

CEA-R 3218

RODRIGUEZ de SASTRE M.-S. PHILIPPOT J.

MOREAU C. .-

Sur la Stoechiométrie de l'oxyde $U_3O_{(8+x)}$: influence de la température et de la pression.-

Commissariat à l'énergie atomique, Centre d'études nucléaires de Grenoble (Isère), 1967.-

27 cm, 4 p., 4 fig. h.-t.

CEA-R 3218 - RODRIGUEZ de SASTRE Maria-Sara,
PHILIPPOT Joseph, MOREAU Claude

SUR LA STOECHIMETRIE DE L'OXYDE $U_3O_{(8+x)}$: INFLUENCE
DE LA TEMPERATURE ET DE LA PRESSION

Sommaire. - La stoechiométrie de l'oxyde U_3O_8 formé par oxydation de l'oxyde UO_2 est étudiée en fonction de la température et de la pression de l'oxygène. Les auteurs montrent que le rapport $r = O/U$ croît avec cette dernière, jusqu'à 200 mm de mercure, à toute température. Pour les pressions plus élevées ce rapport tend vers une limite qui décroît quand la température augmente. Les courbes $r = f(P)$ laissent supposer que le mécanisme de cette réaction est gouverné par un phénomène de chimisorption.

1967

10 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

CEA-R 3218 - RODRIGUEZ de SASTRE Maria-Sara,
PHILIPPOT Joseph, MOREAU Claude

NON STOICHIOMETRY IN $U_3O_{(8+x)}$, ITS TEMPERATURE AND OXYGEN
PRESSURE DEPENDANCE

Summary. - The deviation from stoichiometry in uranium oxide U_3O_8 obtained by oxidation of UO_2 , has been studied with respect to its dependence on temperature and oxygen pressure. It is shown that the ratio $r = \frac{O}{U}$ increases with oxygen pressure up to 200 mm Hg at any temperature. At higher pressures, this ratio tends toward a limit which decreases with increasing temperatures. The curve $r = f(P)$ suggest a chemisorption phenomenon as the reaction limiting mechanism.

1967

10 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

SUR LA STOECHIMETRIE DE L'OXYDE $U_3O_{(8-x)}$:
INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA PRESSION

par

Maria-Sara RODRIGUEZ de SASTRE
Université de Salta, Argentine

Joseph PHILIPPOT, Claude MOREAU

Rapport CEA - R 3218

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble
Section de Métallurgie

SUR LA STOECHIOMETRIE DE L'OXYDE $U_3O_{(8 \pm x)}$
INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA PRESSION

par

Maria-Sara RODRIGUEZ de SASTRE
Université de SALTA, Argentine
Joseph PHILIPPOT, Claude MOREAU

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VIIème.

The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VIIème.

SUR LA STOECHIMETRIE DE L'OXYDE $U_3O_{(8 \pm x)}$:
INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA PRESSION

L'oxydation du dioxyde d'uranium par l'oxygène ou l'air a déjà fait l'objet de nombreuses recherches [1] dans lesquelles les auteurs se sont surtout attachés à identifier les différentes étapes de la réaction et à en comprendre les mécanismes respectifs.

Le but de cette étude est de tenter de compléter ces connaissances en s'intéressant à la composition de l'oxygène formé lorsque la pression du gaz oxydant et la température varient. Cette composition sert en effet fréquemment de référence dans les analyses gravimétriques concernant le système uranium-oxygène [3] et revêt donc une importance particulière.

1 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

a) Matériaux employés

Un certain nombre d'essais préliminaires ont été effectués sur un dioxyde d'uranium fondu [2]. Ensuite l'influence de la pression a été étudiée sur un produit obtenu par frittage sous charge à 1600°C. Les caractéristiques principales de ce dernier étaient les suivantes :

- rapport $\frac{O}{U} = 2,012$
- densité apparente 10,66
- porosité totale 2,8 pour cent
- porosité ouverte < 0,1 pour cent

Un prélèvement d'environ 1 gramme, massif ou pulvérisé lorsque la vitesse de réaction s'avérait trop lente, était à chaque essai oxydé sous une pression déterminée d'oxygène pur.

b) Mode opératoire

L'avancement de la réaction et la composition du produit final ont été étudiés grâce à une thermobalance classique. L'échantillon placé dans une nacelle d'alumine était d'abord dégazé sous un vide de 10^{-6} mm de mercure à 800°C, jusqu'à poids constant. Après retour à la température ambiante, toujours sous vide, par abaissement du four, on notait sa masse initiale m_0 . Le four était ensuite porté à la température désirée puis mis en place au niveau de l'échantillon et le gaz enfin introduit, sous la pression recherchée.

Dès l'obtention d'une masse constante, traduisant la fin de l'oxydation l'échantillon était ramené à la température ambiante et mis sous vide, ce qui permettait d'obtenir m_f sa masse finale et sa composition sans autre correction.

Les températures étudiées vont de 400 à 1000°C et les pressions s'échelonnent entre 20 et 600 mm de mercure. Ce mode opératoire et la précision de l'instrument employé permettent d'apprécier le troisième chiffre décimal du rapport $\frac{O}{U}$.

2 - RESULTATS

a) Essais préliminaires effectués sur un dioxyde d'uranium fondu de formule supposée $UO_{2,000}$

Des pressions d'oxygène de 20, 50, 100, 200, 400 et 600 mm de mercure ont été utilisées à quatre températures : 400, 600, 800 et 1000°C. Jusqu'à 600°C la vitesse de réaction est suffisante pour autoriser l'emploi d'échantillons massifs. Aux températures plus élevées les échantillons ont dû être pulvérisés de façon à ce que leur oxydation soit complète en quelques heures.

Il a été vérifié que cette opération n'affecte que la vitesse de réaction sans modifier la composition finale de l'oxyde obtenu.

La figure 1 indique les valeurs prises par le rapport $\frac{O}{U}$, en supposant le dioxyde d'uranium initial parfaitement stoechiométrique. Ce rapport croît avec la pression jusqu'à une valeur limite r_s qui dépend de la température : r_s décroît quand la température s'élève et c'est entre 600 et 800°C que sa valeur correspond à la composition U_3O_8 ($\frac{O}{U} = 2,6667$).

La figure 2 présente ces résultats sous forme de courbes isobares. La superposition des isobares 200, 400 et 600 mm met en évidence qu'au-delà d'une pression de 200 mm, le rapport $\frac{O}{U}$, aux différentes températures utilisées ne dépend plus guère de la pression et sa valeur se trouve très près de celle de saturation, caractérisant chaque température.

Ces premiers essais montrent que la méthode est suffisamment sensible pour essayer de mieux préciser à une température donnée l'influence de la pression sur la composition de l'oxyde obtenu. Nous avons fait cette étude à 800°C, cette température étant généralement celle à laquelle on admet que le produit du "grillage" à l'air du dioxyde d'uranium est l'oxyde U_3O_8 [3].

b) Variation du rapport $\frac{O}{U}$ avec la pression d'oxygène à 800°C

Le dioxyde de départ est un produit fritté dont les caractéristiques ont été indiquées au paragraphe 1 - a). Pour plus de simplification nous avons supposé que sa formule était $UO_{2,000}$.

Le rapport $\frac{O}{U}$ a été mesuré à 20, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 et 500 mm d'oxygène sec à l'aide de plusieurs déterminations successives, qui garantissent une bonne reproductibilité des mesures. On obtient la courbe représentée sur la figure 3. On note à nouveau que dès 300 mm de pression d'oxygène la valeur de $\frac{O}{U}$ tend vers une limite. La position de ce palier, qui ne coïncide pas avec la droite représentant la composition U_3O_8 , confirme la non stoechiométrie du produit initial.

Il est intéressant de noter l'analogie de cette courbe avec la représentation d'une isotherme d'adsorption de Langmuir :

$$q = \frac{a P}{1 + bP}$$

(q étant la quantité de gaz adsorbé, P la pression de l'adsorbat, a et b deux constantes), et on peut y voir la conséquence d'un mécanisme gouverné par la chimisorption de l'oxygène sur le solide.

c) Etude radiocristallographique

L'oxyde obtenu à 800°C sous différentes pressions d'oxygène appartient toujours au domaine U_3O_8 (orthorhombique). Cependant, on constate (fig.5) que les paramètres a et b varient avec la pression d'oxydation de telle sorte qu'il en résulte un léger accroissement du volume de la maille élémentaire, principalement quand cette pression croît de 25 à 100 mm.

Cette variation de volume est à rapprocher de l'accroissement concomitant du rapport $\frac{O}{U}$ particulièrement sensible dans ce domaine de pression (fig.1 et 3) et apporte un utile recoupement de résultats.

3 - CONCLUSION

Cette étude a permis de préciser les points suivants :

- A l'accroissement de la pression P de l'oxygène jusqu'au voisinage de 200 mm de mercure, correspond à toute température un accroissement du rapport $r = \frac{O}{U}$. Ce rapport tend ensuite vers une valeur de saturation r_s .

Cette variation de r est corroborée à 800°C du moins, par une légère variation de volume de la maille élémentaire de l'oxyde formé $U_3O_{(8 \pm)}$.

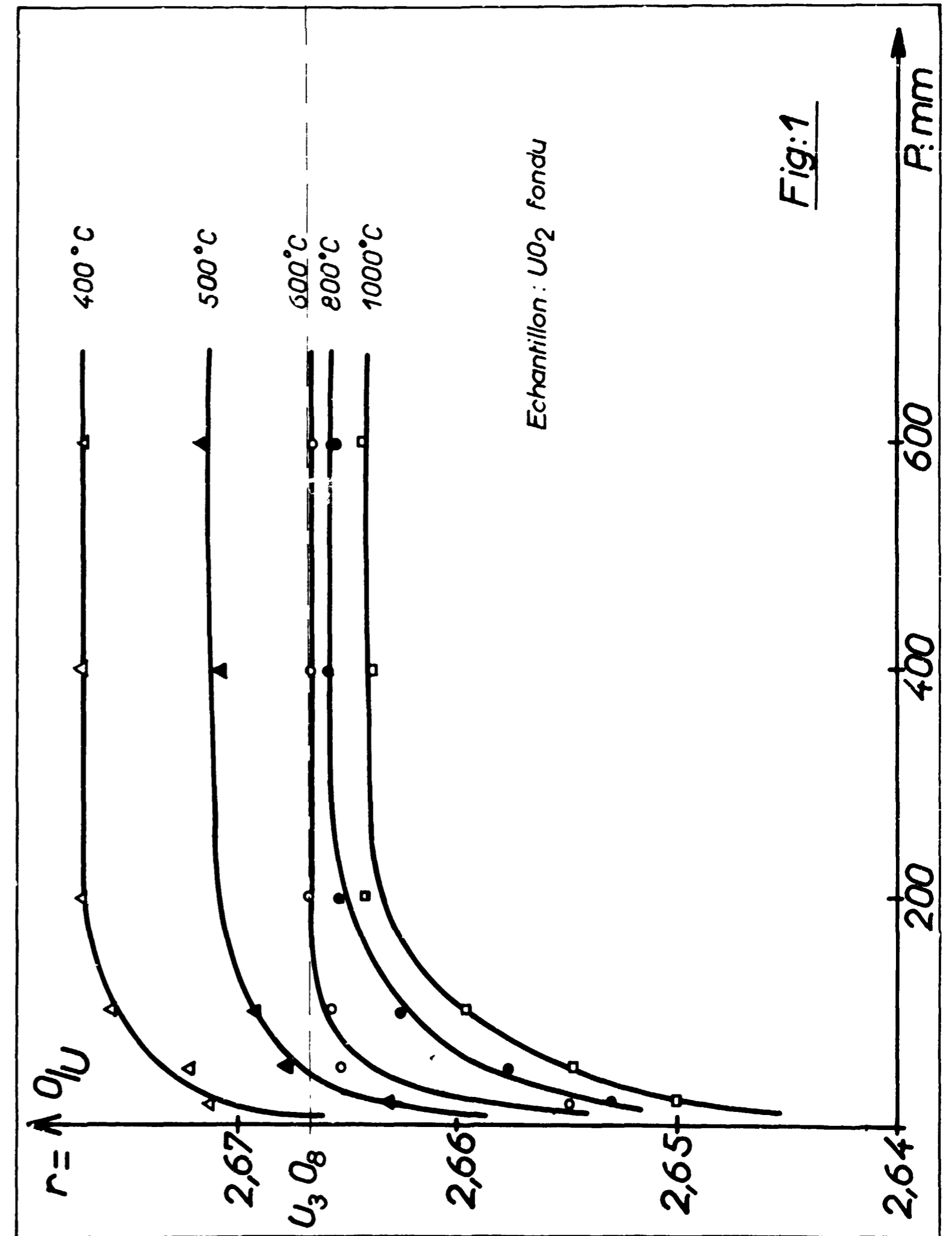
- Cette valeur limite r_s dépend de la température : elle décroît à mesure que cette dernière augmente. La température de 800°C, habituellement choisie pour la calcination en U_3O_8 du dioxyde d'uranium, semble convenable puisqu'à cette température r_s est très voisin de 2,6667.

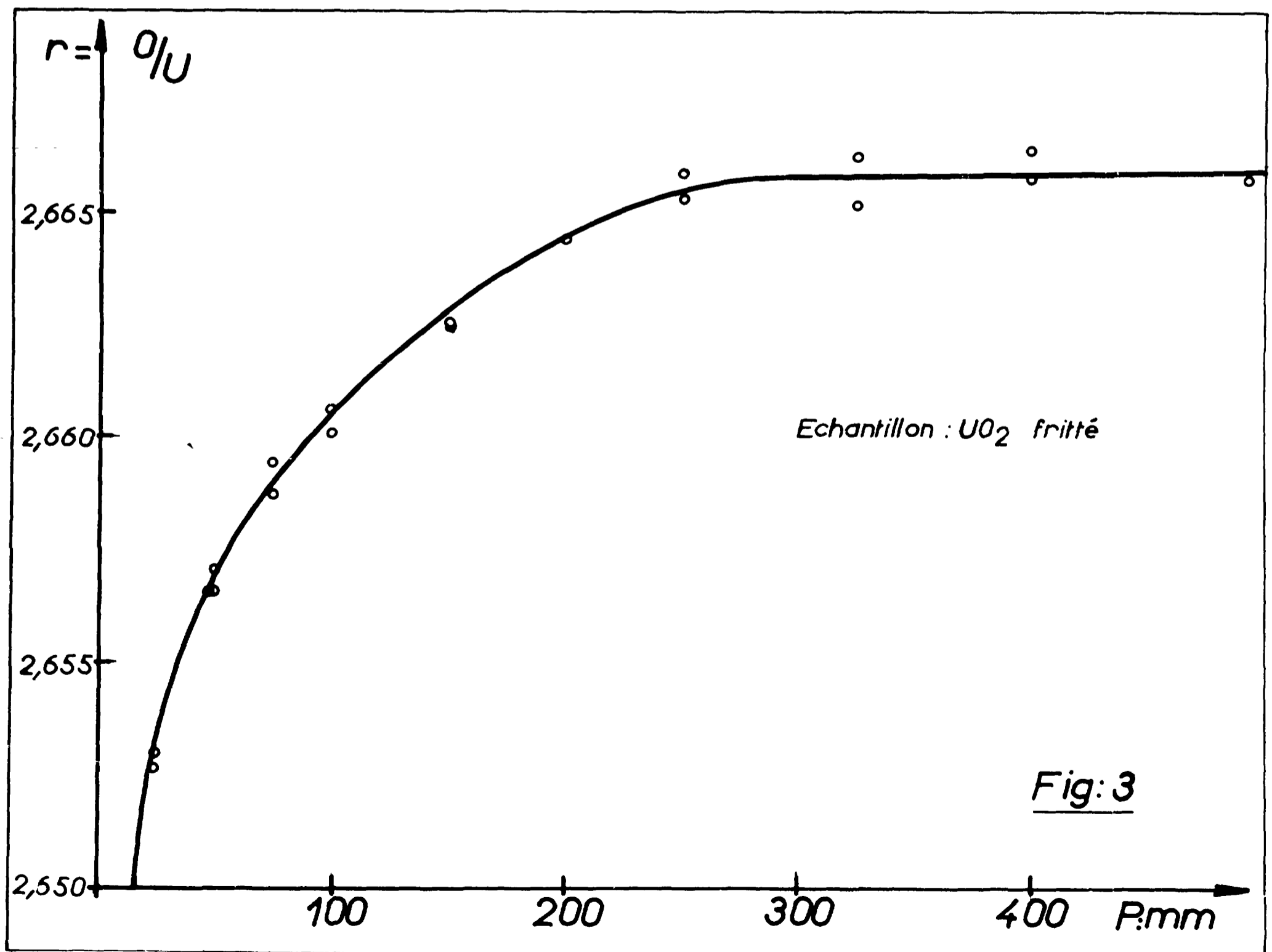
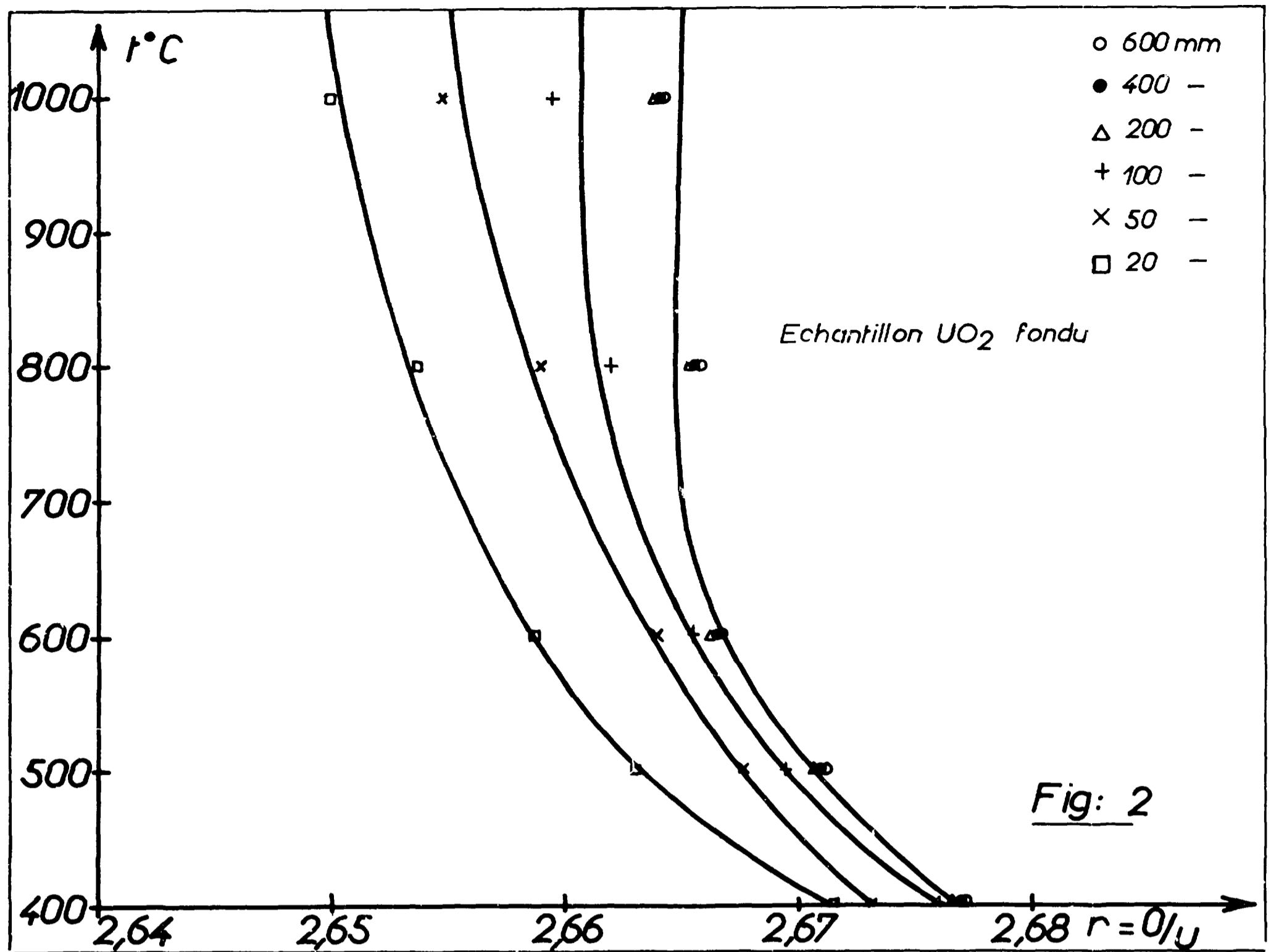
- Enfin la forme des courbes $r = f(P)$ est analogue à celle d'une isotherme d'adsorption, ce qui permet de supposer une relation entre la quantité de gaz préalablement chimisorbé et le mécanisme de la réaction.

Manuscrit reçu le 14 mars 1967

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Voir notamment :
- ARONSON S., ROOF R.B. Jr, BELLE J.
Kinetic study of oxidation of uranium dioxide
J. Chemical Physics, 1957, 27, 1, p. 137-144
- PEAKALL K.A., ANTILL J.E.
Oxidation of uranium dioxide in air at 350-1000° C
J. of Nuclear Materials, 1960, 2, 2, pp. 194-195
- SCOTT K.T., HARRISON K.T.
Some studies of the oxidation of uranium dioxide
J. of Nuclear Materials, 1963, 8, 3, pp. 307-319
- ARTAUD R.
Cinétique d'oxydation du dioxyde d'uranium par l'air
Rapport interne, non diffusé
- [2] Dioxyde d'uranium fondu, élaboré et obligeamment
fourni par M. LEDAC, DM/CS/CC, CEN-G.
- [3] GERDANIAN P., DODE M.
Sur les repères gravimétriques UO_2 et U_3O_8
utilisés dans le système uranium-oxygène
C.R. Acad. Sc., 1963, 256, pp. 2182-2183





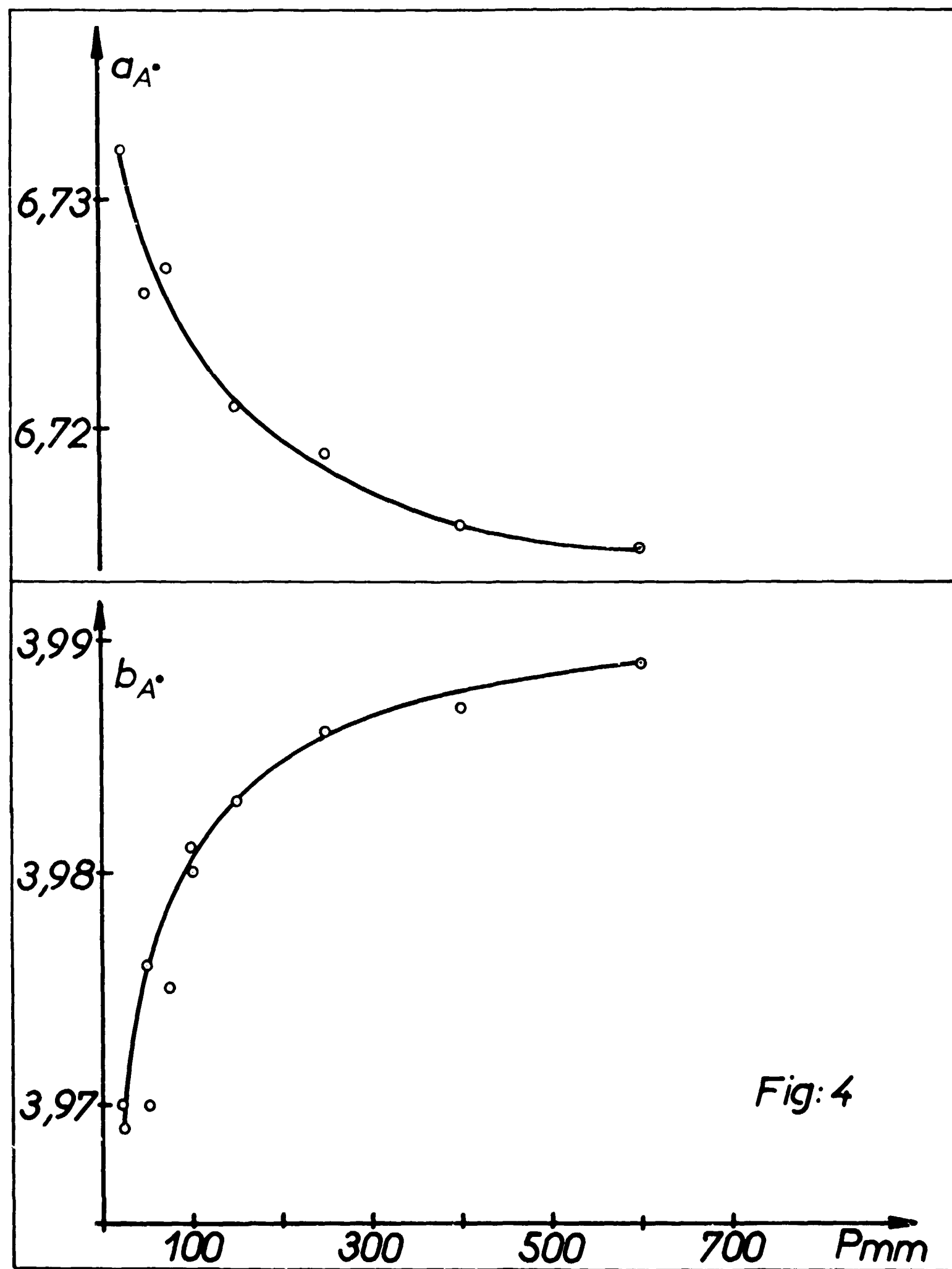


Fig: 4

FIN