitesse de réaction plus faible lors des essais d'inflammation.

3.3.2. Influence de la vitesse de chauffe

La rampe de chauffe du four est un paramètre sensible sur le déroulement de l'ignition. Expérimentalement, des essais ont été réalisés par Coullomb [09COU] avec comme vitesses de chauffages 2, 5, 7 et 10°C.min $^{-1}$. Les conclusions de ces essais étaient que plus le chauffage était rapide, plus le phénomène exothermique est faible en intensité et dure plus longtemps. La Figure 153 reprend les essais expérimentaux menés par Coullomb [09COU].

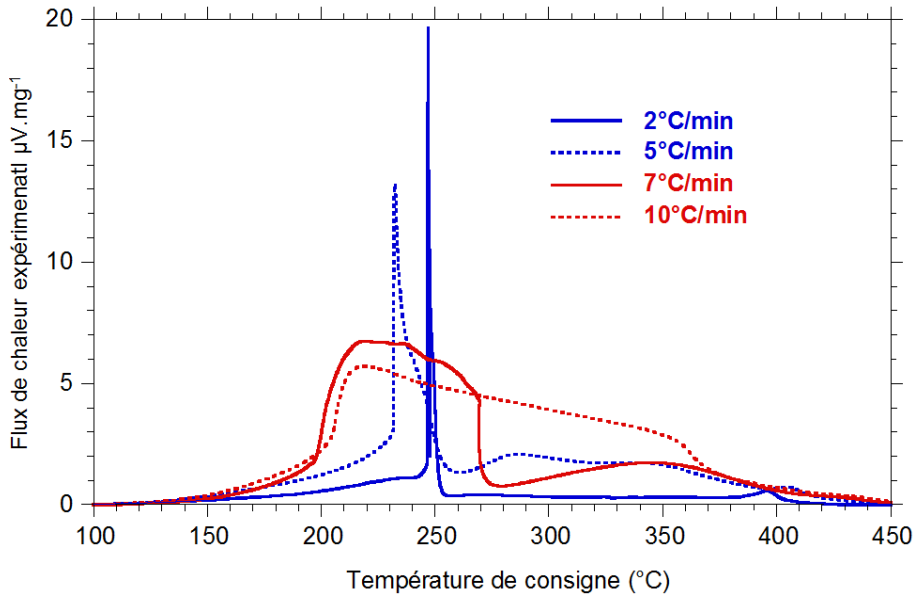


Figure 153 : Flux de chaleur obtenu expérimentalement par Coullomb [09COU] pour différentes vitesses de chauffe en fonction de la température de consigne

Il est nécessaire de rappeler ici que dans une thermobalance SETARAM TGA 92, le flux de chaleur est basé sur une différence de température entre un creuset référence (vide), et le creuset contenant l'échantillon d'étude. L'effet des retard thermiques lorsque la vitesse de chauffe augmente peut jouer un rôle.

Dans des conditions similaires, les résultats obtenus par les calculs de simulations sont représentés sur les deux figures suivantes (Figure 154 et Figure 155).

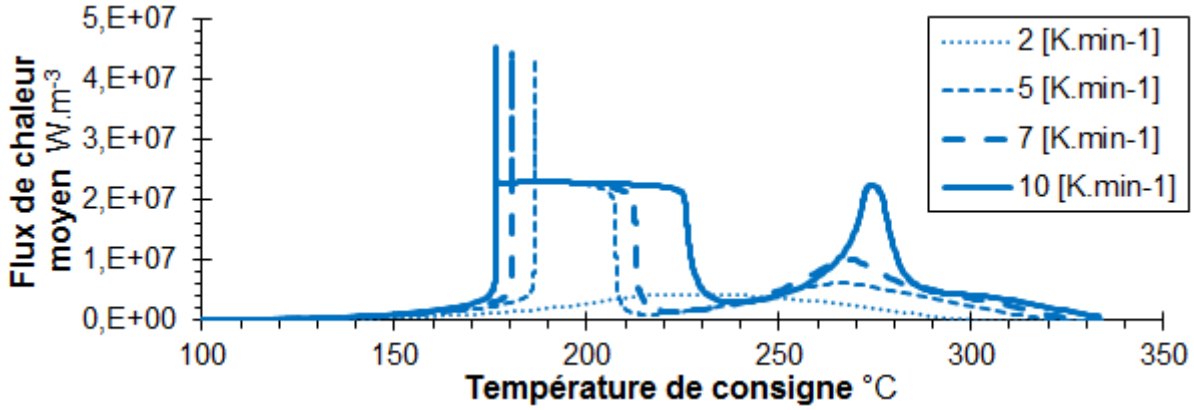


Figure 154 : Simulation du flux de chaleur moyen pour différentes vitesses de chauffe en fonction de la température de consigne

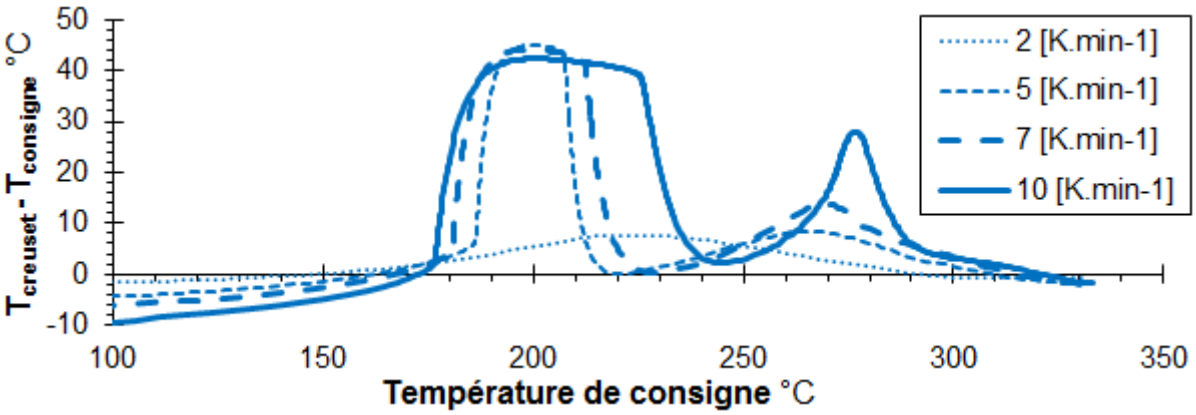


Figure 155 : Simulation de l'écart de température entre la température prise sous le creuset et la température de consigne pour différentes vitesses de chauffe en fonction de la température de consigne

Les calculs de simulation mettent en évidence l'effet de la rampe de chauffe sur le déroulement de l'oxydation. Dans un premier temps, le calcul pour une rampe de chauffe de 2℃.min $^{-1}$ ne présente pas d'ignition contrairement aux autres. Ceci n'a pas été observé expérimentalement. Pour toutes les autres rampes de chauffe, l'ignition a bien lieu et ce de plus en plus tôt lorsque la vitesse de chauffe augmente. Pour ces quatre calculs, (5, 7 et 10℃.min $^{-1}$) le flux de chaleur (Figure 154) durant l'ignition ne montre pas de différences flagrantes pour les différentes vitesses de chauffe. En revanche, l'écart de température par rapport à la température de consigne diminue légèrement lorsqu'elle augmente. Or, dans une thermobalance SETARAM TGA 92, le flux de chaleur est basé sur une différence de température. Si la température relevée sous le creuset est plus faible lorsque la vitesse de chauffage augmente, comme le suggère les calculs de simulations – c'est-à-dire que le creuset contentant l'échantillon a plus de mal à suivre le chauffage imposée – le flux expérimental affiché sera en apparence plus faible que le flux de chaleur réel libéré par la poudre. D'après les calculs, le flux de chaleur réellement libéré serait approximativement

constant. La simulation de l'expérience montre bien les défauts attachés à l'interprétation première des mesures en configuration ATD/ATG.

L'influence de la vitesse de chauffe sur le calcul du déroulement de l'oxydation d'UC pulvérulent ne semble cependant pas être en contradiction avec les essais expérimentaux réalisés par Coullomb [09COU]. Cela ne remet pas en cause le modèle proposé pour l'oxydation de l'UC par l'oxygène.

3.3.3. Influence de la teneur en oxygène du gaz apporté

La teneur en oxygène du gaz de renouvellement est également un paramètre qui modifie le déroulement de l'oxydation uniquement lors de la phase d'ignition. Expérimentalement, des essais ont été réalisés par Coullomb [09COU] avec des pressions partielles relatives d'oxygène dans l'azote de 5% et 21%. La Figure 156 reprend ses résultats.

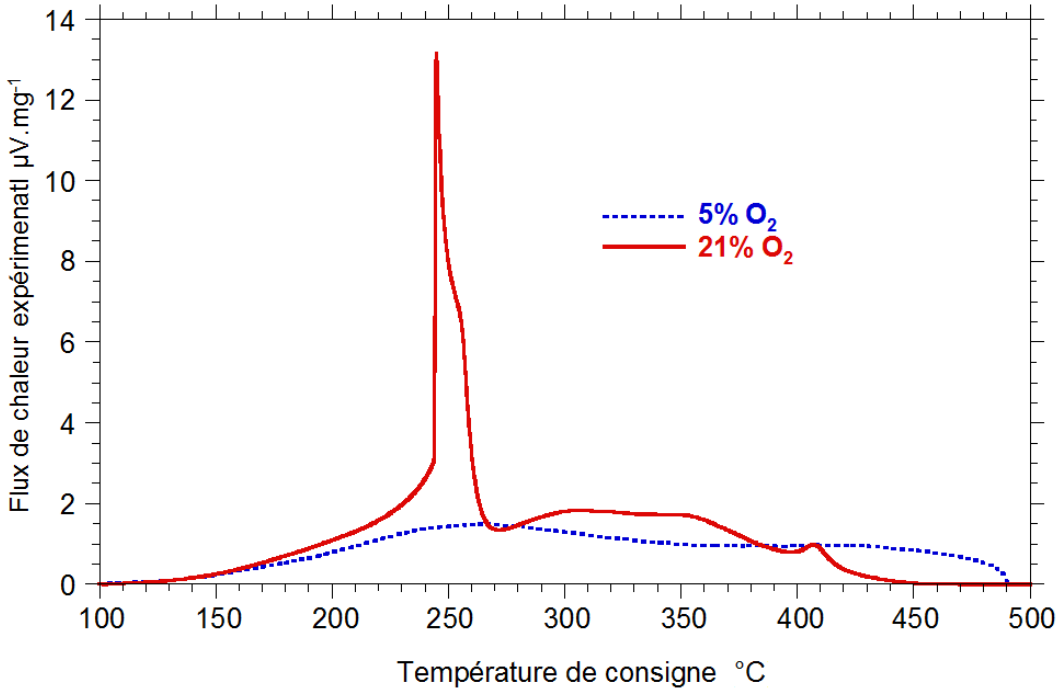


Figure 156 : Flux de chaleur obtenu expérimentalement par Coullomb [09COU] pour deux pressions relatives d'oxygène en fonction de la température de consigne (pression totale égale à la pression atmosphérique)

Lorsque la pression partielle d'oxygène du gaz de balayage diminue, la phase initiale d'oxydation qui précède l'ignition, reste identique jusqu'à environ 170℃. Pour l'essai réalisé sous air, le flux de chaleur continue d'augmenter de plus en plus rapidement jusqu'à l'ignition. En revanche pour l'essai sous 5% d'oxygène, le flux de chaleur présente un point d'inflexion et cesse d'augmenter vers 250℃. Coullo mb relève qu'un essai classique avec 5% d'oxygène n'a pas conduit à l'ignition de la poudre, laissant place à une oxydation lente et étalée dans le temps.

Avec des pressions relatives d'oxygène similaires complétées de deux autres valeurs, les résultats obtenus à l'aide du modèle numérique sont représentés sur la Figure 157.

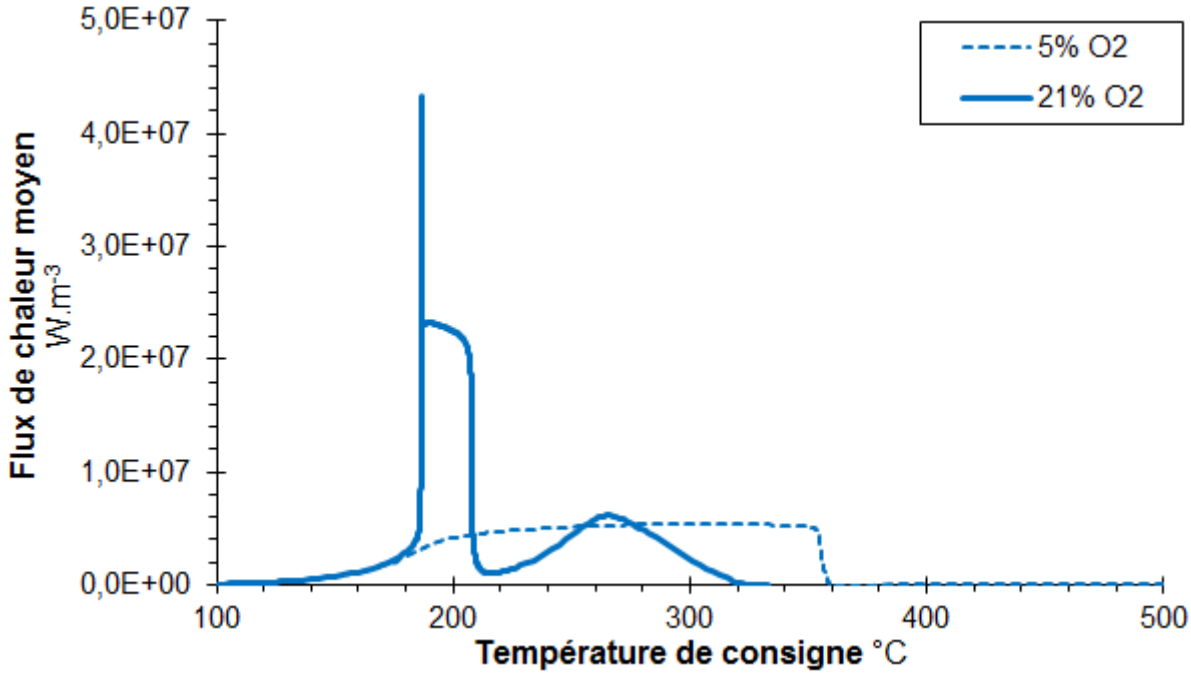


Figure 157 : Simulation du flux de chaleur moyen pour deux fractions molaires d'oxygène en fonction de la température de consigne

Les calculs de simulations sont parfaitement en accord avec les mesures de Coullomb [09COU]. Pour une basse teneur en O_2 (5% d'O_2), l'ignition n'a pas eu lieu. C'est une oxydation lente et étalée dans le temps qui la remplace. Pour 21% d'oxygène, l'ignition de la poudre a bien lieu. Elle est d'autant plus intense que la pression d'oxygène est élevée. Ceci constitue une nouvelle preuve de la validité du modèle numérique. L'augmentation de l'intensité de la réaction durant l'ignition lorsque la fraction molaire d'oxygène augmente provient uniquement du transport diffusif d'oxygène dans le gaz environnant.

Ceci peut s'expliquer car l'ignition correspond au « pompage » de la quasi-totalité de l'oxygène présent à proximité immédiate de la poudre. Plus la pression partielle d'oxygène dans l'environnement avant l'ignition est élevée, plus il y a d'oxygène disponible pour débuter l'ignition (comburant présent sur place). L'ignition se maintient à condition que l'apport par diffusion soit suffisant dans la partie supérieure du creuset au-dessus de la poudre (comburant apporté par diffusion). Ceci sera montré dans la suite de ce chapitre.

L'influence de la pression partielle d'O_2 sur le calcul du déroulement de l'oxydation d'UC pulvérulent ne semble pas être en contradiction avec les essais expérimentaux réalisés par Coullomb [09COU]. Les mêmes tendances sont déduites des calculs de simulation. Cela constitue une nouvelle validation du modèle théorique proposé dans ce travail.

3.3.4. Influence de la hauteur de poudre sur la température d'ignition

C'est sans aucun doute le paramètre contrôlé qui a le plus d'effet sur l'évolution de la température d'ignition des poudres de carbure d'uranium. Du point de vue expérimental, de nombreux essais ont été réalisés pour quantifier l'effet de ce paramètre. Afin de pouvoir les comparer à des simulations, il a fallu choisir des essais provenant d'un même lot de poudre. Le lot ayant regroupé un maximum d'essais visant à déterminer l'évolution de la température d'ignition avec la hauteur de poudre est le lot 12 (Chapitre 3, §3.4.1) pour lequel neuf essais ont été effectués. La confrontation des résultats déjà obtenus expérimentalement à ceux calculés par les simulations sont représentés sur la Figure 158.

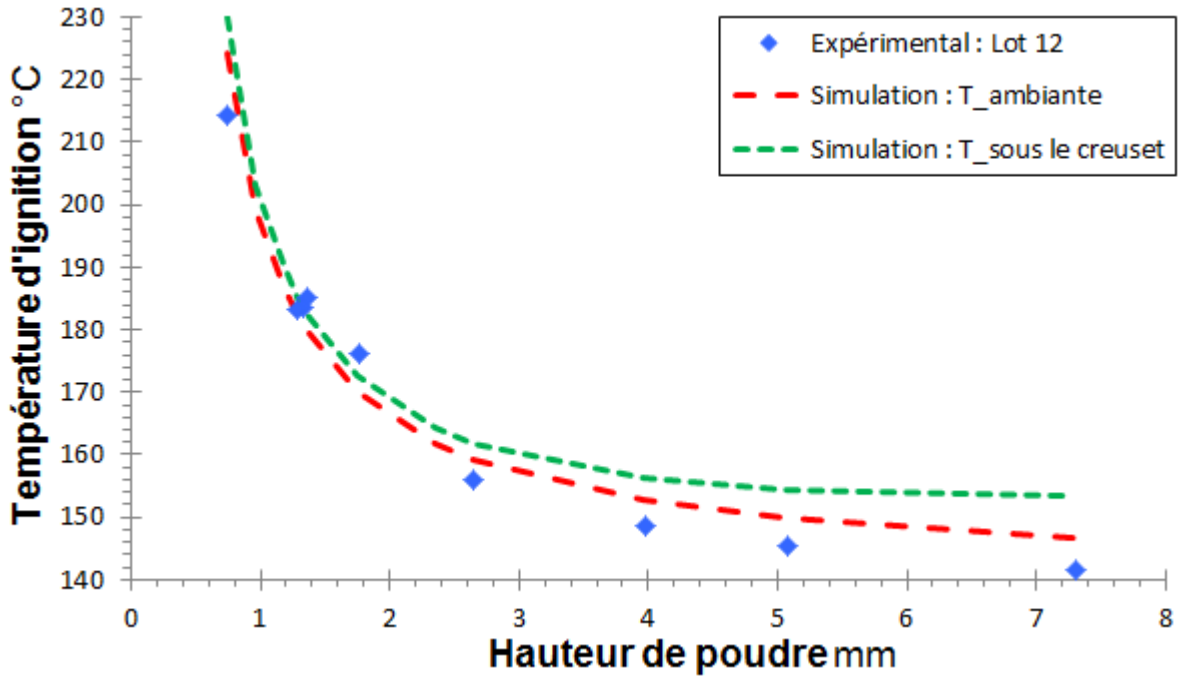


Figure 158 : Comparaison de l'évolution expérimentale et simulée de la température d'ignition de la poudre, en fonction de la hauteur de poudre dans le creuset

Les calculs de simulations numériques visant à déterminer l'influence de la hauteur de poudre sur la température d'ignition sont en accord avec les résultats expérimentaux déjà présentés. La température d'ignition s'abaisse si la hauteur de poudre augmente et tend à se stabiliser pour les fortes hauteurs de poudre. Sur la Figure 158 sont représentées la température prise sous le creuset et la température de consigne au commencement de l'ignition. Ces deux variables calculées suivent exactement la même tendance avec un décalage d'environ 8℃. Les calculs de simulations effectués dans l'état actuel de développement du modèle surestiment la température d'ignition de quelques degrés (erreur inférieure à 10℃). Ceci peut provenir d'une suréva luation de la conductivité thermique de la poudre ou encore d'une erreur sur la valeur de la porosité. En effet, ces paramètres ont une forte influence sur la température d'ignition et sont difficilement contrôlables expérimentalement.

L'influence de la hauteur de poudre sur le calcul du déroulement de l'oxydation d'UC pulvérulent est en parfaite adéquation avec les essais expérimentaux. Ceci permet de valider les résultats fournis par ce modèle de calcul.

3.3.5. Influence de la hauteur de poudre sur la vitesse maximale de réaction

Il a été déterminé expérimentalement (Chapitre 3, §3.4.2 et §3.8.2) que la vitesse de réaction durant l'ignition augmente si la hauteur de poudre augmente. Cette dernière est bornée et ne dépend que de la hauteur de poudre. Cette limitation durant l'ignition semble provenir uniquement des conditions géométriques dans laquelle se trouve la poudre. Cette propriété est retrouvée lors des calculs de simulation. La Figure 159 confronte deux séries de mesures expérimentales aux calculs de simulations pour l'évolution de la vitesse de prise de masse durant la phase d'ignition.

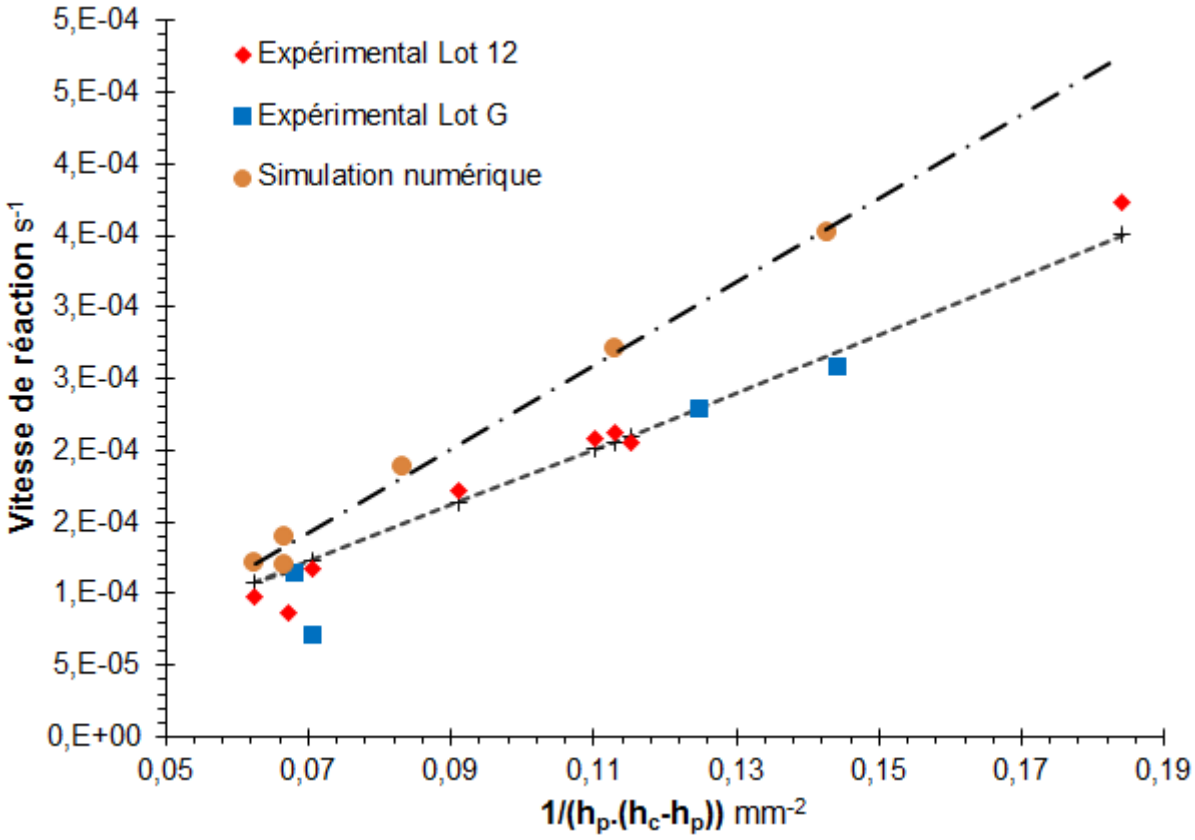


Figure 159 : Evolution expérimentale et simulée des vitesses de réaction au début de l'ignition en fonction du rapport $\frac{1}{h_p \cdot (h_c - h_p)}$

Les calculs de simulations effectués pour différentes hauteurs de poudre dans le creuset confirment que la vitesse maximale de prise de masse est bornée. De plus, il est retrouvé ici qu'elle augmente quasi-linéairement avec le rapport $\frac{1}{h_p \cdot (h_c - h_p)}$ comme cela avait été prédit (Chapitre 3, §3.8.3) en supposant que la limitation provient de la difficulté qu'a l'oxygène à traverser le film stagnant de gaz compris entre la surface de la poudre et le sommet du creuset.

Cependant, et cela a déjà été mentionné précédemment dans ce chapitre (§3.3.1), la vitesse de réaction simulée est légèrement surévaluée par rapport à la vitesse de réaction expérimentale.

La Figure 160 montre comment évolue la pression d'oxygène quelques secondes avant l'ignition et durant cette dernière.

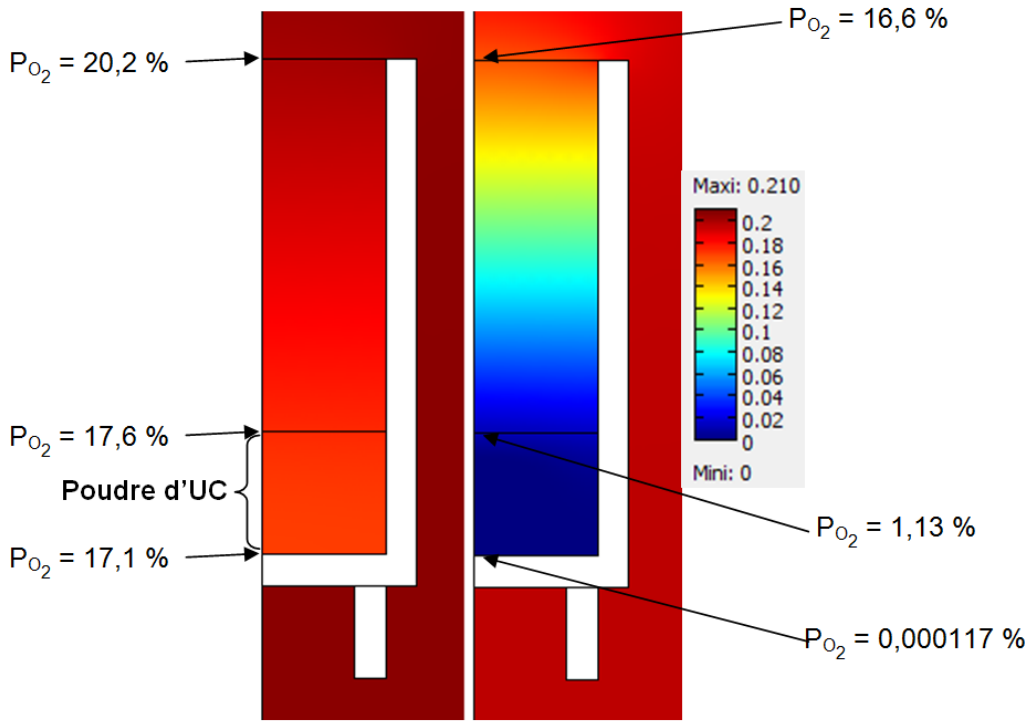


Figure 160 : Evolution du profil de fraction molaire d'oxygène entre une image prise quelques secondes avant l'ignition (à gauche) et durant l'ignition (à droite)

Sur ces images issues du calcul numérique, la limitation de la vitesse d'oxydation durant l'ignition provient de la diffusion de l'oxygène dans la partie du creuset située au-dessus de la poudre. Au cours de l'ignition, la fraction molaire au fond du creuset descend très bas (0,000117% d'O_2). Cette hypothèse avait été énoncée pour la construction du modèle simple de diffusion dans le chapitre 3.

De même, les calculs simples issus du modèle théorique de diffusion (Chapitre 3, §3.8.2) surévaluaient fortement la vitesse de réaction lorsque la fraction molaire d'oxygène était fixée à 21% au sommet du creuset. Il avait été mentionné qu'une fraction molaire d'oxygène de 14% correspondrait mieux aux résultats expérimentaux. Cette valeur plus faible que la teneur apportée par le balayage en air dans le four serait due à la propagation dans l'enceinte du four du gradient de concentration d'oxygène. Les calculs de simulation montrent effectivement que la fraction molaire d'oxygène prise au sommet du creuset diminue. Elle est évaluée à 16,6% ce qui se rapproche de la prédiction de 15% issue du modèle simple.

Les simulations permettent d'expliquer la limitation de la vitesse d'oxydation observée expérimentalement lors de la phase d'ignition de la poudre. Elle provient effectivement de la difficulté qu'a l'oxygène pour parvenir dans la poudre. Le creuset ATD, de faible diamètre et grande hauteur constitue une barrière géométrique à l'arrivée de l'oxygène.

Afin de trouver des conditions sûres de manipulation des poudres de carbure d'uranium, il faudrait vérifier que l'apport d'oxygène par diffusion jusqu'à la poudre soit insuffisant pour maintenir la phase d'ignition de la poudre (très avide d'oxygène). Cela pourrait être obtenu avec des récipients clos et pleins de poudres d'UC pour éviter la présence d'un volume gazeux au-dessus de la poudre.

3.3.6. Evolution de la fraction molaire d'oxygène des gaz post-réactionnels

Le dernier paramètre du modèle théorique est la pression d'oxygène enregistrée dans le gaz sous le creuset. En effet, la thermobalance est équipée d'un capillaire qui vient prélever les gaz en très faible quantité sous le creuset. La composition de ce gaz est ensuite analysée dans un spectromètre de masse. La Figure 161 confronte de manière purement qualitative l'évolution de la fraction molaire d'oxygène prélevée sous le creuset dans le gaz post-réactionnel. L'essai expérimental sur lequel est basée la confrontation est tiré du travail de Coullomb [09COU]. Il correspond à un essai classique réalisé avec 1 mm de poudre au fond du creuset.

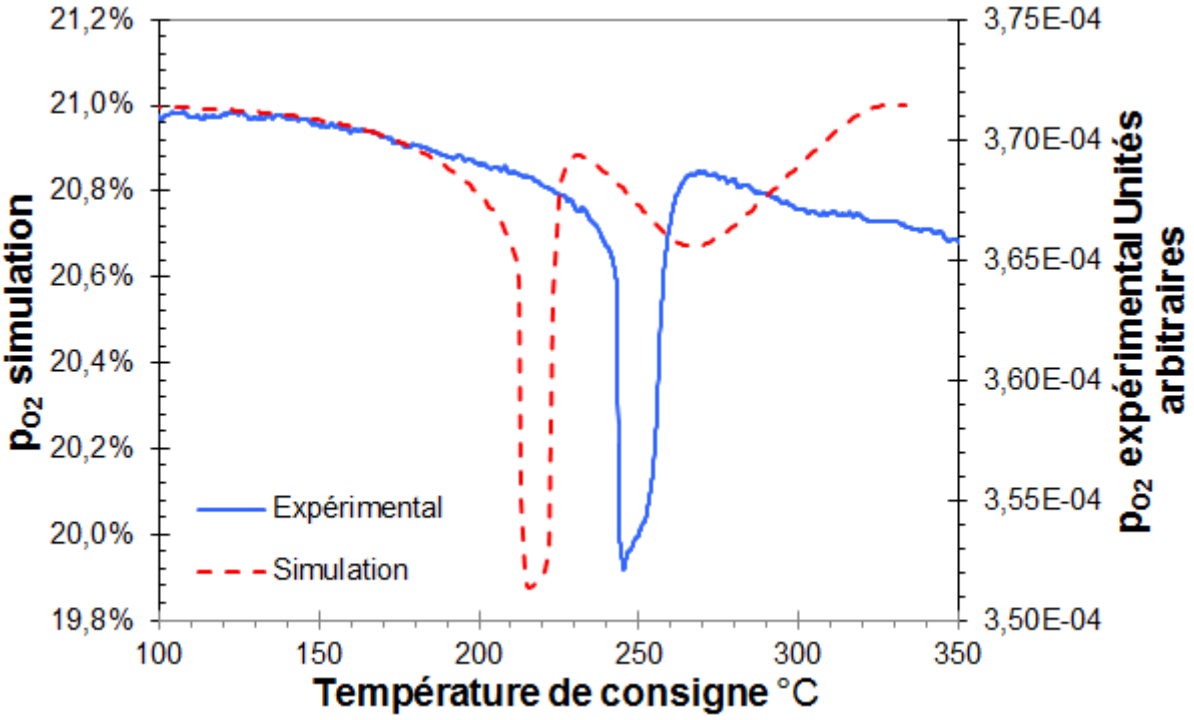


Figure 161 : Confrontation de l'évolution expérimentale et simulée de la fraction molaire de l'oxygène dans gaz post-réactionnels en fonction de la température de consigne

Il faut ici rappeler que les essais d'inflammation réalisés par Coullomb [09COU] étaient entachés d'une grosse part d'aléatoire pour la température d'ignition. Cela se caractérise sur la Figure 161 par le décalage de près de 30°C entre la température d'ignition calculée et celle mesurée expérimentalement.

En faisant abstraction de ce décalage en température, les deux signaux suivent exactement les mêmes tendances. Lors de la phase d'ignition, la fraction molaire d'oxygène dans l'environnement proche du creuset subit une dépression qui est rapidement comblée lorsque l'ignition est terminée.

Cette dernière confrontation vient à nouveau valider les résultats obtenus à l'aide du modèle théorique.

Les calculs numériques fournissent une bonne représentation des phénomènes rencontrés (et surtout de leurs tendances) dans la réalité durant l'oxydation et l'ignition des poudres d'UC. Le paragraphe suivant propose de détailler pas-à-pas le déroulement de l'ignition de la poudre d'UC en configuration ATD/ATG.

3.3.7. Détail du déroulement d'un essai classique d'oxydation d'UC

Les calculs de simulations numériques ont été éprouvés en les confrontant aux résultats expérimentaux. Ces comparaisons n'ont pas mis en évidence de contradictions majeures avec les résultats déjà connus. Ceci permet de supposer que les calculs de simulations numériques d'oxydation de poudres d'UC reproduisent avec un bon degré de fidélité le déroulement des essais expérimentaux et surtout les grandes tendances observées. Or, lors d'essais réels, il est impossible d'avoir accès sans perturber fortement la mesure aux données locales dans le volume de la poudre telles que la vitesse d'avancement, le degré d'avancement, la température ou encore la vitesse des gaz. Les calculs de simulations permettent d'avoir accès à ces données et de les mémoriser à des instants précis. En plaçant côte-à-côte des captures d'écran à des instants successifs pour une variable donnée, il est possible de réaliser une frise chronologique des phénomènes survenant au cours de l'oxydation. Le détail du déroulement de l'ignition de 40 mg de poudre en configuration ATD/ATG est présenté sur les figures qui suivent (Figure 162, Figure 163 et Figure 164).

Sur l'ensemble de la frise chronologique représentée, le code de couleur est détaillé ci-dessous :

$\frac{d\alpha}{dt}$: En bleu $\frac{d\alpha}{dt}=0$

En rouge $\max\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ Vitesse de réaction maximale atteinte au cours de l'essai

α : En bleu $\alpha=0$

En rouge $\alpha=1$

$T-T_{amb}$: En bleu $T-T_{amb}=0$

En rouge $\max(T-T_{amb})_{ignition}$ Ecart de température maximal durant l'ignition

$\left\|\vec{u}\right\|$: En bleu $\left\|\vec{u}\right\|=0$

En rouge $\max\left\|\vec{u}\right\|_{local}$ Vitesse maximale de l'écoulement atteinte dans l'image

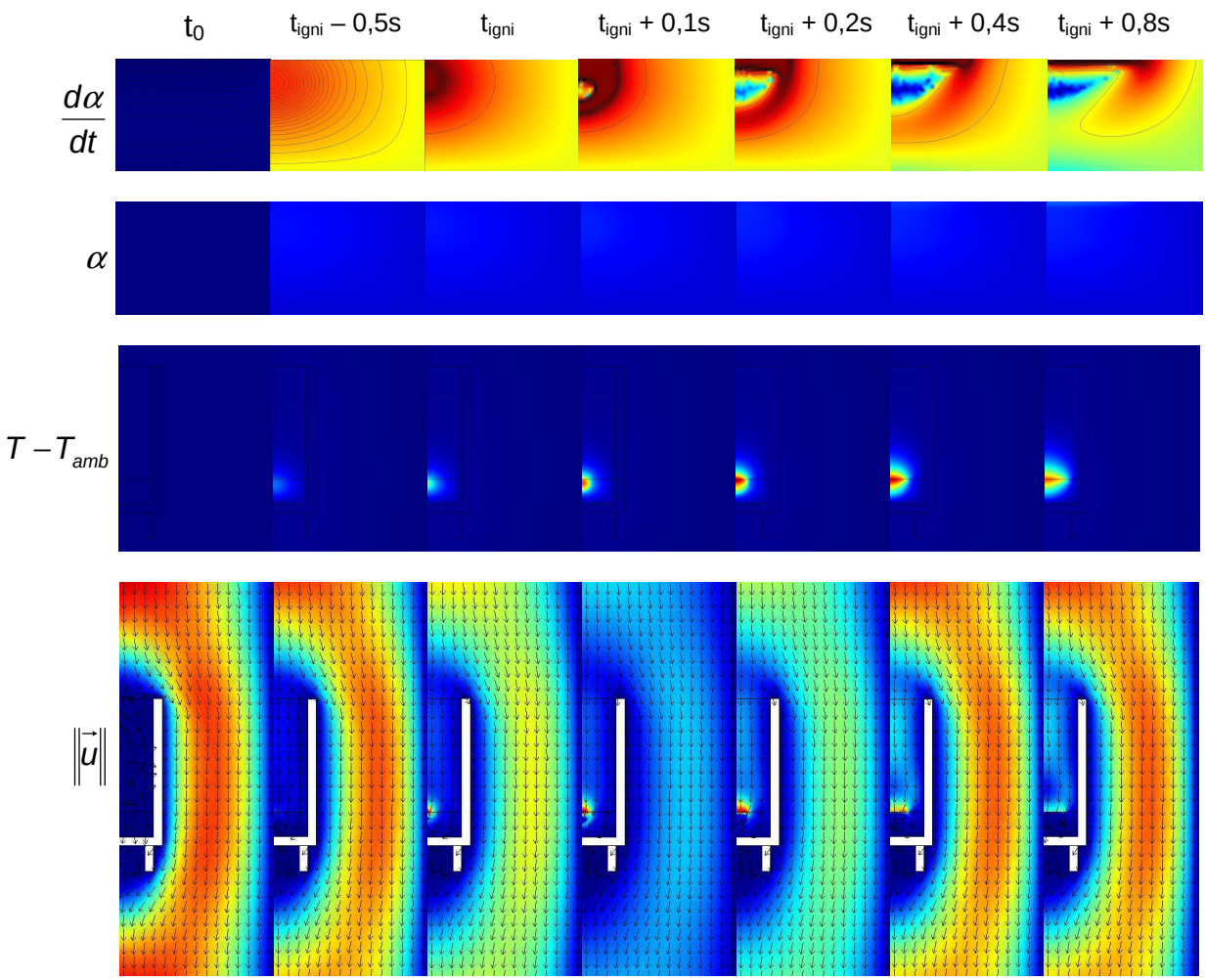


Figure 162 : Evolution chronologique de quatre paramètres importants pris à différents instants avec successivement de haut en bas : La vitesse d'avancement, le degré d'avancement, l'écart de température entre le dessous du creuset et la consigne et enfin la vitesse des gaz

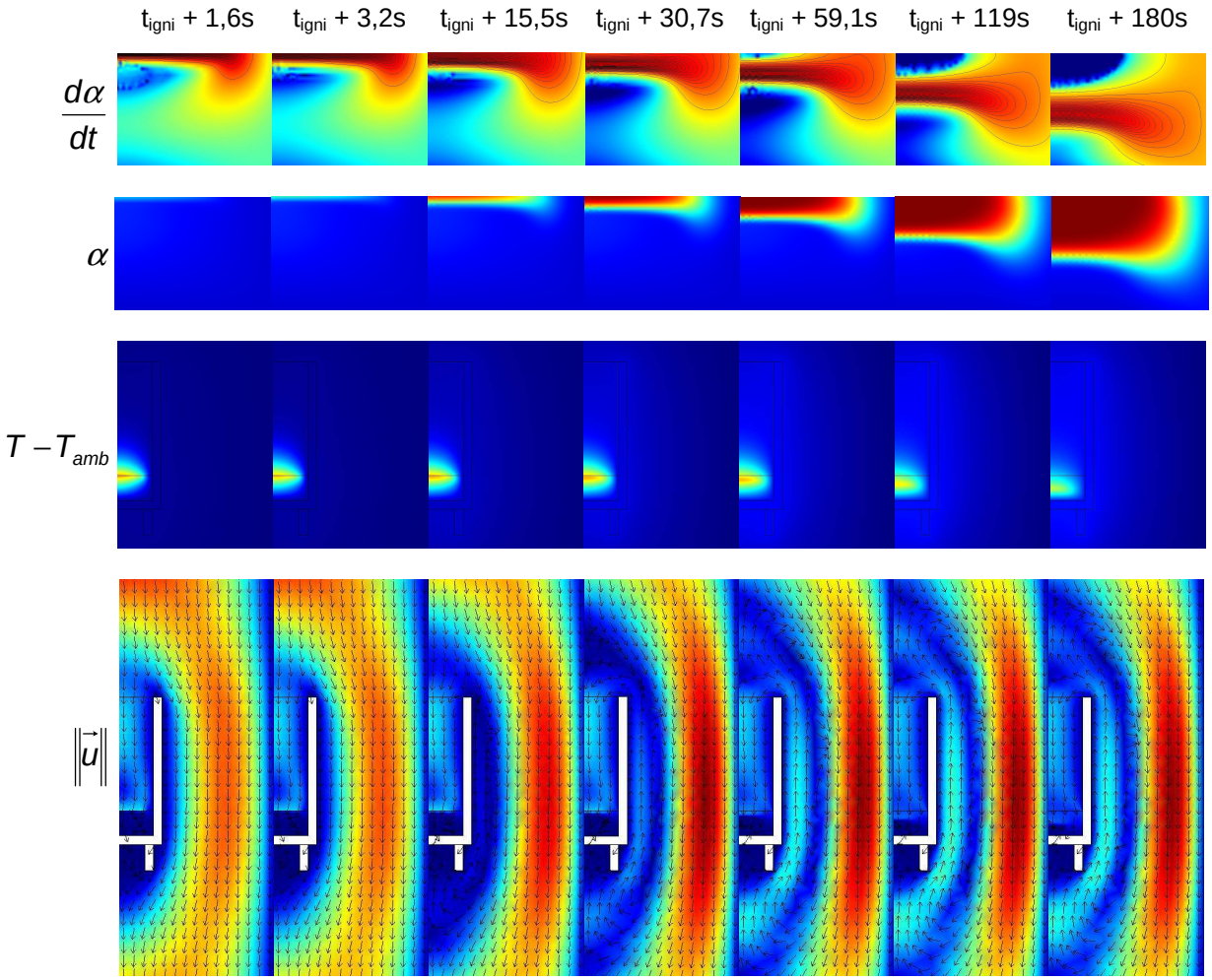


Figure 163 : Suite temporelle de l'évolution des quatre paramètres de la Figure 162

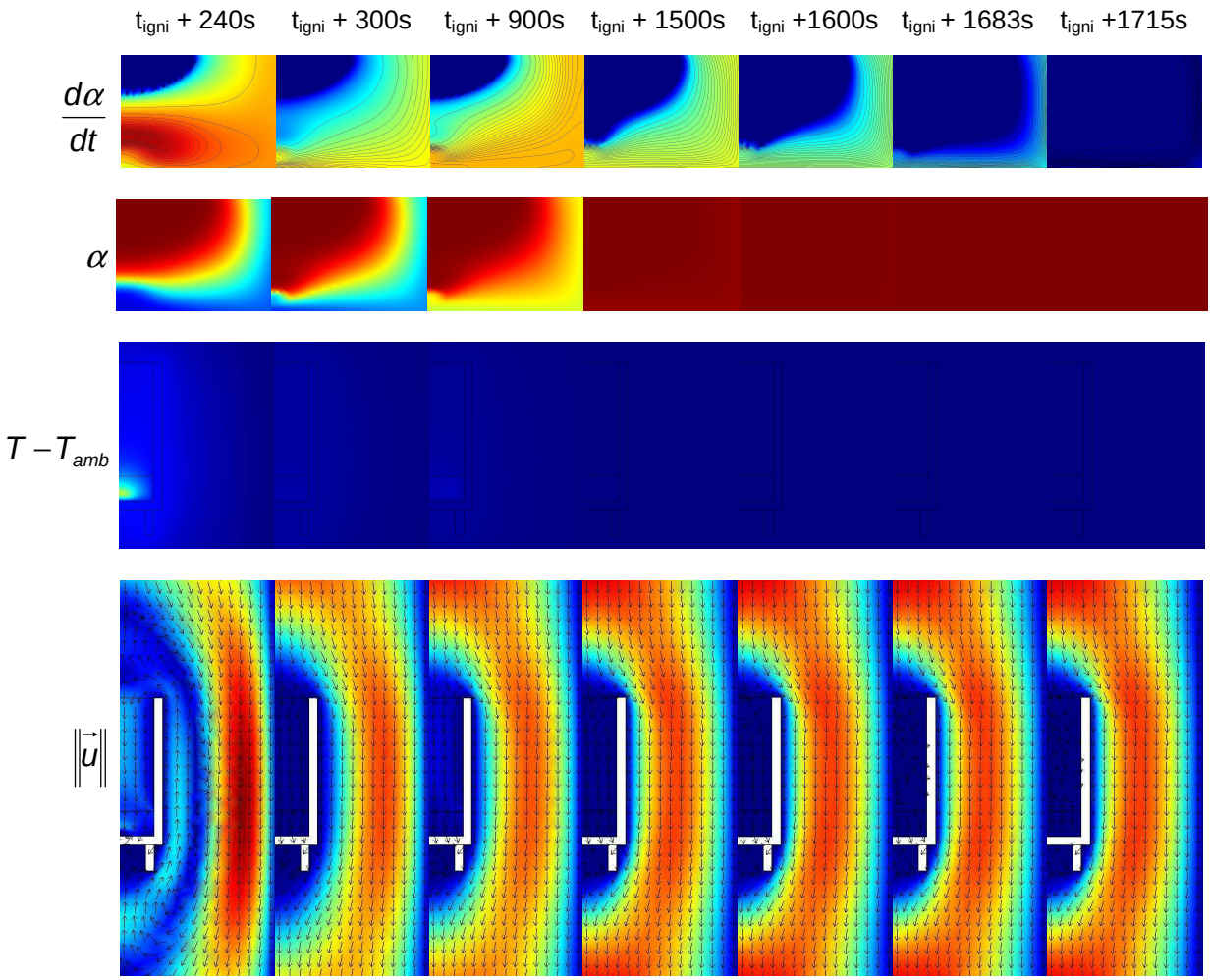


Figure 164 : Suite temporelle et fin de l'évolution des quatre paramètres de la Figure 162 et de la Figure 163

L'analyse des résultats présentés sur les trois figures précédentes (Figure 162, Figure 163 et Figure 164) permet de mieux percevoir le déroulement d'un essai classique d'oxydation d'UC pulvérulent.

La première image (Figure 162, image **t_0**) correspond à l'état initial du système pour la variable considérée. On ne distingue aucune réaction, le degré d'avancement est nul, la température est uniforme et les gaz s'écoulent tout autour du creuset.

La deuxième image (Figure 162, image **t_{igni} – 0,5s**) est prise juste avant que l'ignition de la poudre ne survienne. On distingue une zone active de forme sphérique située sous la surface de la poudre au niveau de l'axe de symétrie. Une zone chaude commence à apparaître. La consommation d'oxygène par la poudre génère un faible courant de gaz dans le creuset. A cet instant, le degré d'avancement est encore très faible.

Entre l'image précédente et le moment de l'ignition (Figure 162, image **t_{igni}**), la zone réactive s'étend rapidement comme une onde sphérique. La zone chaude est alors bien visible. Localement, la capture d'O_2 génère à la surface de la poudre une grande vitesse des gaz.

Après l'ignition, le manque local d'oxygène dans la poudre se fait rapidement ressentir avec l'apparition d'une zone inactive entourée d'une zone très active (Figure 162, image **t_{igni} + 0,1s** et **t_{igni} + 0,2s**). Ceci pousse cette dernière à remonter vers la surface pour trouver de

l'oxygène disponible. Elle prend ensuite la forme d'un disque dont le rayon croit avec le temps (Figure 162, image **t_{igni} + 0,4s** à **t_{igni} + 0,8s** et Figure 163, image **t_{igni} + 1,6s** à **t_{igni} + 3,2s**). Durant tout ce temps, la température du point chaud s'élève et la zone chaude s'élargit en se déplaçant vers la surface. L'aspiration des gaz dans le creuset due à la réaction dans la poudre augmente également. Pour l'instant, l'écoulement général autour du creuset conserve la même forme.

A partir de **t_{igni} + 15,5s** jusqu'à **t_{igni} + 240s** (Figure 163 et Figure 164) la zone active s'enfonce progressivement dans la poudre en conservant une forme cylindrique de diamètre plus faible que celui du creuset, laissant de l'UC peu oxydé au contact avec la paroi du creuset. Ceci se produit car le degré d'avancement de la réaction de la poudre située au-dessus de la zone active est arrivé à son terme ($\alpha = 1$). L'oxygène peut y diffuser sans être capturé et ainsi atteindre des zones plus profondes dans lesquelles il reste de l'UC quasiment intact. La zone chaude suit de près la zone de forte activité réactionnelle (séparation entre un domaine UC au-dessous et UO_2 au-dessus). Cette fois, l'écoulement général autour du creuset change de sens. Les gaz situés au contact du creuset, plus chaud prennent un mouvement de convection naturelle du gaz vers le haut à contre-courant du gaz injecté dans le four de la thermobalance. L'aspiration de gaz à l'intérieur du creuset est toujours aussi intense.

Enfin, de **t_{igni} + 300s** jusqu'à la fin du calcul, (Figure 164) c'est l'UC restant situé proche des parois qui s'oxyde de manière lente et régulière. Le degré d'avancement général de l'oxydation est proche de l'unité ($\alpha = 1$ dans toute la poudre). Le phénomène de convection naturelle disparaît (à contre-courant du flux initial), l'écoulement du gaz dans le four de la thermobalance reprend sa forme initiale car la température du creuset est à nouveau égale à celle du gaz.

4. Conclusion Chapitre 6

L'ensemble des recherches bibliographiques, mais également l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus tout au long de ce travail ont rendu possible la construction d'un modèle numérique permettant la simulation des essais d'oxydation des poudres de carbure d'uranium en condition ATD/ATG.

Le développement actuel de ce modèle indique que la meilleure manière de reproduire l'oxydation des poudres de carbure d'uranium (comportement pyrophorique inclus) est d'utiliser un modèle cinétique de diffusion de Jander qui intègre directement la granulométrie. Les paramètres utilisés dans cette simulation proviennent de l'étude expérimentale cinétique. Toutefois, si la granulométrie de la poudre change, il faut refaire l'étude cinétique expérimentale sur le nouveau lot de poudre.

Un développement futur consisterait à utiliser le modèle cinétique de diffusion de Valensi et Carter. Ces modèles nécessitent la connaissance précise de la répartition granulométrique de la poudre (surtout les plus fines particules qui sont bien plus réactives). Ainsi, si un nouveau lot de poudre est utilisé, il ne serait plus nécessaire de refaire l'étude cinétique complète. Il suffirait simplement d'introduire dans le modèle la nouvelle répartition granulométrique de la poudre. Cela apporterait un gain de temps précieux et limiterait également le nombre d'essais à réaliser.

Les résultats donnés par ce modèle reproduisent de manière fidèle tous les comportements observés lors de la première étape d'oxydation de l'UC en UO_2. En particulier, les calculs d'avancement de la réaction en fonction du temps sont quasiment superposables à ceux mesurés expérimentalement.

Toutefois, des différences existent durant la phase d'ignition des poudres. En effet, les résultats des calculs numériques surestiment la température d'ignition. Cela peut provenir de la mauvaise évaluation de la conductivité thermique de la poudre ou encore d'une mauvaise mesure de la masse volumique de la poudre. Une conductivité thermique trop grande ou une masse volumique de poudre trop forte (via la porosité) élève la température d'ignition.

Le modèle théorique développé dans ce chapitre a également été confronté aux nombreuses mesures expérimentales réalisées par Coullomb [09COU]. Ce dernier avait réalisé une étude paramétrique très étendue de l'inflammation des poudres de carbure d'uranium. Dans la plupart des cas, les calculs prévoient les mêmes tendances que celles obtenues par Coullomb [09COU]. Les calculs valident notamment les observations expérimentales sur le rôle négligeable de la pression partielle d'oxygène dans la phase d'oxydation précédent l'ignition et son rôle majeur durant la combustion de la poudre. Durant cette dernière, les calculs prédisent que la limitation de la vitesse d'oxydation est purement causée par la géométrie locale. Plus précisément, cette limitation provient de la difficulté qu'a l'oxygène à diffuser dans la couche de gaz située au-dessus de la poudre dans le creuset. Cette observation est **déterminante** pour la mise en place d'installations industrielles pour la fabrication et le retraitement des poudres d'UC. En effet, pour s'assurer que l'inflammation des poudres n'aura pas lieu, il faudra **impérativement** s'assurer que l'oxygène ne pourra pas parvenir dans la poudre en quantité suffisante pour permettre à l'ignition d'avoir lieu et de se maintenir dans le temps.

Les différentes validations du modèle actuel permettent de conforter les hypothèses émises lors de l'étude expérimentale sur les mécanismes de la cinétique d'oxydation des poudres de carbure d'uranium.

Conclusions Générales

Ce travail, consacré à l'étude expérimentale et théorique de la pyrophoricité du carbure d'uranium est constitué de deux grandes parties relativement distinctes.

La première traite de l'aspect expérimental de l'oxydation des poudres de carbure d'uranium, la seconde partie aborde la mise au point de modèles numériques de l'oxydation afin de prédire le caractère pyrophorique (ou non) du carbure d'uranium, à l'aide de calculs de simulations numériques.

Le carbure d'uranium a été synthétisé directement au CEA dans un four à arc sous argon de grande pureté. Il se présente sous la forme de billes de 0,6 mm de diamètre qui pèsent environ 1 g. Les poudres obtenues après broyage ont une granulométrie moyenne de 2,5 µm et une surface spécifique mesurée par la méthode BET de 2000 $m^2.kg^{-1}$. L'étude de l'oxydation des poudres de carbure d'uranium a été menée à l'aide des moyens complémentaires que sont la DSC, la thermogravimétrie (thermobalance ATD/ATG ou ATG) couplée à un spectromètre de masse pour l'analyse des gaz (consommés et produits) et enfin le four multifonction de la plateforme PYRO pour visualiser l'embrasement des poudres.

Les premiers essais d'oxydation des poudres de carbure d'uranium ont été réalisés en conditions non isothermes avec de faibles masses (de l'ordre de 20 à 100 mg de poudre), sous air ou avec des mélanges $N_2 + O_2$ et $Ar + O_2$.

L'inflammation est caractérisée par un pic exothermique brutal (DSC et ATD/ATG), une prise de masse rapide (ATD/ATG) et une forte consommation locale d'oxygène (thermobalance couplée à un spectromètre de masse). Bien que les phénomènes observés soient similaires, le déroulement de l'oxydation est différent. En effet, lorsque l'ignition arrive à son terme, la poudre se compose d'UC, d'UO_2 et d'U_3O_7 en ATD/ATG, et d'U_3O_8 majoritairement en DSC. Cette différence provient uniquement de la géométrie des creusets. En effet, en DSC, le diamètre du creuset est grand (6 mm) et sa hauteur faible (2,5 mm). De ce fait, l'oxygène peut facilement diffuser dans le gaz environnant jusqu'à la poudre et permet de former l'oxyde final U_3O_8. En revanche, en ATD/ATG, le diamètre du creuset est petit (4 mm) et sa hauteur grande (8 mm). Cette configuration géométrique est peu favorable à l'accès de l'oxygène. La faible quantité disponible localement dans le creuset durant l'ignition ne permet pas la formation de l'oxyde final U_3O_8 mais seulement des oxydes intermédiaires UO_2 et U_3O_7.

Il a été observé que le débit de renouvellement de gaz et la teneur en oxygène n'ont pas d'influence sur la température d'ignition. En revanche, l'intensité de l'inflammation va dépendre du débit et de la teneur en oxygène du gaz de balayage. Plus la teneur en oxygène est importante, plus l'ignition est violente. Un calcul simple a montré que la vitesse d'oxydation durant l'ignition est bornée par le flux maximal de diffusion de l'oxygène dans le gaz situé au-dessus de la poudre. Cependant l'ignition n'a plus lieu si le gaz de balayage contient peu d'oxygène à pression atmosphérique (moins de 3% pour les essais en DSC) : elle est remplacée par une oxydation lente et étalée dans le temps.

Si le débit d'air n'a que peu d'influence sur la température d'ignition, ce n'est pas le cas de la quantité de poudre initiale. Pour de très faibles quantités de poudre, de l'ordre de 20 mg, l'ignition n'a pas lieu. Au-delà d'une hauteur de poudre « seuil », la température d'ignition diminue si la hauteur de poudre augmente. Dans un creuset de forme cylindrique (DSC, ATD/ATG ou ATG seulement), il apparaît une limite basse à la température d'ignition. Elle

est d'environ 120°C en ATG (diamètre 10 mm) et 132° C en ATD/ATG (diamètre 4 mm). Cette limite dépend du diamètre du creuset utilisé mais également des caractéristiques de la poudre utilisée : densité, granulométrie. Il est à prévoir que cette température soit égale à la température ambiante pour une masse de poudre plus importante.

L'analyse thermogravimétrique, couplée au spectromètre de masse a permis de suivre le devenir du carbone durant l'oxydation des poudres de carbure d'uranium. Il reste piégé dans un premier temps au sein de la poudre, puis dans un second temps s'oxyde massivement autour de 360°C pour libérer de manière exothermiqu e du CO_2. Le départ du carbone de la poudre s'accompagne d'une baisse de la masse de l'échantillon.

Pour mieux apprécier le rôle du carbone dans l'oxydation des poudres de carbures d'uranium, des essais ont également été réalisés avec des poudres d'UC_2 préparées selon le même procédé que l'UC. Dans les mêmes conditions expérimentales, l'ignition des poudres d'UC_2 se produit à des températures comparables à celles de l'oxydation de l'UC seul. La présence de deux fois plus de carbone n'influence pas le départ de l'ignition. Pour les poudres d'UC_2, l'oxydation du carbone a également lieu autour de 360°C, mais plus violemment que pour l'UC : consommation plus forte d'O_2, pic de libération de CO_2 intense (entraînant là aussi une projection importante de poudre), pic exothermique plus marqué et enfin perte de masse de l'échantillon deux fois plus importante qu'avec l'UC.

Enfin, l'essai réalisé dans le four multifonction de la plateforme PYRO avec une quantité plus importante de poudre de carbure d'uranium (environ 1 g) a permis de visualiser la transformation et la réaction de la poudre de carbure d'uranium sous air. L'ignition survient à la surface de la poudre au centre du creuset avant de se propager rapidement menant à l'embrasement généralisé de la poudre. Autour de 360°C, température correspondant à l'oxydation du carbone, il apparaît une forte projection de poudre incandescente hors du creuset.

Le quatrième chapitre est axé sur l'étude de la cinétique d'oxydation isotherme de la poudre de carbure d'uranium. Les essais ont été réalisés sous différents mélanges gazeux en thermobalance, en configuration ATD/ATG sur trois lots de poudre différents. La gamme de température balayée va de 100°C à 230°C. Les résult ats obtenus pour ces trois lots sont tout à fait similaires.

Une approche fine, visant à déterminer conjointement le mécanisme et l'étape limitant l'oxydation, montre que le carbure d'uranium s'oxyde en formant une couche d'oxyde UO_2 à travers laquelle l'oxygène doit diffuser pour aller oxyder le cœur intact des grains composé de carbure d'uranium. L'énergie d'activation globale de ce phénomène est de 109 ± 10 kJ.mol^{-1}, en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature.

La comparaison d'essais menés sous air avec des essais menés sous pression d'oxygène réduite (mélange 97%N_2 + 3%O_2) n'a pas mis en évidence une baisse de la réactivité de l'oxydation des poudres de carbure d'uranium avec la baisse de la teneur d'oxygène. L'énergie d'activation obtenue est toujours de 110 ± 12 kJ.mol^{-1}. Ceci laisse penser que la surabondance d'oxygène dans UO_{2+x} n'est pas influencée par la pression partielle d'oxygène dans la gamme testée allant de 3 kPa à 21 kPa.

Pour les essais isothermes, les analyses par diffraction des rayons X ont mis en évidence la présence du composé initial (carbure d'uranium) ainsi que la formation d'UO_2 cristallisé avec des pics de diffraction très larges. L'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction X permet de quantifier la taille des cristallites d'UO_2. La taille des domaines cohérents serait plus petite que 20 nm. Ceci est confirmé par les observations au MET des poudres oxydées. En effet, on observe des domaines cohérents d'UO_2 de taille nanométrique (de 2 à 5 nm).

L'affinement Rietveld permet également d'avoir accès à l'évolution du paramètre de maille du noyau d'UC résiduel. Cette évolution provient de la dissolution de l'oxygène dans la maille d'UC, pour former la solution solide UCO, et qui reste inférieure à 7 at%.

Enfin, les observations in-situ de l'oxydation de la poudre de carbure d'uranium à l'aide d'un MEB environnemental donnent accès au déroulement à l'échelle micrométrique de l'oxydation. Dans un premier temps, ce sont les grains les plus fins qui se fissurent dès 140°C. Les grains les plus gros ne se fracturent qu'au-dessus de 225°C. Au-delà de 250°C, la morphologie de la poudre n'évolue plus. Cette observation montre que ce sont les plus petits grains qui s'oxydent en premier, suivis des gros. Elle est en accord avec le chapitre traitant de la diffusion chimique de l'oxygène dans l'oxyde $UO_{2\pm x}$ qui montre que la partie initiale de l'oxydation peut être assimilée à l'oxydation des grains dont le rayon équivalent est celui donné par la surface BET. Cette approche semble bonne jusqu'à un taux d'avancement de la réaction globale d'oxydation de la poudre de 30%. Au-delà, la vitesse d'oxydation diminue par rapport à la prédiction et semble être contrôlé par des grains de rayon plus gros.

Le cinquième chapitre a abordé la modélisation de la diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde UO_2 qui se forme autour des grains d'UC. Dans un premier temps, les mécanismes limitant le transfert de matière vers le cœur des grains d'UC ont été mis à jour. L'analyse des résultats expérimentaux a prouvé que la cinétique d'oxydation des grains d'UC est limitée par le transfert de matière à travers la couche d'UO_2 compacte se formant contre la couche d'UC saine. L'U_3O_8 fissuré se situant au-dessus a été considéré comme non résistant au transport d'oxygène. La simulation de ce phénomène a été proposée en construisant pour cette étude un modèle 1D sphérique prenant en compte l'ensemble des mécanismes de transfert de l'oxygène à travers UO_2.

Il fut possible d'estimer, à l'aide des données de Breitung enrichi des valeurs de Kim et Olander, le coefficient de diffusion intrinsèque de l'oxygène dans l'oxyde $UO_{2\pm x}$. La diffusion intrinsèque présuppose qu'$UO_{2\pm x}$ est placé dans des conditions expérimentales d'équilibre thermodynamique (composition uniforme et isotrope). Lorsque l'oxyde n'est pas dans cette configuration, des gradients de potentiels chimiques d'oxygène se forment ce qui accélère l'inter-diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$. Pour parvenir à l'expression du coefficient d'inter-diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$, le formalisme de Darken a été appliqué en négligeant (à juste titre) la diffusion intrinsèque de l'uranium. Dans une première approche, il a été considéré que le carbone ne joue aucun rôle sur l'inter-diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$.

Malgré la complexité du modèle en termes de développements théoriques, il a été trouvé que le coefficient d'inter-diffusion de l'oxygène dans $UO_{2\pm x}$ peut être pris uniforme dans toute la couche d'oxyde et constant pour une température donnée. Celui-ci varie en suivant une loi d'Arrhenius avec la température. L'énergie d'activation calculée diffère suivant la composition d'$UO_{2\pm x}$: 49,3 kJ.mol^{-1} côté sous-stœchiométrique et 99,7 kJ.mol^{-1} côté sur-stœchiométrique.

Les résultats obtenus par ce modèle avec des grains sphériques sont probants. Les confrontations aux essais d'oxydations réels montrent que l'avancement de la réaction d'oxydation est bien reproduit. L'application de la loi cinétique de diffusion de Valensi et Carter aux résultats numériques obtenus, suggère que la réaction d'oxydation globale d'UC par l'oxygène suit une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 98 kJ.mol^{-1}. Cette valeur correspond bien avec l'énergie d'activation calculée pour le coefficient d'inter-diffusion de l'oxygène dans UO_{2+x} (côté sur-stœchiométrique) et confirme celles proposées lors des essais de cinétiques d'oxydation isotherme (110 ± 12 kJ.mol^{-1}).

Le sixième chapitre reprend les résultats obtenus en cinétique expérimentale afin de simuler le déroulement d'une oxydation dans une thermobalance SETARAM TGA 92. Celle-ci, à des

fins de simplification, a été modélisée en deux dimensions avec un axe de symétrie. Dans un premier temps, toutes les propriétés thermophysiques de la poudre de carbure d'uranium ont été passées en revue : masse volumique, conductivité thermique, capacité calorifique, chaleur de réaction. Le choix final de la cinétique d'oxydation s'est fixé sur les paramètres expérimentaux déterminés préalablement dans l'étude expérimentale en conditions isothermes.

Les résultats des simulations permettent de retrouver les tendances expérimentales. Il n'y a pas d'ignition de la poudre en configuration ATD/ATG pour de faibles teneurs en oxygène (5% d'oxygène à pression atmosphérique), et au-delà, plus la teneur en oxygène est élevée, plus la réactivité de la poudre est forte durant la phase d'ignition. L'abaissement de la température d'ignition avec la hausse de la hauteur de poudre dans le creuset est également retrouvé avec la même tendance à se stabiliser pour les fortes hauteurs de poudre. Enfin, la question de la limitation de la réactivité de la poudre lors de l'ignition avait déjà été soulevée lors de la présentation des résultats expérimentaux. L'hypothèse qui avait été proposée suggérait que la limitation provenait de l'étouffement de la réaction par manque d'oxygène. Les simulations numériques d'inflammation des poudres d'UC en configuration ATD/ATG ont confirmé cette hypothèse : durant l'ignition, la réactivité est limitée par l'apport diffusif d'oxygène dans le gaz environnant jusqu'à la poudre. S'il ne peut pas être acheminé facilement jusqu'à la poudre, l'ignition peut ne pas avoir lieu par étouffement (manque de comburant). Ceci est une des conclusions les plus importantes en ce qui concerne la détermination de conditions sûres pour la fabrication et le retraitement des combustibles carbures.

Toutefois, il faut garder à l'esprit que certaines simplifications ont été effectuées dans ce modèle et pourraient faire l'objet d'une amélioration. C'est le cas par exemple du carbone dont la réactivité n'est pas prise en compte alors qu'elle représente 27% de l'énergie totale libérée. La transformation d'UO_2 en oxydes supérieurs n'est pas non plus prise en compte.

Dans son état actuel de développement, le modèle permet d'obtenir des résultats fidèles aux essais d'oxydation réels des poudres d'UC ce qui en fait un outil puissant de prédiction qui pourrait, à terme, permettre de limiter les essais expérimentaux à mettre en œuvre. Il pourrait également permettre d'évaluer la température d'inflammation de tas de poudres de formes quelconques. Un point également très important serait de pouvoir prévoir la masse critique de poudre susceptible de provoquer l'ignition de la poudre à température ambiante (298 K) mis sous la forme d'un certain nombre de géométries simples (cône, cube, cylindre, etc.).

Perspectives

Tout au long de cette étude, des suggestions ont été proposées pour permettre de préciser ou améliorer certains points.

Pour l'aspect inflammation des poudres de carbure d'uranium, bien que la tendance ait été mise en évidence, il reste encore à déterminer de manière quantitative l'effet de la taille des creusets sur la température d'ignition. Pour cela, des essais devront être réalisés dans toutes les configurations avec un seul et unique lot de poudre (granulométrie constante et géométrie variable). Ceci permettra de compléter l'analyse paramétrique de Coullomb.

Avant d'effectuer les essais visant à déterminer la cinétique d'oxydation des poudres d'UC, celles-ci subissent un prétraitement thermique sous air pour éliminer le solvant dans lequel elles sont préparées. De ce fait, les poudres sont déjà partiellement oxydées. Bien que des simulations aient montré que l'avancement, suite à ce traitement thermique, n'excède pas 1%, une couche d'UO_2 est déjà formée à la surface d'UC au démarrage des essais d'oxydation. Ceci masque la cinétique de formation de cette toute première couche d'oxyde. Il serait intéressant de reprendre cette étude avec des poudres vierges de toute oxydation. Pour cela, le broyage d'UC massif devra être effectué à sec dans un environnement d'argon de grande pureté.

Pour affiner les valeurs des paramètres cinétiques déjà obtenus, les gammes de pressions partielles d'oxygène et de température de l'étude pourraient être étendues. Ceci permettrait d'améliorer la validité du modèle théorique prédictif construit dans le chapitre 6.

Enfin, pour mettre plus de poids dans les résultats obtenus à partir du modèle théorique de Valensi et Carter [VAL36], il est nécessaire de réaliser des essais d'oxydation spécifiques avec des poudres d'UC mono-dispersées de différentes tailles. Ceci permettrait d'avoir accès à la constante intrinsèque K_0 apparaissant dans la loi cinétique de diffusion de Valensi et Carter. La connaissance simultanée de la constante K_0 et de l'énergie d'activation E_a permettrait d'effectuer des simulations de n'importe quelle granulométrie.

Dans le chapitre 6, l'oxydation d'une poudre homogène dans une configuration proche de celle des essais expérimentaux est simulée. Ce développement a été effectué en supposant que la réactivité du carbone serait renseignée ultérieurement (Elle n'est actuellement pas prise en compte). Il faudrait donc réaliser des campagnes d'essais visant à déterminer la cinétique d'oxydation du carbone. Il serait ainsi possible de simuler la formation de CO_2 au sein de la poudre et de prendre en compte son enthalpie de formation dans le bilan de chaleur (~30% de la chaleur totale de l'oxydation complète d'UC en U_3O_8).

Les résultats obtenus à l'aide des simulations en configuration ATD/ATG sont fidèles aux données expérimentales. Il serait intéressant d'utiliser ce modèle dans d'autres configurations : DSC, ATG, four multifonction. Si les résultats obtenus sont toujours valables, le modèle pourrait être étendu à des géométries très variées. Cela permettrait sans doute de mettre au point un procédé industriel de fabrication et de retraitement des combustibles carbures dans des conditions sûres de manipulation.

Annexe : Propriétés de transport et thermodynamique en phase gazeuse

1. Théorie cinétique des gaz : Méthode de Chapman-Enskog

L'approche théorique de Chapman-Enskog propose de quantifier les propriétés de transport dans les gaz en résolvant l'équation intégro-différentielle de Boltzmann pour la fonction de distribution moléculaire [91GOS]. La solution de l'équation permet d'exprimer les coefficients de transports des gaz monoatomiques en fonction de deux intégrales doubles : $\Omega^{(2,2)}$ pour la viscosité et $\Omega^{(1,1)}$ pour la diffusion. Ces intégrales traduisent la dynamique de la collision binaire des molécules.

En pratique, les mouvements internes des molécules polyatomiques (vibration, rotation, etc.) ont un effet négligeable sur les transferts de masse et de quantité de mouvement, si bien que la théorie relative à la viscosité ainsi qu'à la diffusion massique des gaz monoatomiques est applicable aux gaz polyatomiques.

La méthode de Chapman-Enskog développe des relations intégrales pour les propriétés de transport. Les interactions entre molécules entrant en collision sont décrites par une fonction d'énergie potentielle $\psi(r)$ [LE05]. Les équations nécessitent une solution numérique complexe et cela pour chaque choix de modèle de potentiel intermoléculaire.

Bien que de nombreux modèles aient été proposés, le potentiel simplifié de Lennard-Jones a été le plus souvent utilisé. Ce dernier s'exprime comme suit :

$$\psi(r) = 4 \cdot \varepsilon \cdot \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{6} \right)$$

Dans cette équation, σ correspond à un diamètre moléculaire (c'est la valeur du rayon pour lequel le potentiel est nul), et ε correspond au minimum d'énergie du potentiel de paire.

La première étape consiste à trouver les valeurs des couples $\left\{ \sigma, \frac{\varepsilon}{\kappa} \right\}$. Celles-ci sont reprises par Gosse [91GOS] dans le Tableau 31 pour plusieurs gaz non polaires couramment employés.

Formule	Nom	M (g · mol^{-1})	σ (Å)	ϵ/k (K)
Ar	Argon	39,95	3,451	119,5
He	Hélium	4,003	2,569	10,22
Kr	Krypton	83,8	3,717	166,7
Ne	Néon	20,18	2,799	33,74
Xe	Xénon	131,3	4,061	225,3
BCl_3	Bore (trichlorure de -)	117,19	5,127	337,7
BF_3	Bore (trifluorure de -)	67,80	4,198	186,3
Br_2	Brome	159,8	4,296	507,9
CCl_4	Carbone (tétrachlorure de -)	153,8	4,498	169,7
CF_4	Carbone (tétrafluorure de -)	88,0	5,947	322,7
CH_4	Méthane	16,04	3,780	142,7
CO	Carbone (monoxyde de -)	28,01	3,690	91,7
CO_2	Carbone (dioxyde de -)	44,01	3,703	266,1
CS_2	Carbone (disulfure de -)	76,13	4,483	467
C_2H_2	Acétylène	26,04	4,033	231,3
C_2H_4	Éthylène	28,05	4,163	224,7
C_2H_6	Éthane	30,07	4,443	215,7
C_2N_2	Cyanogène	52,03	4,361	348,6
CH_2CHCH_3	Propylène	42,08	4,678	298,9
C_3H_6	Cyclopropane	42,08	4,807	248,9
C_3H_8	Propane	44,09	5,118	237,1
n-C_4H_{10}	Butane	58,12	4,687	531,4
iso-C_4H_{10}	Isobutane	58,12	5,278	330,1
n-C_5H_{12}	Pentane	72,15	5,784	341,1
iso-C_5H_{12}	2-Méthylbutane	72,15	6,033	293,3
$C(CH_3)_4$	2,2-Diméthylpropane	72,15	6,464	193,4
C_6H_6	Benzène	78,11	5,349	412,3
C_6H_{12}	Cyclohexane	84,16	6,182	297,1
n-C_6H_{14}	Hexane	86,18	5,949	399,3
Cl_2	Chlore	70,91	4,217	316,0
F_2	Fluor	38	3,357	112,6
HI	Hydrogène (iodure d'-)	127,9	4,211	288,7
H_2	Hydrogène	2,016	2,827	59,7
Hg	Mercure	200,6	2,969	750
I_2	Iode	253,8	5,160	474,2
NO	Azote (monoxyde d'-)	30,0	3,492	116,7
N_2	Azote	28,0	3,568	113,0
N_2O	Diazote (monoxyde de -)	44,0	3,828	232,4
O_2	Oxygène	32	3,323	137,0
SF_6	Soufre (hexafluorure de -)	146,0	5,160	225,3
SiF_4	Silicium (tétrafluorure de -)	104,1	4,880	171,9
UF_6	Uranium (hexafluorure d'-)	352,0	5,967	236,8

Tableau 31 : Valeurs des paramètres de Lennard-Jones pour quelques gaz non polaires ou à polarité négligeable

2. Coefficient d'inter-diffusion dans un gaz binaire

2.1. Milieu monophasique gazeux

Le coefficient d'inter-diffusion de deux gaz (en unités C.G.S.) dans un mélange gazeux binaire se calcule à l'aide de la relation suivante [91GOS] :

$$D_A^B = 0{,}0018583 \cdot \frac{\sqrt{T^3 \cdot \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)}}{p \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_{AB}^{(1,1)*}}$$

Avec D_A^B cm^2.s^{-1} Coefficient d'inter-diffusion de A dans B

M_i g.mol^{-1} Masse molaire du gaz i

p atm Pression du gaz

σ_{AB} Å Distance caractéristique d'interaction $\sigma_{AB} = \frac{1}{2} \cdot (\sigma_A + \sigma_B)$

$\Omega_{AB}^{(1,1)*} = \Omega^{(1,1)*}$ Obtenues en rapportant $\Omega^{(1,1)}$ à sa valeur particulière correspondant à l'hypothèse des sphères rigides. En utilisant les relations suivantes : $T^* = T \cdot \frac{\kappa}{\varepsilon_{AB}}$

Et : $\frac{\varepsilon_{AB}}{\kappa} = \left(\frac{\varepsilon_A}{\kappa} \cdot \frac{\varepsilon_B}{\kappa}\right)^{\frac{1}{2}}$

ε_i g.cm^2.s^{-2} Paramètres d'énergie dans le potentiel d'interaction

κ g.cm^2.s^{-2}.K^{-1} Constante de Boltzmann $\kappa = 1{,}38066 \cdot 10^{-16}$ erg.K^{-1} (1 erg = 10^{-7} J)

Pour obtenir coefficient d'inter-diffusion de deux gaz dans le système d'unités S.I., il faut simplement diviser par 10^4 le résultat obtenu en unités C.G.S.

2.2. Milieu diphasique poreux solide – gaz

Lorsque le phénomène de diffusion intervient dans un milieu poreux, le coefficient de diffusion moyen du milieu doit être modifié pour tenir compte de l'allongement de la distance à parcourir dû à la tortuosité pour joindre deux points [02BIR]$_3$. Le coefficient de diffusion effectif se note :

$$D_A^{B\,eff} = D_A^B \cdot \frac{\varepsilon_p}{\tau_p}$$

Avec $D_A^{B\,eff}$ $m^2.s^{-1}$ Coefficient d'inter-diffusion effectif de A dans B

ε_p - Porosité / Fraction volumique de gaz dans la poudre

τ_p - Tortuosité du milieu

Yang et Liu [82YAN] proposent d'utiliser $D_A^{B\,eff} \approx D_A^B \cdot \varepsilon_p^2$. Ce qui revient à dire que $\frac{1}{\tau_p} \approx \varepsilon_p$

3. Viscosité dynamique

3.1. Gaz purs

La viscosité dynamique d'un gaz pur (en unités C.G.S.) se calcule à l'aide de la relation suivante [91GOS] :

$$\eta_{gaz} = \frac{5}{16} \cdot \frac{\sqrt{\frac{m_{gaz} \cdot \kappa \cdot T}{\pi}}}{\sigma^2 \cdot \Omega^{(2,2)*}} = 2{,}6693 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{\sqrt{M_{gaz} \cdot T}}{\sigma^2 \cdot \Omega^{(2,2)*}}$$

Avec η_{gaz} g. $cm^{-1}.s^{-1}$ Viscosité dynamique du gaz pur

m_{gaz} g Masse de la molécule de gaz

(1 erg = 10^{-7} J)

$\Omega^{(2,2)*}$ Obtenues en rapportant $\Omega^{(2,2)}$ à sa valeur particulière correspondant à l'hypothèse des sphères rigides. En utilisant les relations suivantes : $T^* = T \cdot \frac{\kappa}{\varepsilon}$

Pour obtenir la viscosité du gaz dans le système d'unités S.I. (η_{gaz} en Pa.s), il faut simplement diviser par 10 le résultat obtenu en unités C.G.S.

3.2. Mélange de gaz

Dans le cas d'un mélange gazeux, la dépendance de la viscosité dynamique avec la composition n'est pas linéaire. Ceci est vrai en particulier pour les mélanges de gaz ayant une grosse différence de masse molaire.

Pour prédire la viscosité du mélange, il est possible d'utiliser la formule semi-empirique suivante [02BIR]$_1$:

$$\eta_{gaz} = \sum_{i=1}^{n_{gaz}} \frac{x_i \cdot \eta_i}{\sum_{j=1}^{n_{gaz}} x_j \cdot \phi_{ij}}$$

$$\phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \cdot \left(1 + \frac{M_i}{M_j}\right)^{-\frac{1}{2}} \cdot \left(1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{\frac{1}{4}}\right)^2$$

L'estimation de la viscosité des mélanges de gaz à l'aide de cette relation est en accord avec l'expérience avec un écart maximum de 2%. Cette relation n'est valable que pour des mélanges de gaz non polaires, ce qui est le cas dans le cadre de cette étude. La viscosité du mélange sera donc donnée avec un maximum de précision qu'offre ce modèle.

4. Conductivité thermique

4.1. Gaz purs

La conductivité thermique d'un gaz monoatomique, pour lequel n'intervient que l'énergie de translation, est donnée par la relation [91GOS] :

$$\lambda_{\substack{gaz \\ mono}} = \frac{15 \cdot R \cdot \eta_{gaz}}{4 \cdot M_{gaz}}$$

Dans le cas d'un gaz polyatomique, il est courant d'utiliser la formule d'Eucken modifiée dans laquelle la capacité thermique molaire à pression constante apparaît [91GOS] :

$$\lambda_{\substack{gaz \\ poly}} = \frac{R}{M_{gaz}} \cdot \left(\frac{15}{4} + \left(1 + \left(Sc^{-1} - 1\right) \cdot \exp\left(-\frac{10 \cdot h^*}{\sqrt{T^*}}\right)\right) \cdot \left(\frac{C_p^0(T)}{R} - \frac{5}{2}\right)\right) \cdot \eta_{gaz}$$

Sc Nombre de Schmidt : $Sc = \dfrac{5 \cdot \Omega^{(1,1)^*}}{6 \cdot \Omega^{(2,2)^*}}$

h^* Groupement adimensionnel caractéristique de l'état quantique de la molécule. Valeur utilisée en pratique : $h^* = \dfrac{1{,}3839}{\sigma \cdot \sqrt{M \cdot \dfrac{\varepsilon}{\kappa}}}$

Quelques relations sont données au paragraphe 5 afin de calculer les valeurs de $C_p^0(T)$ de plusieurs gaz polyatomiques couramment employés.

4.2. Mélange de gaz

La conductivité thermique est fortement liée à la viscosité dynamique. Elle est même directement proportionnelle à cette dernière pour un gaz pur (§4.1).

Pour prédire la conductivité thermique d'un mélange de gaz, le formalisme est identique à celui présenté pour la viscosité dynamique des mélanges (§3.2) $[02BIR]_1$:

$$\lambda_{gaz} = \sum_{i=1}^{n_{gaz}} \frac{x_i \cdot \lambda_i}{\sum_{j=1}^{n_{gaz}} x_j \cdot \phi_{ij}}$$

$$\phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \cdot \left(1 + \frac{M_i}{M_j}\right)^{-\frac{1}{2}} \cdot \left(1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{\frac{1}{4}}\right)^2$$

Comme pour la viscosité dynamique, cette relation n'est valable que pour des mélanges de gaz non polaires. Pour les gaz polaires, les écarts observés entre la prédiction et l'expérience sont plus grands.

5. Capacité thermique molaire à pression constante

5.1. Gaz purs

Sur le plan macroscopique, on appelle gaz parfait tout gaz vérifiant simultanément :

- **Loi de Boyle-Mariotte :** à température constante, le produit de la pression p par le volume V est considéré comme constant lorsque la pression est faible.
- **Loi d'Avogadro :** tous les gaz ont le même volume molaire dans les mêmes conditions de pression et de température.

Sur le plan microscopique, la théorie cinétique des gaz permet de retrouver ce comportement : les molécules constituant le gaz n'interagissent pas entre elles en dehors des chocs et leur taille est négligeable par rapport à la distance intermoléculaire moyenne. L'énergie du gaz parfait est donc la somme de l'énergie cinétique du centre de masse des molécules et de l'énergie interne de chaque molécule (rotation, vibration).

Un gaz parfait dit de Laplace est un gaz dont la capacité calorifique molaire ne dépend pas de la température. La thermodynamique statistique permet de déterminer les valeurs des capacités thermiques molaires des gaz monoatomiques et diatomiques parfaits de Laplace.

Gaz monoatomiques (Ar, Ne, He) : $C_{p_{mono}} = \frac{5}{2} \cdot R \approx 20{,}785$ kJ.mol^{-1}.K^{-1}

Gaz diatomiques à température ambiante : $C_{p_{di}} = \frac{7}{2} \cdot R \approx 29{,}1$ kJ.mol^{-1}.K^{-1}

En revanche, un gaz idéal diffère d'un gaz parfait de Laplace en ce que ses capacités calorifiques ne sont pas constantes, mais dépendent uniquement de la température [02GIC]. La capacité calorifique d'un corps pur est souvent représentée par un ajustement polynomial à exposants entiers ou non de type $C_p = \sum_{-m}^{n} \alpha_i \cdot T^{j(i)}$ avec une grande précision.

Voici quelques exemples pour des corps purs usuels en $kJ.mol^{-1}.K^{-1}$: O_2, N_2, CO et CO_2.

$$C_{p_{O_2}} = 48{,}212 - \frac{536{,}8}{\sqrt{T}} + \frac{3559}{T} \qquad 300K < T < 2200K$$

$$C_{p_{N_2}} = 39{,}65 - \frac{8071}{T} + \frac{1{,}5 \cdot 10^6}{T^2} \qquad 300K < T < 5000K$$

$$C_{p_{CO}} = 39{,}61 - \frac{7652}{T} + \frac{1{,}38 \cdot 10^6}{T^2} \qquad 300K < T < 5000K$$

$$C_{p_{CO_2}} = 67{,}83 - \frac{15189}{T} + \frac{1{,}82 \cdot 10^6}{T^2} \qquad 300K < T < 3500K$$

5.2. Mélanges de gaz idéaux

Dans de nombreuses applications pratiques, on a affaire non pas à des gaz purs, mais à des mélanges de gaz, dont la composition peut varier [02GIC].

La loi de Dalton énonce un résultat capital : un mélange de gaz idéaux se comporte lui-même comme un gaz idéal. Mathématiquement, cela se traduit par les deux lois suivantes :

$$p_i = x_i \cdot p_{gaz}$$

$$C_{p_{gaz}} = \sum_{i=1}^{n_{gaz}} x_i \cdot C_{p_i}$$

$$c_{p_{gaz}} = \sum_{i=1}^{n_{gaz}} y_i \cdot c_{p_i} = \frac{C_{p_{gaz}}}{M_{gaz}}$$

Cette loi a pour conséquence que les résultats établis pour les gaz idéaux peuvent être utilisés pour calculer les évolutions des mélanges de ces gaz, ce qui simplifie les applications numériques.

6. Intégrales de collision réduites

Les valeurs des intégrales de collision réduites pour la diffusion $\Omega^{(1,1)*}$ et la viscosité $\Omega^{(2,2)*}$ sont calculées à l'aide d'expression analytique [91GOS] présentée ci-dessous :

$$\begin{aligned}\Omega^{(1,1)*} &= 1{,}06036 \cdot \left(T^*\right)^{-0{,}1561} \\ &+ 0{,}19300 \cdot \exp\left(-0{,}47635 \cdot T^*\right) \\ &+ 1{,}03587 \cdot \exp\left(-1{,}52996 \cdot T^*\right) \\ &+ 1{,}76474 \cdot \exp\left(-3{,}89411 \cdot T^*\right)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Omega^{(2,2)*} &= 1{,}16145 \cdot \left(T^*\right)^{-0{,}14874} \\ &+ 0{,}52487 \cdot \exp\left(-0{,}77320 \cdot T^*\right) \\ &+ 2{,}16178 \cdot \exp\left(-2{,}43787 \cdot T^*\right)\end{aligned}$$

Avec $T^* = T \cdot \frac{\kappa}{\varepsilon}$ - Température réduite $0{,}3 < T^* < 100$

Références

[27JAN] JANDER W., – *Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen*, Zeitschrift fr Anorganishe Und, Allgemeine Chemie, Vol. 163, 1 (1927), pp 1 – 30

[36VAL] VALENSI G., – *Méthodes expérimentales de l'étude cinétique de l'oxydation des métaux,* Bulletin de la société chimique de France, 5ème série, Vol. 3 (1936), pp 1405

[37DAM] DAMKÖHLER G., – *Der Chimie-Ingenieur*, Leipzig : Akad. Verlag., Vol. 3 , 1 (1937)

[45LIT] LITZ L. M., – *Uranium carbides: Their preparation, Structure and hydrolysis*, Ph. D Thesis (1945)

[48LIT] LITZ L. M., GARRETT A. B., CROXTON F. C., – *Preparation and Structure of the Carbides of Uranium*, Journal of the American Chemical Society, Vol. 70, 5 (1948), pp 1718 – 1722

[56CAR] CARMAN P. C., – *Flow of gases through Porous Media*, Butterworths scientific Publications, London (1956) First Edition

[58RIC] RICE S. A., – *Dynamical Theory of Diffusion in Crystals*, Physical Review, Vol. 111, 3 (1958), pp 804 – 811

[61MUR] MURBACK E. W., – *The oxidation of "reactive" uranium carbide* », Atomics International, NAA-SR-6331 (1961)

[61AUS] AUSKERN A. B., BELLE J., – *Oxygen Ion Self-diffusion in Uranium Dioxide*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 3, 3 (1961), pp 267 – 276

[62TET] TETENBAUM M., MISHLER L. W., SCHNIZLEIN J. G., – *Uranium Powder Ignition Studies*, Nuclear Science and Engineering, Vol. 14 (1962), pp 230 – 238

[64MOR] MOREAU C., PHILIPPOT J., – *Oxydation du monocarbure d'uranium par l'oxygène entre 800 et 1000°C*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, T 262 (1964), pp 560 – 563

[64SOW] SOWDEN R. G., HODGE N., MORTON-SMITH M. J., WHITE D. B., – *The Behavior of Carbides in Hydrogen and Oxygen*, Carbides in Nuclear Energy, Vol. 1 (1964), pp 297 – 314

[65MUR] MURBACK E. W., – *The chemical reactivity of uranium carbide* », Atomics International, NAA-SR-11235 (1965)

[65ROU] ROUSSET P., ACCARY A., – *Corrosion Atmosphérique des alliages Uranium – Carbone*, Rapport CEA-R 2732 (1965)

[67CRA] CRAGG D. G., DICKER R. J., HARRISON J. D. L., ISAACS J. W., Mc LAREN J. R., ROBERTS W. G., – *Réaction de l'Oxygène et de la vapeur d'eau en faible concentration sur UN, UC et (UPu)$C_{1-x}O_x$*, Bulletin de la Société Française de Céramiques, Vol. 77 (1967), pp 35 – 49

[67DEL] DELL R. M., WHEELER V. J., – *The ignition of uranium mononitride and uranium monocarbide in oxygen*, Journal of nuclear materials, Vol. 21, 3 (1967), pp 328 – 336

[67HOR] HORI Y., MUKAIBO T., – *Study on the Rate and the Products of the Reaction between Uranium Monocarbide and Water*, Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 4 (1967), pp 477 – 481

[67MOR] MOREAU C., PHILIPPOT J., – *Oxidation of uranium carbide alloys*, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, CEA conference 1048 (1967)

[68CAM] CAMAGNI P., MANARA A., LANDAIS E., – *Growth of oxide films onto cleavage faces of crystalline UC*, Surface Science, Vol. 10, 3 (1968), pp 332 – 348

[69MAT] MATZKE Hj., – *Effect of humidity on surface oxidation of UC single crystals at room temperature*, Journal of Applied Physics, Vol. 40, 9 (1969), pp 3819 – 3824

[68HER] HERRMANN B., HERRMANN F. J., – *Cinétique d'oxydation du Monocarbure d'Uranium par l'oxygène sec ou humide*, Rapport CEA-R-3496 (1968)

[69WAK] WAKAO N., KATO K., – *Effective thermal conductivity of packed beds*, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 2 (1969), pp 24 – 32

[69SZW] SZWARC R., – *The defect contribution to the excess enthalpy of uranium dioxide - calculation of the Frenkel energy,* Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 30, 3 (1969), pp 705 – 711

[70SCH] SCHÜRENKÄMPER A., – *Kinetic studies of the hydrolysis of uranium monocarbide in temperature range 30℃ - 90℃* , Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, Vol. 32, 2 (1970), pp 417 – 429

[70MAT] MATCHERET G., – *L'oxydation des carbures d'Uranium par des réactifs gazeux*, Bibliographie CEA – BIB-183 (1970)

[70ZEH] ZEHNER P., SCHLÜNDER E. U., – *Wärmeleitfähigheit von Schüttungen bei mässigen Temperaturen*, Chemical Engineering & Technology, Vol. 42 (1970), pp 933 – 941

[72CON] CONTAMIN P., BACMANN J. J., MARIN J. F., – *Auto-diffusion de l'oxygène dans le dioxyde d'uranium surstœchiométrique,* Journal of Nuclear Materials, Vol. 42, 1 (1972), pp 54 – 64

[72MUS] MUSGRAVE L. E., – *A theory of burning curve ignition of nuclear metals*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 43, 2 (1972), pp 155 – 163

[73BAR] BARRET P., – *Cinétique hétérogène*. Gautier-Villars, Paris (1973)

[73MAT] MATZKE Hj., – *Lattice Disorder and Metal Self-diffusion in non stoichiometric UO_2 and $(U,Pu)O_2$,* Journal de Physique, Vol. 34, C9 (1973), pp 317 – 325

[73MCL] MCILVRIED H. G., MASSOTH F. E., – *Effect of Particle Size Distribution on Gas-Solid Reaction Kinetics for Spherical Particles*, Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 12, 2 (1973), pp 225 – 229

[75CAT] CATLOW C. R. A., LIDIARD A. B., – *Thermodynamics of Nuclear Materials 1974*, Vol. II, Eds., IAEA : Vienna (1975), pp 27

[75MUR] MURCH G. E., BRADHURST D. H., DE BRUIN H. J. – *Oxygen self-diffusion in non-stoichiometric uranium dioxide*, Philosophical Magazine, Vol. 32, 6 (1975), pp 1141 – 1150

[76NAI] NAITO K., KAMEGASHIRA N., KONDO T., TAKEDA S., – *Isothermal oxidation of uranium monocarbide powder under controlled oxygen partial pressures*, Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 13 (1976), pp 260 – 267

[78BRE] BREITUNG W., – *Oxygen self and Chemical Diffusion Coefficients in UO_{2+x},* Journal of Nuclear Materials, Vol. 74, 1 (1978), pp 10 – 18

[81KIM] KIM K. C., OLANDER D. R., – *Oxygen diffusion in UO_{2-x},* Journal of Nuclear Materials, Vol. 102, 1-2 (1981), pp 192 – 199

[82YAN] YANG R. T., LIU R. T., – *Gaseous diffusion in Porous Solids at Elevated Temperatures*, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, Vol. 21, 3 (1982), pp 262 – 268

[86MAT] MATZKE Hj., – *Solid State Physics, Chemistry and Technology of Carbides and Carbonitrides of Uranium and Plutonium*, Science of Advanced LMFBR Fuels, North Holland physics publishing (1986)

[87GME] – *GMELIN Handbook of Inorganic Chemistry*, supplement Vol. C12, (1987)

[87MAT] MATZKE Hj., – *Atomic Transport Properties in UO_2 and Mixed Oxides $(U,Pu)O_2$*, Journal of the Chemical Society, Vol. 83, 7 (1987), pp 1121 – 1142

[89BAR] BARIN I., SAUERT F., SCHULTTZE-RHONHOF E., – *Thermochemical Data of Pure Substances*, Handbook, Part 2 (1989)

$[89NAW]_1$ NAWADA H. P., SRIMANA MURTI P., SEENIVASAN G., ANTHONYSAMY S., MATHEWS C. K, – *Thermogravimetric study of the oxidation behaviour of uranium dicarbide*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 35, 4 (1989), pp 1145 – 1155

$[89NAW]_2$ NAWADA H. P., SRIMANA MURTI P., SEENIVASAN G., ANTHENYSAMY S., – *A thermoanalytical study of the ignition behaviour of uranium dicarbide*, Thermochimica Acta, Vol. 144, 2 (1989), pp 357 – 361

[91GOS] GOSSE J., – *Propriétés de transport des gaz à pression modérée*, Techniques de l'Ingénieur, réf K425, (1991)

[94MUK] MUKERJEE S. K., RAMA RAO G. A., DEHADRAYA J. V., VAIDYA V. N., VENUGOPAL V., SOOD D. D. – *The oxidation of Uranium Monocarbide microspheres*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 210, 1-2 (1994) pp 97 – 106

[94SHI] SHIMADA S., – *A Kinetic and Thermoanalytical Study on Oxidation of Powder and Single-Crystal Samples of Niobium Carbide*, Oxidation of Metals, Vol. 42, 5-6 (1994), pp 357 – 373

[94YOD] YOD J. A., – *Primer on spontaneous heating and pyrophoricity*, Doe Handbook (1994)

[00DEH] DEHAUDT Ph. – *Oxidation of nuclear fuel below 400°C. Consequence on long-term dry storage*, CEA-R-5924, (2000)

[00FIN] FINK L. K., – *Thermophysical properties of uranium dioxide*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 279, 1 (2000), pp 1 – 18

[01CHE] CHEVALIER P. Y., FISCHER E., – *Thermodynamics modeling of the C-U and B-U binary systems*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 288, 2-3 (2001), pp 100 – 129

[01SHI] SHIMADA S., – *Interfacial reaction of carbides with formation of carbon*, Solid state ionic, Vol. 141-142 (2001), pp 99 – 104

$[02BIR]_1$ BIRD B. R., STEWART W. E., LIGHTFOOT E. N., – *Transport Phenomena*, Second Edition (2002), §1.4, pp 27 – 29

$[02BIR]_2$ BIRD B. R., STEWART W. E., LIGHTFOOT E. N., – *Transport Phenomena*, Second Edition (2002), §18.2, pp 545 – 551

[02BIR]$_3$ BIRD B. R., STEWART W. E., LIGHTFOOT E. N., – *Transport Phenomena*, Second Edition (2002), §24.6, pp 793 – 794

[02CHE] CHEVALIER P. Y., FISCHER E., CHEYNET B., – *Progress in the Thermodynamic Modeling of the O-U Binary System*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 303, 1 (2002), pp 1 – 28

[02GIC] GICQUEL R., – *Diagrammes thermodynamiques : Généralités*, Techniques de l'Ingénieur, réf BE8040 (2002)

[02SHI] SHIMADA S., – *A thermoanalytical study on the oxidation of ZrC and HfC powders with formation of carbon*, Solid state ionic, Vol. 149, 3-4 (2002), pp 319 – 326

[03GUE] GUENEAU C., CHATAIN S., DUMAS J. C., – *Etude thermodynamique du système uranium-oxygène-carbone – Application à l'interaction UO_2-C dans le combustible d'un réacteur à haute température*, Note Technique CEA DPC/SCP/LM2T/2003/020 (2003)

[03KIY] KIYONO H., SHIMADA S., SUGAWARA K., CHRISTENSEN A., – *TEM observation of oxide scale formed on TiC single crystals with different faces*, Solid State Ionics, Vol. 160, 3-4 (2003), pp 373 – 380

[03LAB] LABROCHE D., DUGNE O., CHATILLON C., – *Thermodynamics of the O-U system. I – Oxygen chemical potential critical assessment in the UO_2-U_3O_8 composition range*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 312, 1 (2003), pp 21 – 49

[04SIH] SIH S. S., BARLOW J. W., – *The prediction of the Emissivity and Thermal Conductivity of Powder Beds*, Particulate Science and Technology, Vol. 22, 4 (2004), pp 427 – 440

[05RAD] RADO C., MICHAUX A., GONZALVEZ G., – *Elaboration du carbure d'uranium $UC_{1,9}$ par fusion à l'arc*, Note Technique CEA DTEC/STCF/2005/NT23 (2005)

[05LEN] LE NEIDRE B., – *Viscosité : Méthodes d'estimation pour les fluides*, Techniques de l'Ingénieur, réf K479 (2005)

[06GUE] GUENEAU C., CHATAIN S., DUMAS J. C., LECHELLE J., RADO C., DEFOORT F., DUPIN N., SUNDMAN B., NOEL H., KONINGS R., – *Fuelbase : A Thermodynamic database for advanced Nuclear Fuel*, 3rd International Tropical Meeting on High Temperature Reactor Technology, Proceedings HTR (2006)

[06ROU] ROUSSEAU G., DESGRANGES L., CHARLOT F., MILLOT N., NIEPCE J. C., PIJOLAT M., VALDIVIESO F., BALDINOZZI G., BERAR J.., – *A detailed study of UO_2 to U_3O_8 oxidation phases and the associated rate-limiting steps*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 355, 1-3 (2006), pp 10 – 20

[07JOF] JOFFRE S., – *Etude de l'oxydation et de l'inflammation de poudres de monocarbure d'uranium UC*, rapport DRT (2007)

[09COU] COULLOMB S., – *Etude de la pyrophoricité du carbure d'uranium*, rapport DRT céramique industrielle et traitements de surfaces des matériaux, CEA DEN/DTEC/SDTC/LEME (2009)

[09GUY] LE GUYADEC F., RADO C., JOFFRE S., COULLOMB S., CHATILLON C., BLANQUET E., – *Thermodynamic and experimental study of UC powders ignition*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 393, 2 (2009), pp 333 – 342

[09LEF] LEFORT P., VALETTE S., – *Cinétique des réactions du solide à températures élevées*, Techniques de l'ingénieur, réf AF3689 (2009), pp 12 – 17