

Bilan des activités LCSM/SPCTS pour l'année 2006. Demande de soutien pour l'année 2007

1/ Titre

**Prévision de la compatibilité chimique entre composé fissile et matériau inerte
pour les futurs réacteurs à haute température à l'aide d'une approche
thermodynamique**

2/ Laboratoires partenaires

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral - UMR CNRS 7555 - Faculté Sciences et Techniques - Bd
des Aiguillettes - BP 239 - 54506 VANDOEUVRE-LES-NANCY

Contacts :

Jean Claude GACHON, Professeur, e-mail : jean-claude.gachon@lcsm.uhp-nancy.fr

Tél. . 03 83 68 46 49 Fax : 03 83 91 25 79

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface – UMR CNRS 6638 –
Faculté des Sciences et Techniques – 123, Avenue Albert-Thomas – 87060 LIMOGES

Contact :

Alexandre MAITRE, Maître de Conférences, E-mail : alexandre.maitre@unilim.fr

Tel. : 05 55 45 74 63 - Fax : 05 55 45 75 86

3/ Synthèse de travaux réalisés au cours de la période 2006

Cette étude porte sur l'étude des diagrammes de phases U-Zr-C-O et U-Ti-C-O afin de prévoir la nature des phases susceptibles d'apparaître entre le combustible nucléaire (UO₂, PuO₂, UC ou UN) et les matériaux de gainage potentiels (ZrC, TiC) pour les réacteurs nucléaires de génération IV.

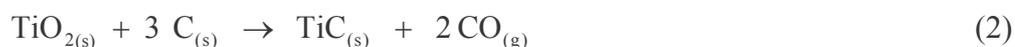
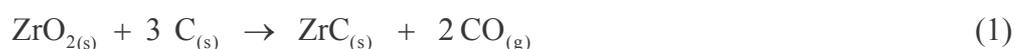
Dans un premier temps, il est apparu nécessaire d'entreprendre une caractérisation des bordures ternaires et, plus spécifiquement, des diagrammes de phases Ti-O-C et Zr-O-C qui comportent un certain nombre de zones d'ombre. Préalablement à la détermination des domaines d'équilibre dans les systèmes Ti-O-C ou Zr-O-C, l'objectif de cette activité a été de définir les conditions de mesures des propriétés thermodynamiques (enthalpie de réaction, capacité

calorifique) des phases de type carbure de titane ou de zirconium. Ces données sont en effet primordiales pour réaliser des calculs prédictifs de diagrammes de phases à partir de banques de données fiables.

3.1. Mesures d'enthalpie de réaction

3.1.1. Synthèse de la poudre de zircone

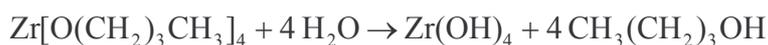
Le procédé de synthèse de ces poudres de carbure repose sur la réduction carbothermique. Il s'agit d'une voie simple, très utilisée industriellement, qui s'appuie sur la réduction carburante du dioxyde de titane ou de la zircone selon les réactions globales :



Par la même voie, il est possible de réaliser la synthèse d'oxycarbures $\text{Zr}_x\text{O}_y\text{C}_z$ et $\text{Ti}_x\text{O}_y\text{C}_z$ de stoechiométrie contrôlée.

Les poudres d'oxydes ont été élaborées au sein du laboratoire SPCTS par voie sol-gel. Cette démarche s'inscrit dans une volonté de contrôler la pureté, la distribution granulométrique et, par conséquent, la réactivité des poudres de TiO_2 et de ZrO_2 . Le protocole opératoire s'appuie sur les grandes étapes suivantes :

- l'hydrolyse du précurseur de type alcoolate (butylate de zirconium- $\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$) :



Cette étape consiste à hydrolyser le butylate de manière à obtenir l'hydroxyde et l'alcool isopropylique. Le processus d'hydrolyse-condensation se fait à reflux à 80°C environ pendant 1 heure dans de l'alcool isopropylique ;

- l'évaporation préférentielle de l'alcool isopropylique dans un évaporateur rotatif ;
- le traitement thermique de l'hydroxyde de zirconium qui comprend 2 étapes : son étuvage pour l'élimination du solvant puis sa calcination jusqu'à 900°C afin de favoriser la formation de zircone cristallisée.

La poudre de zircone synthétisée selon cette voie a été caractérisée par microscopie électronique à balayage et par diffraction des rayons X (voir Fig. 1 et Fig. 2). Les observations MEB (voir Fig. 1) révèlent la présence de fines particules agglomérées dont la taille moyenne demeure inférieure à 100 nm.

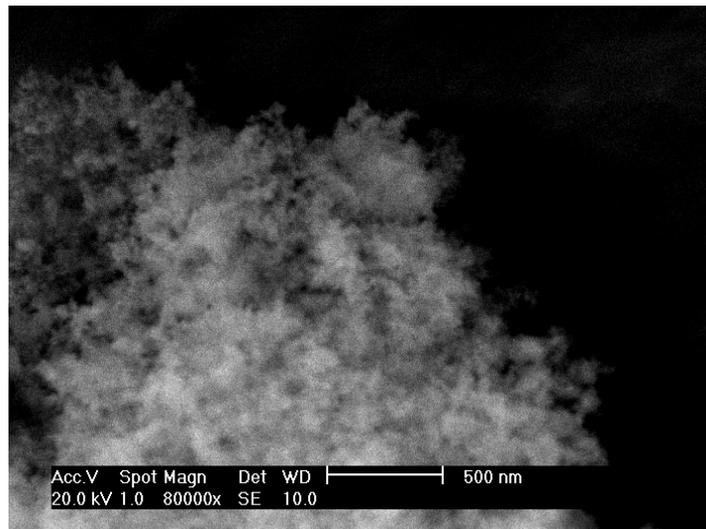


Figure 1 : observation MEB de la poudre synthétisée par voie sol-gel.

L'indexation du cliché de diffraction des rayons X de la poudre obtenue après calcination (voir Fig. 2) met en évidence la présence des deux variétés allotropiques monoclinique (fiche JCPDS n°037-1484) et tétragonale (fiche JCPDS n°050-1089). De plus, la présence de pics de diffraction assez larges confirme la finesse des particules.

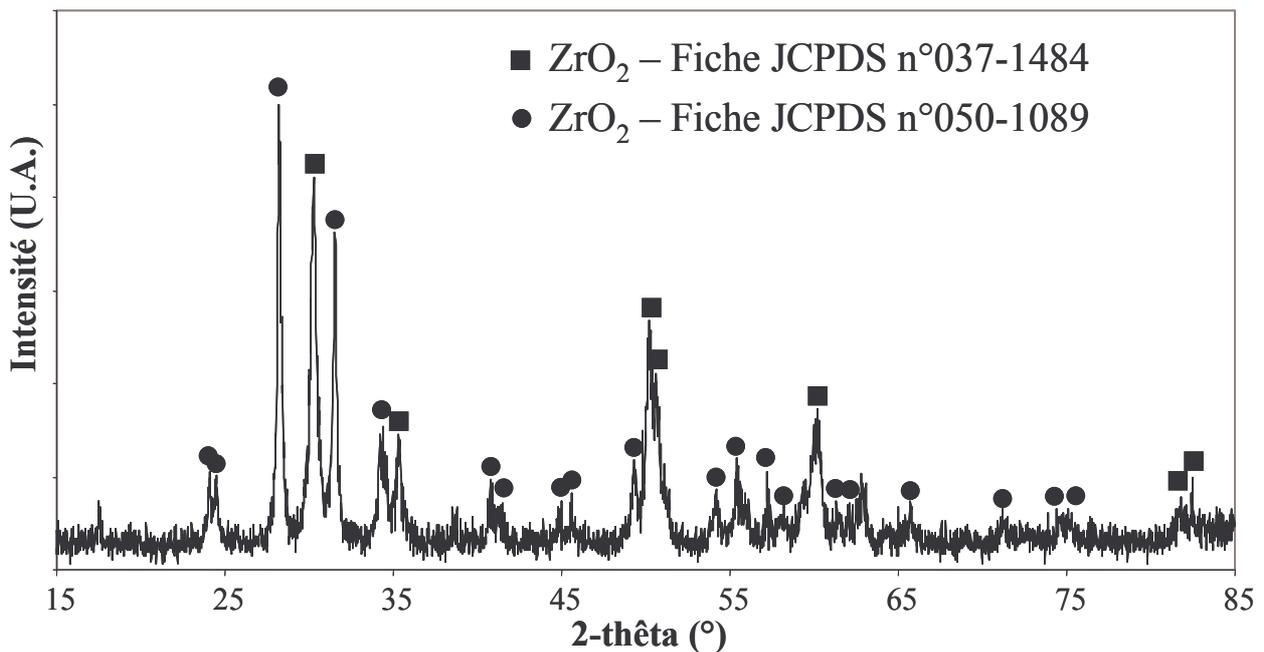


Figure 2 : diffractogramme de la poudre de zircon obtenue par voie sol-gel.

3.1.2. Essais de mesure de l'enthalpie de formation des carbures et des oxycarbures

Les expériences menées au LCSM pour la détermination, par réaction directe entre poudres de métal et de carbone, des enthalpies de formation des carbures de titane $Ti_{1-x}C_x$ et $Zr_{1-x}C_x$ en

fonction de la stœchiométrie ont montré que l'enthalpie de formation n'était pas extrême pour $x = 0,5$. En fait, les carbures saturés sont encore déficitaires en carbone vis à vis de $x = 0,5$.

Dans le cas de TiC_{1-x} l'enthalpie est extrême pour x voisin de 0,44 et vaut environ $- 80$ kJ/mole d'atomes à une température de 1673K. Pour ZrC , les résultats obtenus suggèrent que l'extremum est proche de $x = 0,5$, mais par défaut, x serait de l'ordre de 0.498. L'enthalpie est alors d'environ $- 100$ kJ/mole d'atomes à 1780 K.

L'utilisation du calorimètre classique « Gachon » pour ces mesures est rendue difficile par l'atmosphère réductrice qui règne autour du capteur en platine - platine rhodié du fait du carbone des échantillons. Les fils de platine ont alors une durée de vie très limitée et les tentatives de mesure sur les oxycarbures n'ont pas pu être menées avec le calorimètre classique. Un nouvel équipement a été développé afin de permettre aux fils d'être totalement isolés de l'atmosphère qui, malgré la présence d'argon à la pression atmosphérique, reste très dangereuse pour le platine. Les premiers essais du nouvel appareil (voir schéma Fig. 3) ont montré qu'il est possible de pratiquer effectivement des mesures à des températures supérieures à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec des atmosphères réductrices sans que les fils soient agressés. Il reste à maîtriser les paramètres de la réaction afin de pouvoir prendre en compte l'évolution de stœchiométrie qui se produit du fait du départ de CO des échantillons.

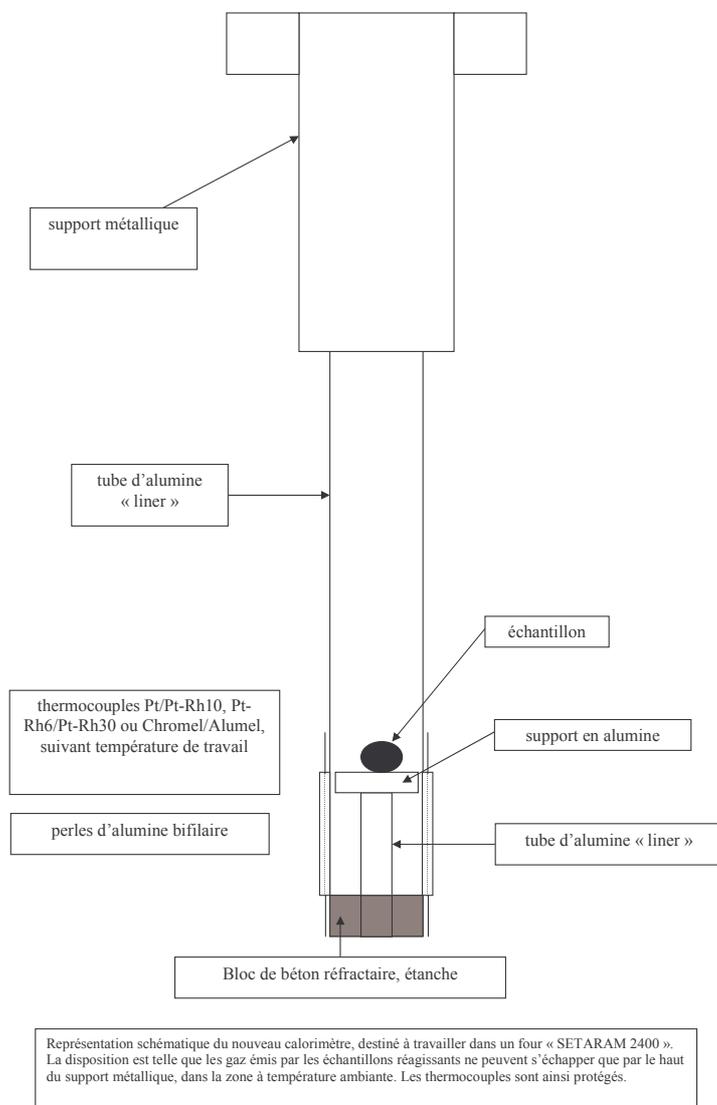


Figure 3 : représentation schématique du nouveau calorimètre « haute température ».

3.2. Mesures de capacité calorifique

3.2.1. Elaboration de frittés à base de carbure de zirconium

La précision des mesures de capacité calorifique suppose la mise en œuvre d'une quantité minimale ou critique de produit de façon à ce que l'échange calorifique soit maximum. De plus,

l'échantillon doit se présenter sous forme d'un « compact » cylindrique dont les dimensions sont parfaitement ajustées à celle du compartiment « échantillon » du calorimètre dans le but de maximiser la mesure des flux de chaleur (calorifiques). En conséquence, la première étape de cette étude a été consacrée à l'élaboration d'échantillon massif.

Les premiers essais de synthèse ont été réalisés sur des échantillons de carbure de zirconium frittés. Ces échantillons ont été obtenus par le procédé de frittage SPS (Spark Plasma Sintering). Ces tests ont été menés sur la plateforme PNF² du laboratoire CIRIMAT de l'Université Paul Sabatier de Toulouse. La poudre commerciale de carbure de zirconium (CERAC) a été traitée suivant un cycle thermique composé d'une montée en température avec une vitesse de 100°C.min⁻¹ puis d'un maintien à 1950°C pendant 5 ou 10 minutes. Une pression uniaxiale de 100 MPa a été appliquée pendant la durée du maintien isotherme. Après traitement thermique l'échantillon présente un taux de densification de l'ordre de 97%.

L'affinement du paramètre de maille de la phase ZrC a été mené à l'aide du logiciel CELREF (version 3) après simulation du profil des raies de diffraction des rayons X de la figure 4 (logiciel TOPAS – version P2-1). De plus, il est à noter que les principales raies de diffraction s'indexent avec la fiche JCPDS n°035-0784 du carbure de zirconium à l'exception d'une seule raie caractéristique du carbone sous sa variété cristalline graphite (voir encadré de la figure 4). La valeur du paramètre de maille est égale à $0,4699 \pm 0,0001$ nm ce qui peut être associé en prenant référence sur les travaux de Storms [1] (voir Fig. 5) à une stoechiométrie du carbure du type $ZrC_{0,94}$.

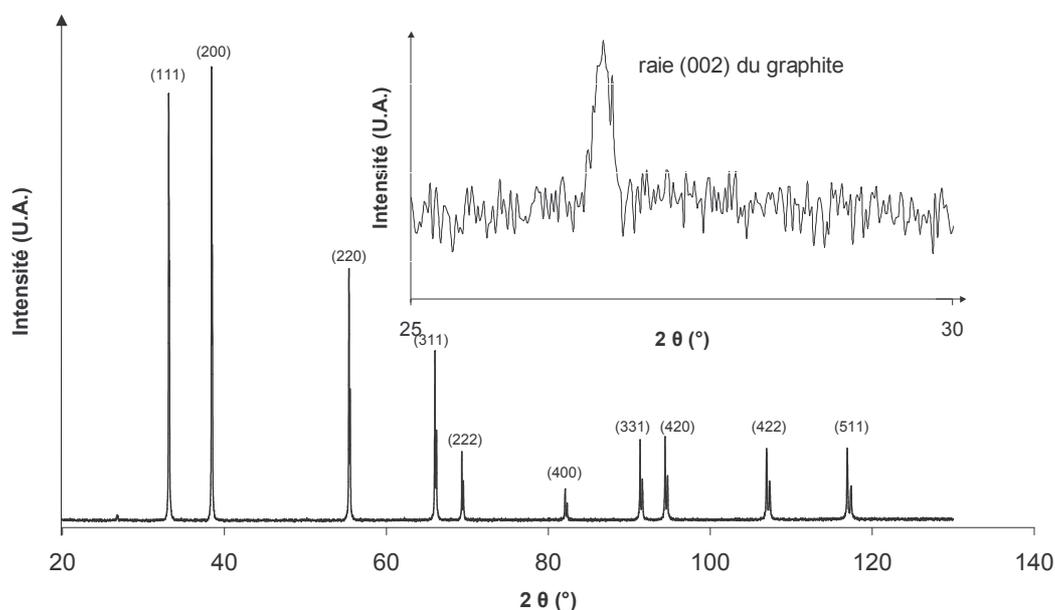


Figure 4 : cliché de diffraction des rayons X mettant en évidence la présence majoritaire du carbure de zirconium et celle minoritaire du graphite.

Des observations microstructurales des échantillons de $ZrC_{0,94}$ frittés ont permis de mettre en évidence la présence d'une taille moyenne de cristaux comprise entre 4 et 8 μm . Ces cristaux

présentent de nombreuses inclusions intragranulaires et intergranulaires comme le montre les micrographies MET de la figure 5. L'indexation des clichés de diffraction électronique (Fig. 6) révèle la présence de carbone sous la forme de graphite confirmant les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X (Fig. 4).

Ce processus de graphitisation s'effectue pendant le cycle thermique de frittage et affecte les nodules de carbone turbostratique présents dans la poudre de ZrC initiale. En résumé, l'échantillon fourni au laboratoire LCSM pour les premières mesures de Cp est caractérisé par une stoechiométrie de type $ZrC_{0,94}$ et par la présence de carbone libre sous la forme graphitique.

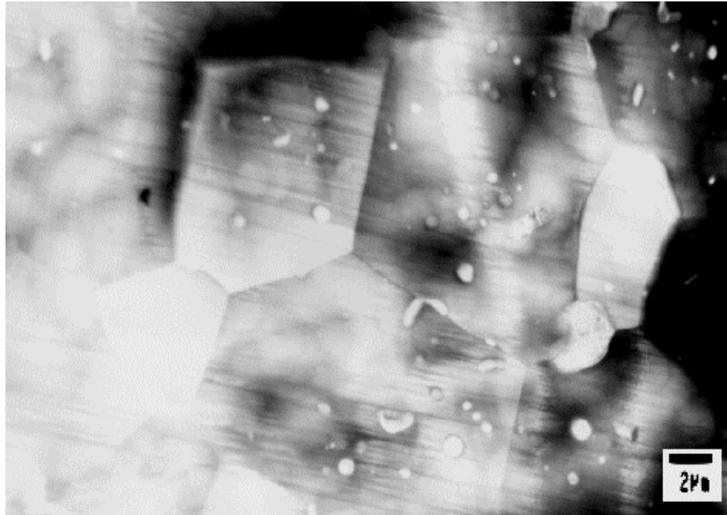


Figure 5 : cliché MET en champ clair de la microstructure de $ZrC_{0,94}$ fritté à 1950°C sous 100 MPa, présentant des inclusions circulaires et d'autres allongées, en position intra ou intergranulaire.

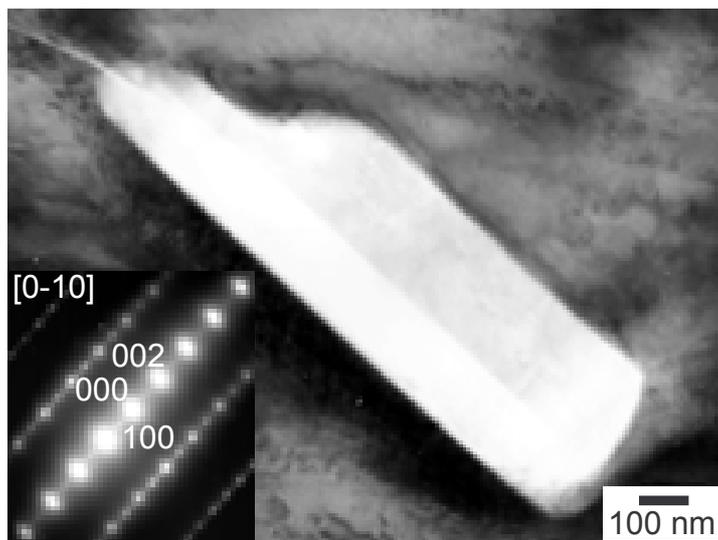


Figure 6 : Image MET en champ clair et cliché SAED d'une inclusion de carbone graphite en position intergranulaire.

Il est prévu à terme d'élaborer plusieurs lots de poudres de carbure et d'oxycarbures de zirconium de granulométrie et de pureté contrôlées notamment en utilisant le procédé de carboréduction et, par

voie de conséquence, la poudre de zirconium élaborée suivant le cycle de synthèse défini au paragraphe 3.1.1.

3.2.2. Essais de mesures de Cp

Les mesures de Cp n'ont pas été réalisées à ce jour dans la mesure où la mise au point de la cellule calorimétrique fonctionnant en atmosphère réductrice a pris plus de temps que prévu (sa description est donnée au chapitre 3.1.2 de ce document). Dans le courant des mois à venir, J.C. Gachon conduira les mesures envisagées et tentera de produire les premières valeurs de Cp.

5/ Références

[1] E.K. STORMS, *The refractory carbides*, New York and London, Academic Press, 1967.

6/ Objectifs pour l'année 2007

L'étude thermodynamique expérimentale des sous-systèmes (Ti, Zr)-C-O se poursuivra au cours de l'année 2007. Elle portera plus précisément sur :

- 1) la définition d'un protocole de synthèse d'une poudre de dioxyde de titane par voie sol-gel ;
- 2) la synthèse contrôlée des phases ZrO_xC_y et TiO_xC_y par voie de carboréduction en utilisant les poudres nanométriques élaborées par voie de chimie douce ;
- 3) une détermination plus systématique des caractéristiques thermodynamiques (enthalpie de formation, Cp) des phases oxycarbures de titane et de zirconium ;
- 4) l'établissement expérimental de la section isotherme à 1500°C du système Zr-O-C et à 1400°C du système Ti-O-C ;

7/ Répartition des activités entre les laboratoires LCSM et SPCTS

- 1) Elaboration des différentes nuances de composition issues des systèmes Titane-Oxygène-Carbone et Zirconium-Oxygène-Carbone sous atmosphère contrôlée entre 1200 et 1500°C ; synthèse de certaines phases oxycarbures par voie de réduction carbothermique (mélanges d'oxydes métalliques (ZrO_2 , TiO_2)) (Laboratoire SPCTS).
- 2) Identification des phases cristallines par diffraction des rayons X et caractérisation morphologique des produits de réaction par Microscopie Electronique à Balayage (à effet de champ) (Laboratoire SPCTS) ; analyse chimique élémentaire des phases formées par microsonde électronique (Laboratoire LCSM).

- 3) Tentatives de détermination des caractéristiques thermodynamiques (enthalpie de formation, chaleur spécifique) des phases carbures et oxycarbures de titane ou de zirconium par calorimétrie différentielle (Laboratoire LCSM).

8/ Soutien financier demandé pour l'année 2007

Dépenses prévues du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral – Université Henri Poincaré de Nancy I et du Laboratoire SPCTS de l'Université de Limoges.

Désignation	Affectation et montant en euros (HT)	
	LCSM	SPCTS
1/ Recherche bibliographique		100
2/ Matières consommables (produits chimiques, creusets en carbone vitreux, fluides,...)	1000	2500
3/ Caractérisations physico-chimiques (analyses microsondes, observations MEB-FEG, Diffraction des rayons X,...)	1700	3000
4/ fils de platine rhodié pour la réalisation de pile calorimétriques haute température		
5/ Frais de mission		500
6/ Frais de gestion (10% de la somme totale)	300	610
TOTAL pour l'année 2006	3000	6710
Montant total en euros (HT)	9710	