

Densification et homogénéisation U / Pu au cours du frittage de combustibles oxydes mixtes à pO_2 contrôlée

C. Chambon

▶ **To cite this version:**

C. Chambon. Densification et homogénéisation U / Pu au cours du frittage de combustibles oxydes mixtes à pO_2 contrôlée. 15emes Journees Scientifiques de Marcoule (JSM - 2015), Jun 2015, Bagnols sur Ceze, France. cea-02491648

HAL Id: cea-02491648
https://cea.hal.science/cea-02491648

Submitted on 26 Feb 2020

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.

Densification et homogénéisation U / Pu au cours du frittage de combustibles oxydes mixtes à pO_2 contrôlée

Nom, Prénom : Chambon, Cébastien
Responsable CEA : Vaudez, Stéphane
Directeur universitaire : Heintz, Jean-Marc
Laboratoire d'accueil : DEN/DTEC/SECA/LFC

Date de début de thèse : 01/10/2014

Contrat : Formation doctorale
Organisme co-financeur : -
Université d'inscription : Bordeaux
Ecole doctorale : Sciences Chimiques : Physico-chimie de la matière condensée
Master : Génie des Procédés appliqués au Nucléaire, Aix-Marseille Université

I. Introduction

Le combustible nucléaire est une céramique élaborée par une succession d'étapes qui sont : le cobroyage des poudres dans un broyeur à boulets, la mise en forme à l'aide d'une presse uniaxiale et le frittage à haute température : 1700°C durant 4 heures. Le frittage est une étape clef définissant l'homogénéité et la densité de la pastille qui sont des critères essentiels pour l'acceptation de la pastille en réacteur. Le frittage consiste à chauffer un solide, à une température inférieure à sa température de fusion afin de souder les grains entre eux et de leur conférer une cohésion tout en diminuant la surface de réaction avec le milieu extérieur. Généralement, lors de cette étape, le comprimé se rétracte, c'est le phénomène de retrait qui contribue à augmenter la densité frittée de la pastille [BER05]. La densification dépend de nombreux paramètres dont les matières premières (granulométrie, stœchiométrie,...), les conditions de pressage, les paramètres du cycle de frittage (température, durée de palier, rampes de montée et descente en température, atmosphère, pO_2,...) [BER13].

Cependant, en fin de frittage du MOX, il peut se produire un phénomène de dé-densification du matériau se traduisant par une augmentation de la porosité fermée et un gonflement de la pastille. Il conduit alors à une diminution de la densité frittée. Ce phénomène est complexe, ses origines sont multiples et les mécanismes qui l'engendrent mal élucidés. La dé-densification peut être liée à la présence d'impuretés de type carbone. L'hypothèse suivante est avancée dans la littérature : la réduction de l'oxyde par le carbone conduit à la formation de monoxyde de carbone qui peut se retrouver emprisonné dans les pores lors du frittage. Il contribuerait alors à la mise en pression des pores, provoquant un gonflement irréversible du matériau par fluage.
Afin d'étayer cette hypothèse, une étude préliminaire est conduite en inactif sur un simulant de l'oxyde de plutonium. Il s'agit de l'étude de la dégradation d'espèces carbonées au cours du frittage sous Ar / 5%H_2 d'une poudre de cérine yttriée : $Ce_{0,85}Y_{0,15}O_{2-x}$ avec ajout de carbone graphite.

II. Etude du frittage de la cérine

1. Etude des gaz carbonés au cours du frittage

Le frittage de comprimés de cérine yttriée est suivi par dilatométrie couplé à un micro-chromatographe afin d'analyser la composition des gaz émis tout au long du cycle de frittage. La pression partielle d'oxygène est imposée, mesurée et enregistrée en entrée et en sortie du dilatomètre [VAU15]. De plus le débit est régulé et enregistré durant le cycle afin de quantifier les gaz relâchés.
Le phénomène de dé-densification observé en actif sur des poudre uranium / plutonium a été reproduit sur l'oxyde de cérium. L'ajout de carbone graphite se traduit par l'exacerbation du

Document propriété du CEA – Reproduction et diffusion externes au CEA soumises à l'autorisation de l'émetteur

phénomène de dé-densification (Figure 1) et provoque simultanément un dégagement supplémentaire de monoxyde de carbone, lorsque la température est supérieure à 1200°C. .
La présence de carbone, sa nature et le dégagement de monoxyde de carbone sont donc liés au phénomène de dé-densification.

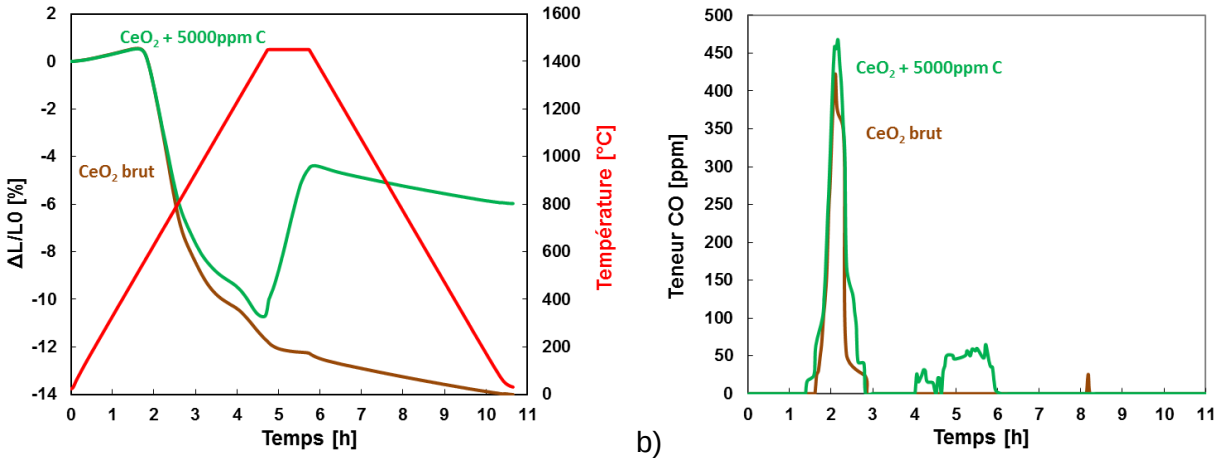


Figure 1 : a) Courbes de retrait en fonction du temps et b) Analyse des gaz dégagés au cours du frittage pour des échantillons de cérine avec et sans ajout de carbone

2. Etude des gaz occlus post frittage

Les pastilles présentant une dé-densification importante sont ensuite analysées dans un dispositif instrumenté conçu et qualifié au laboratoire afin d'identifier les gaz piégés à l'intérieur des porosités. Les analyses ont révélé, dans l'ordre décroissant d'importance, la présence de dihydrogène, de méthane et de monoxyde de carbone. Ces résultats confortent l'influence prépondérante du carbone sur le phénomène de dé-densification.
Cependant, cela soulève une nouvelle question : d'où provient le méthane présent à l'intérieur des pores? En effet, celui-ci n'a pas été observé au cours du cycle de frittage. L'hypothèse proposée est que, sous les contraintes de pression et de température, des réactions chimiques ont lieu à l'intérieur des pores, favorisant la création de méthane.
Des calculs thermodynamiques devraient alors permettre d'identifier un mécanisme à l'origine du phénomène de dé-densification.

III. Perspectives

Afin de poursuivre la compréhension de ce phénomène de dé-densification, des analyses XPS et Auger vont être réalisées. Elles permettront de connaître la nature des liaisons et la localisation du carbone dans les échantillons. De plus, une analyse tomographique au cours d'un cycle de frittage permettra de relier l'évolution de la porosité à la dé-densification sur de la cérine.

Toutes les connaissances pratiques et théoriques acquises en inactif seront ensuite transposées sur du MOX. La cartographie de l'argon et du carbone par analyse microsonde ainsi que la nucléarisation du dispositif d'analyse des gaz occlus permettront l'approfondissement des connaissances sur les mécanismes à l'origine de ce phénomène.

IV. Bibliographie

[BER05] D. Bernache-Assolant, J-P. Bonnet, Tech. Ing., af6620 (2005).
[BER13] S. Berzati, Thèse Université de Bordeaux (2013).
[VAU15] S. Vaudez, J. Lechelle, S. Berzati, JM. Heintz J. Nuc. Mat., 460 (2015) 221–225.

Document propriété du CEA – Reproduction et diffusion externes au CEA soumises à l'autorisation de l'émetteur