# PREMIER MINISTRE COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

CEA - R - 3536

6.1

1968

Ha

# CONTRIBUTION A L'ETUDE DU SYSTEME (U,Pu)C,N

par

Robert LORENZELLI

DIRECTION DES MATERIAUX

ET COMBUSTIBLES NUCLEAIRES

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses

Rapport CEA-R-3536

SERVICE CENTRAL DE DOCUMENTATION DU C.E.A

C.E.N - SACLAY B.P. n°2, 91 - GIF-sur-YVETTE - France

#### CEA-R-3536 - LORENZELLI Robert

#### CONTRIBUTION A L'ETUDE DU SYSTEME (U, Pu)C, N

Sommaire. - On décrit les réactions avec l'azote de UC,  $PuC_{1}(U, Pu)C_{1}UC_{2}$  et  $U(C_{1-x}O_{x})$ , par action directe de l'azote à température modérée (de l'ambiante à 450 °C).

On a étudié l'influence de la contamination par l'azote des poudres de carbures nécessaires au frittage sur la nature des produits frittés ; on a montré que les carbures frittés obtenus sont hyperstoechiométriques.

On a étudié parallèlement les réactions du carbone avec UN, PuN et (U,Pu)N. Sous vide le carbone réagit sur les nitrures dès 1100 °C : le carbone se substitue à l'azote ; l'azote libéré est éliminé et le produit final est un carbonitrure. La réaction s'écrit :

 $MN + x C \rightarrow MN_{1-x}C_x + \frac{x}{2}N_2^{-7}$ ./.

CEA-R-3536 - LORENZELLI Robert

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE (U, Pu)C, N SYSTEM

Summary. - The reactions of UC, PuC, (U,Pu)C, UC2 and  $U(C_{1}, O_{r})$  with nitrogen at moderate temperatures (room temperature to 400 °C) are described.

The influence of the uptake of nitrogen by the powders necessary to sinter the carbides upon the nature of the final product has been investigated ; it has been shown that the sintered carbides are hyperstoichiometric.

The reactions of carbon with UN, PuN and (U, Pu)N has also been studied. Under vacuum, carbon reacts on the nitrides at temperatures as low as 1100 °C ; nitrogen is replaced by carbon and the final product is a carbonitride. The reaction is :

 $MN + x C \rightarrow MN_{1-x}C_x + \frac{x}{2}N_2^{7}$ ./.

La réaction est limitée et les carbonitrures obtenus ont une composition limite fixe en présence des carbures supérieurs  $M_2C_3$  et  $MC_2$ ; il est donc impossible d'obtenir MC pur par cette réaction.

Les diagrammes d'équilibre U-C-N, Pu-C-N et (U,Pu) C-N, ont été tracés. Ils mettent bien en évidence qu'il est possible d'obtenir des carbonitrures monophasés dans un large intervalle de composition.

1968

88 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

The reaction is limited and the carbonitrides have a fixed composition in presence of  $M_2C_3$  or  $MC_2$ ; hence it is impossible to produce pure MC using the reaction.

The ternary diagramm U-C-N, Pu-C-N and (U,Pu)C-N have been drawn. They show clearly that it is possible to obtain single phase carbonitrides in a wide domain of compositions.

1968

88 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

A partir de 1968, les rapports CEA sont classés selon les catégories qui figurent dans le plan de classification ci-dessous et peuvent être obtenus soit en collections complètes, soit en collections partielles d'après ces catégories.

Ceux de nos correspondants qui reçoivent systématiquement nos rapports à titre d'échange, et qui sont intéressés par cette diffusion sélective, sont priés de se reporter à la lettre circulaire CENS/DOC/67/4690 du 20 décembre 1967 que nous leur avons adressée, et qui précise les conditions de diffusion.

A cette occasion nous rappelons que les rapports CEA sont également vendus au numéro par la Direction de la Documentation Française, 31, quai Voltaire, Paris 7°.

## PLAN DE CLASSIFICATION

8.

#### APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES 1. ISOTOPES ET DES RAYONNEMENTS

#### 2. BIOLOGIE ET MEDECINE

- **2.** 1 Biologie générale
- **2.** 2 Indicateurs nucléaires en biologie
- 2. 3 Médecine du travail
- **2. 4** Radiobiologie et Radioagronomie
- 2. 5 Utilisation des techniques nucléaires en médecine

#### CHIMIE 3.

- Chimie générale 3. 1
- 3, 2 Chimie analytique
- 3. 3 Procédés de séparation
- **3. 4** Radiochimie

#### ETUDES DU DOMAINE DE L'ESPACE 4.

5. GEOPHYSIQUE, GEOLOGIE, MINERALOGIE ET METEOROLOGIE

#### METAUX, CERAMIQUES 6. ET AUTRES MATERIAUX

- 6. 1 Fabrication, propriétés et structure des matériaux
- 6. 2 Effets des rayonnements sur les matériaux
- 6. 3 Corrosion

#### 7. NEUTRONIQUE, PHYSIQUE ET TECHNOLOGIE DES REACTEURS

- 7.1 Neutronique et physique des réacteurs
- **7.** 2 Refroidissement, protection, contrôle et sécurité
- 7. 3 Matériaux de structure et éléments clossiques des réacteurs

#### PHYSIQUE

- **8.** 1 Accélérateurs
- 8. 2 Electricité, électronique, détection des rayonnements
- 8.3 Physique des plasmas
- 8. 4 Physique des états condensés de la matière
- 8.5 Physique corpusculaire à haute énergie
- 8. 6 Physique nucléaire
- 8.7 Electronique quantique, lasers
- PHYSIQUE THEORIQUE 9. ET MATHEMATIQUES

#### PROTECTION ET CONTROLE DES 10. RAYONNEMENTS, TRAITEMENT DES EFFLUENTS

- 10. 1 Protection sanitaire
- 10, 2 Contrôle des rayonnements
- 10. 3 Traitement des effluents

#### 11. SEPARATION DES ISOTOPES

#### 12. TECHNIQUES

- 12, 1 Mécanique des fluides Techniques du vide
- **12.** 2 Techniques des températures extrêmes
- 12. 3 Mécanique et outillage

#### UTILISATION ET DEVELOPPEMENT 13. DE L'ENERGIE ATOMIQUE

- 13. 1 Centres d'études nucléaires, laboratoires et usines
- **13.** 2 Etudes économiques, programmes
- 13. 3 Divers (documentation, administration, législation, etc...)

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du nº 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VII<sup>e</sup>.

The C.E.A. reports starting with nº 2 200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VIIe.

Centre d'Etudes de Fontenay-aux-Roses Direction des Matériaux et Combustibles Nucléaires Services des Eléments Combustibles au Plutonium et d'Etudes Radio-Métallurgiques

#### - Rapport CEA-R 3536 -

## CONTRIBUTION A L'ETUDE DU SYSTEME (U, Pu)C, N

par

. •

#### Robert LORENZELLI

- Mai 1968 -

#### PLAN

- I INTRODUCTION
- II MOYENS EXPERIMENTAUX
- III ETUDE DES REACTIONS AVEC L'AZOTE de UC, PuC, et (UPu)C, UC<sub>2</sub> et U(C<sub>1-x</sub> O<sub>x</sub>)

III.1 Réactions avec UC et PuC

- III.11 Rappel des réactions de nitruration de UC et PuC
- III.12 Rôle de la contamination en azote sur les produits frittés
- III.14 Réactions UN1.60 + 1C
- III.15 Formation de UC<sub>2</sub> à température moyenne
- III.2 Réactions avec (UPu)C III.21 Nitruration de (U,Pu)C III.22 Réactions (UPu)<sub>2</sub>N<sub>3</sub> +2C
- III.3 Nitruration de UC<sub>2</sub>
- III.4 Nitruration des oxycarbures
- IV ETUDE DES REACTIONS DU CARBONE AVEC LES NITRURES D'URANIUM ET DE PLUTONIUM ET LEURS SOLUTIONS SOLIDES
  - IV.1 Réactions du carbone avec UN
    - IV.11 Etude de la réaction UN + xC
    - IV.12 Paramètre des carbonitrures obtenus par la réaction UN + xC
    - IV.13 Stabilité de le phase UC<sub>2</sub>
    - IV.14 Préparation de la phase UC<sub>2</sub>

- IV.2 Réactions du carbone avec PuN
  - IV.21 Elaboration de PuN
  - IV.22 Réactions PuN + xC
  - IV.23 Paramètre des carbonitrures obtenus par la réaction PuN + xC
- IV.3 Réactions du carbone avec (U Pu)N
  - IV.31 Réactions (UPu)N + xC
  - IV.32 Paramètre des carbonitrures obtenus par la réaction (UPu)N + xC
- V ETUDE DES DIAGRAMMES TERNAIRES U-C-N, Pu-C-N, et (UPu) C,N
  - V.1 Diagramme ternaire U-C-N
  - V.2 Diagramme ternaire Pu-C-N
  - V.3 Diagramme ternaire (UPu) C,N
- VI CONCLUSION : Application à la fabrication des combustibles frittés type carbures.

L'étude des réactions des carbures d'uranium et de plutonium avec l'azote, jointe à celle des rés tions des nitrures avec le carbone, a conduit à l'étude générale du diagramme ternaire M-C-N, où M désigne indifféremment U, Pu, ou le mixte (UPu). La connaissance de ces diagrammes contribuera au choix d'un combustible pour réacteur rapide, du type carbure de formule générale M ( $C_x N_y O_z$ ), de structure cubique à faces centrées. On sait en effet que les monocarbures présentent un intervelle de composition extrêmement étroit, pour ne pas dire inexistant, de sorte qu'il est difficile de les obtenir monophasés, c'està-dire exempts de carbures supérieurs ou de métal.

Il est à prévoir que la substitution d'une quantité suffisante d'azote au carbone rendra impossible la formation de carbures supérieurs dans les carbonitrures surstoechiométriques<sup>1)</sup>. On peut donc ainsi espérer fabriquer d'une manière industrielle des carbonitrures strictement monophasés.

 "Par commodité nous utiliserons dans la suite du texte cette terminologie très fréquemment répandue dans la littérature anglo-saxonne qui désigne par sous-stoechiométrique le carbure ou carbonitrure en présence de métal, et par surstoechiométrique le carbure ou carbonitrure en présence de carbures supérieurs."

#### I - INTRODUCTION

#### II - MOYENS EXPERIMENTAUX

Les carbures, nitrures, carbonitrures ont été préparés par frittage; leurs fabrications ont déjà fait l'objet de publications /1, 2, 37.

Tous les traitements thermiques ont été effectués à 1400°C et 1600°C. sous un vide de 5.10<sup>-6</sup> mm de Hg, sur des pastilles compactées sous 5 T/cm<sup>2</sup>.

Toutes les manipulations ont été effectuées en boîtes à gants sous arcon purifié spécialement vis à vis de l'oxygène et de la vapeur d'eau. La pollution moyenne de l'argon au cours de ces manipulations étant la suivante :

> 0, compris entre 5 et 20 vpm H<sub>2</sub>O compris entre 30 et 50 vpm No compris entre 5000 et 50.000 vpm

Certaines réactions ont été effectuées sous pression d'azote de quelques atmosphères, à l'aide d'un appareillage déjà décrit  $\sqrt{4}$ .

#### II.1 - Analyse des carbures, nitrures, carbonitrures

#### - CARBONE :

Le carbone est dosé par combustion sous oxygène pur en circuit fermé, le CO<sub>2</sub> formé est dosé volumétriquement après piégeage et transfert dans une enceinte de volume connu, l'erreur possible Δ P où P représente le pourcantage pondéral en carbone est inférieure à 0.02.

- OXYGENE :

L'oxygène est dosé par fusion réductrice<sup>2)</sup>sous gaz inerte (hélium), la précision est estimée à <u>+</u> 100 ppm pour des valeurs moyennes de 1000 ppm.

#### - AZOTE :

L'azote est dosé soit par la méthode de Kjeldahl, soit par la méthode de la fusion réductrice sous gaz inerte. Les deux méthodes ont été utilisées indifféremment / 57.

#### II.2 - Analyse des phases

L'analyse élémentaire, quoiqu'indispensable, ne permet pas une description complète des échantillons et il est nécessairs de pouvoir évaluer les diverses phases présentes, soit par micrographie  $\sqrt{67}$ , soit par analyse aux Rayons X. M<sub>2</sub>C<sub>3</sub> est dosé par Rayons X <u>4</u>7. Il n'existe pas de méthode de dosage de la phase UC<sub>2</sub> et celle-ci est estimée par micrographie.

## II.3 - <u>Rappels</u> cristallographiques

maille.

#### II.31 - Carbures.

2) stype de l'appareil : Nitrox 6 Oxygen Analyzer. (Laboratory Equipment Corporation) "

- 3 -

On donne une liste des phases dont on parlera dans la suite du texte, avec leur structure cristalline et les paramètres de la

. Carbures d'uranium .

- Monocarbure UC : structure cubique à faces centrées, type ClNa,  $a = 4,9608 \pm 0,0005$  Å

- Sesquicarbure U2C3: structure cubique centrée,  $a = 8,088 \pm 0,001$  Å
- Dicarbure UC2; UC2 possède deux variétés cristallographiques : une variété tétragonale du type CaC<sub>2</sub> : a = 3,524 Å et c = 5,999 Å, et une variété de haute température (au dessus de 1830°C), cubique à faces centrées, type CaF2 de paramètre a = 5,475 Å à 1900°C (Wilson 1960)

. Carbures de plutonium .

- Monocarbure PuC : structure cubique à faces centrées, type ClNa, isomorphe de UC. Paramètre :  $PuC_{1-x} + Pu$ , a = 4,9682  $\pm$  0,0003 Å; PuC<sub>1-x</sub> + Pu<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, a = 4,9777  $\pm$  0,0003 Å
- Sesquicarbure Pu<sub>2</sub>C<sub>3</sub> : structure cubique centrée, isomorphe de  $U_2C_3$ , paramètre a = 8,129 ± 0,001 Å
- Dicarbure PuC<sub>2</sub> : structure tétragonale type CaC<sub>2</sub>, paramètres a = 3,63 et c = 6,094. (Chackraburtty et Jayadevon : 1965)

. Carbures mixtes uranium-plutonium .

Ce sont les carbures formés par substitution des éléments U et Pu. On les désigne sous la forme MC, M<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, MC<sub>2</sub>.

#### <u>Nitrures.</u>

. Nitrures d'uranium .

- Mononitrure UN : structure cubiqua à faces centrées, du type C1Na = 4.8902 + 0.0004 Å
- Sesquinitrure U<sub>2</sub>N<sub>3</sub>; le sesquinitrure est cubique centré, type M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; on considère généralement que U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> ast une surstructure de UN2. U2N3 peut admettre de l'azote en insertion dans le réseau cristallin : sa formule devient alors UN<sub>x</sub>,

avec x compris entre 1,50 et 1,78 / 37. Le spectre de rayons X de la phase UN<sub>x</sub> est identique à celui de  $U_2N_3$  quant aux raies principales, mais il y a disparition progressive des raies de surstructure.

type CaF<sub>2</sub>.

. Nitrures mixtes uranium-plutonium.

 $MN_{P}M_{2}N_{3}$ 

#### <u>Carbonitruree</u>

On appelle carbonitrures les composés obtenus par substitution partielle des atomes de carbone par des atomes d'azote. On les désigne par la formule générale M (C,N). Ils gardent la structure cubique à faces centrées, type ClNa, et constituent ce que nous appelons dans le texte des composés "du type carbure".

Dans le texte on appelle phase type UNy la phase dont le spectre de rayons X répond aux caractéristiques nommées ci-dessus. Le paramètre de la maille de UN<sub>X</sub> varie avec X  $\sqrt{3}$ , 47: a = 10,678 ± 0,002 Å (UN<sub>1,50</sub>) et a = 10,600 ± 0,002 Å (UN<sub>1,75</sub>). - Dinitrure UN2 : le dinitrure, dont l'existence est encore très controversée, aurait une structure cubique à faces centrées

Ce sont les nitrures formés par substitution réciproque des éléments U et Pu. On les désigne dans le texte par la formule III - ETUDE DES REACTIONS AVEC L'AZOTE DES CARBURES D'URANIUM ET DE PLUTONIUM ET DE LEURS SOLUTIONS SOLIDES

#### III.1 - Réactions de l'azote avec UC et PuC

III.1.1 - Rappel\_des\_réactions\_de nitruration de\_UC et\_de PuC.

Cas réactions ayant déjà fait l'objet d'un rapport 247 nous n'en rappellerons que les récultats essentiels.

On a montré que l'azote ne constitue pas une atmosphère inerte pour la production des poudres de carbures d'uranium ou de plutonium, nécessaires au frittage. En effet il réagit d'une manière très sensible sur le carbure au cours du broyage. La réaction n'est pas limitée et se poursuit tant que la surface de contact est renouvelée : la quantité d'azote fixée est directement fonction du temps de broyage (figure 1).

Il ne semble pas que les carbures pulvérulents réagissent par simple exposition à l'azote : le broyage s'avère nécessaire pour qu'il y ait réaction.

La quantité d'azote fixée à froid, déterminée selon la méthode de Kjeldahl. subsiste en totalité après frittage dans la phase carbonitrure et l'excès de carbone correspondant se retrouve sous forme de cerbure supérieur.

Si l'action de l'azote a lieu à température modérée, de l'ordre de 400°C, le carbure d'uranium pulvérulent ou peu densifié (porosité > 20 %) est rapidement et totalement traneformé en nitrure (figure 2). La réaction est

plus lente avec UC bien densifié. PuC, même pulvérulent, se nitrure difficilement.

Quelles que soient les conditions expérimentales les réactions s'écrivent comme suit :

> 1) 2)

frittés

L'analyse montre que la totalité de l'azote fixé par la poudre au cours du broyage subsists après frittage  $\boxed{47}$ 

Tableau I - Comparaison des teneurs en azota de poudre de carbure et du fritté correspondant.

N° du Lot	Teneur en azot de la poudre apr	e en ppm ès broyage	Teneur en azote correspond	du fritté ant en ppm
14	broyage nº 1	1290 1300	frittaga nº 1	1190 1330
11	broyage nº 1	1030 910	frittage nº 1	1050 1060
11	broyage nº 5	(2970) 2950	frittage nº 5	( 316D ) 3140
Ħ	broyage nº 6	( 3960 ) 4220	frittage nº 6	(4180) 4020
n	broyage nº 7	( 5010 ) 5100	frittage nº 7	(5040) 4980

 $Pu C + D_{9} 5 N_{2} \longrightarrow Pu N + C$ 

III.1.2 - R610 de la contamination en azote sur les produits

Lorsqu'on fait réagir à température ambiante l'azote sur UC, celui-ci est fixé sur le carbure sous forme de UN1.60, selon la réaction (1).

Au cours du chauffage sous vide à 1400°C des poudres partiellement nitrurées à froid, c'est-à-dire constituées des phases UC + UN<sub>1.60</sub> + C, on peut imaginer la succession des réactions suivantes :

- dissociation de UN<sub>1.60</sub> dès 800°C selon  $UN_{1.60}$   $\longrightarrow$   $UN + 0.3 N_{2}$
- dissolution de UN dans UC en excès et formation de la solution solide U(C.N).
- réaction du carbone libre sur U(C,N) et formation de U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> ou UC<sub>2</sub> selon la teneur en azote.
- Si on fait la somme de ces réactions, on peut écrire

 $UN_{1.60}$  + excès de UC + C  $\rightarrow$   $U(C,N) + U_2C_3 + N_2$ 

L'azote se comporte comme le carbone dans le système U-C, tant que sa teneur n'est pas trop élevée : les carbures frittés obtenus à partir de poudres contaminées doivent être largement surstoechiométriques suivant la réaction schématique.

3) UC + N  $\rightarrow$  U (C,N) + U<sub>2</sub>C<sub>3</sub>

L'addition d'azote à UC pur a donc pour effet immédiat l'apparition de carbure supérieur et la formation d'un carbonitrure.

La quantité d'U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> peut être calculée en remplaçant N par son équivalent carbone, et en admettant que les proportions des phases respectives sont les mêmes que dans le système U-C.

rect des phases UC et UN  $\sqrt{27}$ .

la composition U C1.00.

III.1.3 - Réactions UC + x N.

zones de réactions

soit teneur en azote  $\sqrt{N}_2 \overline{7} \leqslant$  5390 ppm. a) ×≤ 0,09

La quantité de U2C3 croît en même temps que le paramètre de U(C,N) diminue, ainsi que l'indique le tableau II. Tout l'azote fixé initialement se retrouve donc dans le produit final dont le spectre de Rayons X a l'aspect caractéristique de la figure (4).

- 8 -

On constate sur la courbe de la figure (3) qu'il y a un bon accord entre les teneurs en  $U_2C_3$  ainsi calculées et celles qui sont effectivement mesurées par Rayons X.

D'autre part, l'introduction de quantités croissantes d'azote dans le réseau de UC conduit à la formation de carbonitrures dont le paramètre réticulaire doit varier conformément à la courbe de paramètres déterminée pour le système UC-UN : il v a un bon accord entre les paramètres calculés d'après la teneur totale en azote et ceux déterminés par ANSELIN, par mélange di-

Les résultats précédents qua nous venons de rappeler ont conduit à l'étude plus générale du diagramme ternaire U-C-N, autour de

Dans les réactions UC + x N, x représente le nombre de moles d'azote ajouté à une mole de UC. Des quantités croissantes d'azote sont ajoutées à UC, par broyage à la température ambiante, sous atmosphère d'azote purifié . Le carbure partiellement nitruré est ensuite chauffé sous vide de 5 10<sup>-6</sup> mm de Hg à 1400°C. Suivant les teneurs en azote initialement fixées, on distingue plusieurs

N-0-7 système Ę azote teneur La 9 0 fonction Structure des carbures Tableau II

								Ī							ſ
N <sub>2</sub> (ppm) moyen (1) (2)	580 <sup>3</sup> ) 580	950 950	1460 1460	1960 1960	2380 2380	3150 3150	4100 4100	5010 5010	5600 5600	5700 5700	5850 5850	6630 6630	0698 0698	1 4600 1 0600	23700 10800
л Ж	4, 73	4.71	4,70	4,70	4,71	4,70	4,70	4,70	4,70	4,70	•	8	•	4,68	•
( bbm)	800	t	t	1	J	t .	1	1	1500	1200	1 200	1200	1200	1500	1500
	u(c,N)	u(c,n) + U <sub>2</sub> c <sub>3</sub>	u(c,w) + U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	u(c,N) + U <sub>2</sub> c <sub>3</sub>	υ(c,Ν) + <sup>U</sup> 2 <sup>c</sup> <sub>3</sub>	u(c,N) + U <sub>2</sub> c <sub>3</sub>	υ(c, <b>κ</b> ) + U <sub>2</sub> c <sub>3</sub>	u(c,N) + U <sub>2</sub> c <sub>3</sub>	υ(c,N) + <sup>U</sup> 2 <sup>C</sup> 3 + <sup>UC</sup> 2	u(c,w) + <sup>u</sup> 2 <sup>C3</sup> + u <sup>c</sup> 2	u(c,k) + <sup>U</sup> 2 <sup>C</sup> 3 + UC <sub>2</sub>	u(c,n) Néant + úc2	U(C,N) Néant + UC2	u(C,N) Néant + UC <sub>2</sub>	U(C,N) Néant + UC <sub>2</sub>
Pournentage de U <sub>2</sub> C3 mesuré	*	4	* -	8° 8	10,5 X	¥ c1	13,5 %	17 K	16,5 \$	16,5 \$	15 🖌	Néent	Néant	Néant	Ngent
Paramètres (Å)	4,9605 ± 200-4	4 + 9606 ± 310-4	4,9602 ± 210-4	4,9601 ± 310 <sup>-4</sup>	4,9595 <u>+</u> 410 <sup>-4</sup>	4,9589 ± 410 <sup>-4</sup>	4,9581 ± 310 <sup>-4</sup>	4,9579 ± 310 <sup>-4</sup>	4,955 <del>9</del> ± 4,0 <b>-4</b>	4,9550 ± 410-4	4,9550 ± 610 <sup>-4</sup>	4,9555 ± 610 <sup>-1</sup>	4,9520 ± 510 <sup>-4</sup>	4,9482 ± 510 <sup>-4</sup>	4,9466 ± 510 <sup>4</sup>
Pourcentage de UN dans la phese U(C <sub>s</sub> N)	00 0	1,80	2,90	3,90	4,80	6,50	8,30	8, 50	0 T	11 H	Ξ	10,5	16	22	21,5

ę

33

e p y x at**ion & 1400°**C;

- 10 -

0,09 < x < 0,10 soit 5,390  $< \sqrt{N_p} = 7 < 6000$  ppm ь)

La quantité de U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> diminue et s'annule en même temps qu'apparaît la phase  $UC_2$ . Le paramètre du carbonitrure est constant et égal à 4,9550  $\pm$  6.10<sup>-4</sup>. Il correspond à un carbonitrure à 12 % de nitrure, soit UC<sub>0,88</sub> N<sub>0,12</sub> (A). (tableau II).

c) 0,10 < x < 0,18 soit 6.000 <  $\sqrt{N_2}$  < 10.600 ppm A partir de  $\sqrt{N_2}$  = 6000 ppm, la quantité de phase UC<sub>2</sub> augmente. Le paramètre du carbonitrure évolue jusqu'à une valeur limite, égale à 4,9482  $\pm$  5.10<sup>-4</sup> Å, correspondent à un carbonitrure à 22 % de nitrure, soit UC<sub>0,78</sub> N<sub>0,22</sub> (B).

x > 0,18d)

Ces différents résultats sont conformes au diagramme schématique de la figure 5. Il en ressort les points suivants : - Dès que la composition du carbonitrure atteint la limite U C<sub>0.78</sub> N<sub>0.22</sub>, à 1400°C, il n'est plus possible de fixer de l'azote dans le système U-C-N, au moyen des réactions UC + xN; tout azote fixé en supplément est éliminé au cours des traitements thermiques ultérieurs.

-	UC <sub>2</sub>	est	: la	pha	38 9
1:	imite	1. L	1 <sub>2</sub> C3	est	ine

- 11 -

Tout l'azote fixé se retrouve également dans le produit final.

soit  $\sqrt{N_2}$  7 > 10.600 ppm Au delà de 10.600 ppm, le système perd de l'azote au cours de la réaction, et il est impossible de conserver plus de 10.600 ppm dans le produit final. (tableau II). Le carbonitrure formé correspond au carbonitrure limite UC<sub>0.78</sub> N<sub>0.22</sub>.

stable à 1400°C, en présence de U C<sub>0,78</sub><sup>N</sup>0,22 table dans ces mêmes conditions.

Sur la figure 6 on a porté les pourcentages de  $U_2C_3$  et de UC<sub>2</sub> en fonction de la teneur totale en  $\sqrt{N_2}$ .

Le mélange équimolaire  $UN_{1.60} + C$  est obtenu par nitruration de UC à 400°C sous pression d'azote.

La réaction débute vers 800°C, sous vide, par la dissociation de UN<sub>1.60</sub>. Le graphite qui provient de la destruction de UC est extrêmement réactif, et la réaction est terminée à 1400°C, en quelques heures. On obtient un carbonitrure U(C,N) en présence de UC<sub>2</sub>, dont la composition limite est UC<sub>0.78</sub> N<sub>0,22</sub>. Si l'on monte la température à 1600°C, le carbonitrure change à peine de composition et devient U C<sub>0.80</sub> N<sub>0.20</sub>. On peut voir sur la planche nº 1 une microphotographie du carbonitrure obtenu.

U N<sub>1.60</sub> + C est donc incomplète et ne permet pas La réaction d'obtenir UC<sub>1.00</sub> pur.

On remarque ici encore que le carbure supérieur stable en présence de U(C,N) limite est UC<sub>2</sub> et non U<sub>2</sub>C<sub>3</sub>.

La réaction s'écrit, à 1400°C sous 5.10<sup>-6</sup> mm de Hg

UN<sub>1,60</sub> + C → 0,82 U(C<sub>0,78</sub>N<sub>0,22</sub>) + 0,18 UC<sub>2</sub> + 0,71 N<sub>2</sub> (4)

et à 1600°C sous 5.18<sup>-6</sup> mm de Hg

(5) 
$$UN_{1,60} + C \longrightarrow 0,83 U(C_{0,80}N_{0,20}) + 0,17 UC_2 + 0,72 N_2$$

Cette réaction a été étudiée par d'autres auteurs  $\angle \underline{1}$  : à 140°C, sous un vide de 1.10<sup>-2</sup> mm de Hg, le produit de la réaction est un carbonitrure de composition U C<sub>0.74</sub> N<sub>0.26</sub>, en présence de carbone n'ayant pas réagi. Les auteurs ne mentionnent pas la présence de UC<sub>2</sub>.

#### III.1.5 - Formation de UC, à basse température.

Il nous a semblé intéressant d'étudier ces mêmes réactions sous leur pression d'équilibre, en tube scellé. Le volume du tube est choisi petit, de sorte que la pression d'équilibre est atteinte sans changer notablement la composition du produit initial.

L'analyse est faite par Rayons X.

Le mélange initial UC + (UN $_{1.60}$  + C) est obtenu par nitruration partielle de UC, soit par broyage sous azote à la température ambiante, soit par réaction avec l'azote à température modérée (environ 400°C).

La quantité de phase UC2 formée croît en fonction de la quantité d'azote initialement fixé et aux dépens de la phase UN1.60. Sur les produits très finement broyés, la phase UN1.60 disparaît complètement au profit de la phase UC, (figure 7).

présence de UC<sub>2</sub>. (figure 8).

- 13 -

Les recuits, en tube scellé, de ce mélange ont lieu à différentes températures : les résultats sont reportés dans le tableau III. Dès le recuit à 550°C, apparaît une phase du type UC<sub>2</sub>, en présence de UN, UN1.60 et UC; des recuits à plus haute température (entre 630° et 700°C) améliorent la cristallisation et permettent d'identifier indubitablement la phase comme étant UC2.

Sur les produits moins finement broyés, la réaction n'est pas complète, et il reste toujours un peu de la phase UN1.60 en

Traitement de UC	N <sub>2</sub> initial	Température du résolian ou de recuit	Phange nux RX	Paramètre en Å	N <sub>2</sub> final
Broyaga sous azote 70 hauree	9470 ppm	730*C 4 jours	טכ (אא) <sup>טכ</sup> 2	non masurable avec précision	9470 pp
70 houres	11520 ppm	730°C 4 jaure	ชิต (UN) มต <sub>ิ2</sub>	idea	11520 pp
Broyage sous arots 7D heures	17000 ppm	730°C 4 joure	ບເ (ມາ) ນເ	idem	17000 pp
Broyé sous srote 24 heures	5400 ppm	730°C 4 jours	UC 2	idee	5400 pp
Broyé sous azota 40 hauras	9690 ppm	idem	UC (UN) UC2	idam	9890 pp
Broyé sous szota 40 heures	8875 ррж 9700 ррж	idem	UC (UN) UC <sub>2</sub>	idem	8875 pp 9700 pp
Broyé sous axote 100 heures	14600 ppm	idem	UC (UN) <sup>UC</sup> 2	idem	17100 pp
Nitruration à 400°C (broyage	N <sub>2</sub> théorique fixé	550°C 48 heures	UC mejoritaire UNx UN UC <sub>2</sub>	wal défini	
mortier an agate	24000 ppm	650°C 48 heures	UC majoritaira UNx UN UC <sub>2</sub>	a=4,9601±610 <sup>-4</sup> meilleure dé- finition aux petite angles	
	1				
Traitement do UC	N <sub>2</sub> initial	Température de réaction ou de recuit	Phases aux RX	Perembtros an A	N <sub>2</sub> final
Nitruration à 400°C (broyage au mortiar an agata)		800°C 48 heuree	UC 2	a=4,9600 <u>+</u> 5.10 <sup>-</sup> bonne dáfini- tion sux patita apoles	4 25000ppi ±1000
Nitruration	N <sub>2</sub> théorique	800°C 15 heures	UC majoritairs UN (1/2 UC) UNx UC <sub>2</sub>	4,960 ± 110-3 non mesurable	non das
UC+UNx+C broydge au mortier an agate	16000 ppm	800°C 48 heures	UC mejoriteire UN UN× <sup>UC</sup> 2	4,960 ±1.10-3 bien défini aux patite angles	7890 pp ±500
Nitruration à 400°C de UC UC+ UNx+ C broyage au mortier en agate	N <sub>2</sub> théorique 9000 pp <del>i</del>	730°C 15 heures	UC majoritaira UN (1/2 UC) UNx UC <sub>2</sub>	4,960 ±1.10 <sup>-3</sup>	7775 pp ± 500
Hitruration à 400°C ds UC UC+ UNx+ C broyage sn jarre 4 hourse	N <sub>2</sub> théorique 30000 ppm	730°C 3 jour∎	UC mejoritaira UN (- 1/2 UC) UNx UC <sub>2</sub>	bien dăfini aux pătita anglea	28400pp <u>+</u> 1000
	N <sub>2</sub> théorique 30000 ppm	730°C 15 heuree tube scellé	UC majoritaire UN UNx UC <sub>2</sub>	iden	27070pp ±1000
Nitruration directs de UC à 700°C 7	N <sub>2</sub> théorique 10900 ppm	700°C 10 jouz#	UC mejoriteire UN (- 2/3 UC) UNx UC2	bien défini aux petite	14200pp ± 700
Nitrurstion directs dc UC & 800°C	N <sub>2</sub> théorique 20000 ppm	800°C 3 jours	UC mmjoritair UN (~ 2/3 UC) UNx UC <sub>2</sub>	bien défini	15415pp ± 700

## Tableau III - Réactions en tube scellé, UC + UNx + C

Remarques.

- La disparition de la phase UN1.60 ne peut pas être due à sa dissociation. En effet, à ces températures de recuits (entre 550°C et 800°C) la pression de dissociation est inférieure à  $10^{-3}$  mm de Hg  $\sqrt{87}$ . D'autre part, des spectres de Rayons X effectués sur UN<sub>1.60</sub> pur recuit en tube scellé à 1000°C ne montrent aucune trace de UN.

- La formation de UC<sub>2</sub> ne peut pas non plus être due à la réaction du carbone sur UC : on a vérifié qu'à ces températures la réaction est absolument inexistante.

- Il faut donc admettre que UC2 provient de la réaction directe du carbone sur UN<sub>1.60</sub> selon

(1) UC + 0,8 N<sub>2</sub>  $\longrightarrow$  UN<sub>1.60</sub> + C et l'équilibre de la réaction (6) est constamment déplacé dans le sens de la formation de UC<sub>2</sub>.

En l'abaence d'un excès de UC, en tube scellé, la réaction atteint très rapidement sa pression d'équilibre et s'arrête. La quantité de UC2 formé est si faible qu'elle ne peut plus être décelée par Rayons X.

On pense d'autre part que UN formé par la réaction (6) pourrait commencer à diffuser dans UC à température aussi basse que 800°C, ce qui déplacerait également la réaction dans le sens de la formation de UC2; il en résulterait donc un certain carbonitrure U(C,N) en présence de UC<sub>2</sub>. Cette hypothèse est justifiée

(6)  $2 \text{ UN}_{1.60} \div 2 \text{ C} \longrightarrow \text{UC}_2 + \text{UN} + 1,10 \text{ N}_2$ 

L'azote libéré réagit sur UC suivant

par le fait que sur les produits très finement broyés pour lesquels la réaction est totale, on ne détecte plus qu'une seule phase type U(C,N).

- La phase UC, a bien été caractérisée par son spectre de Rayons X, mais il n'a pas été possible d'en mesurer le paramètre avec précision.

- La formation de UC<sub>2</sub> à température aussi basse que 550°C est évidemment contraire au diagramme d'équilibre U-C, généralement admis, où cette phase n'apparaît qu'au dessus de 1550°C / 87.

Il faut donc admettre que cet UC<sub>2</sub> de basse température est stabilisé par la présence d'azote dans le réseau; il y a tout lieu de penser qu'une certaine quantité d'azote est dissoute dans la phase UC<sub>2</sub>, dont la formule serait en fait UC<sub>2-x</sub> N<sub>x</sub>, ce qui la différencie de la phase de haute température, où l'azote est parfaitement insoluble (moins de 100 ppm).

#### III-2 - Réactions avec (U Pu)C.

#### III.2.1 - Nitruration de (U,Pu)C.

On a vu que les nitrurations de UC et PuC purs donnent respectivement UN1.60 ± 0,04 et PuN. On peut en inférer pour les carbures mixtes (U,Pu)C un comportement analogue à celui de UC ou PuC. suivant la valeur du rapport Pu/U + Pu.

Nos expériences de nitruration ont porté sur des (U,Pu)C dont la teneur en plutonium est celle des combustibles pour réacteurs rapides, c'est-à-dire égale à 15 %.

On part du carbure mixte monophasé, broyé grossièrement, puis finement dans un broyeur à percussion, et soumis à l'action de

(U,Pu)C broyé grossièrem

(U,Pu)C

finement broyé

4) les traitements cités sont cumulatifs.

(U,Pu) N1.500\*

phite libre.

La réaction de nitruration s'écrit :

(7) 2 (U,Pu)C + 1,5 N<sub>2</sub>  $\rightarrow$  (U,Pu)<sub>2</sub>N<sub>3</sub> + 2 C

La nitruration de (U Pu)C à faible teneur en plutonium est donc de même nature que celle de UC pur, avec cependant un terme final moins riche en azote (1,50 au lieu de 1,60).

l'azote sous une pression de 3 bars. Les résultats sont portés

Tableau IV - Nitruration de (U0,85 Pu0,15)C

	Condit	cions de	Composition
	nitru	cation 4)	globale du
	Température °C	Temps	produit final
ent	450°C	3 jours	(U Pu)C N <sub>0,271</sub>
	450°C	4 jours	(U Pu)C N <sub>1,474</sub>
	450°C	8 jours	(U Pu)C N <sub>1,500</sub>

Les spectres de Rayons X sur la poudre nitrurée montrent une seule phase du type  $UN_x$ . La phase type  $UN_x$  contient donc du plutonium dans le même rapport que le carbure initial et d'après la composition globale du produit nitruré elle a la composition

Le produit nitruré est composé de la phase (U,Pu)2N3 et de gra-

On a rapproché ces résultats de ceux obtenus par ANSELIN <u>7</u> qui nitrurait des alliages uranium-plutonium, obtenus par fusion dans son cas ANSELIN obtient un mélange biphasé de UN<sub>1.75</sub> + Pu ( jusqu'à une teneur de 60 % en Pu. Dans notre cas on obtient une soule phase correspondent à la composition exacte (U Pu) $_2N_3$ .

La différence vient du fait que le carbure est monophasé, alors que les alliages uranium-plutonium sont biphasés. Chaque phase se comporte alors comme si elle était seule.

Il serait intéressant de connaître la limite de solubilité du plutonium dans (U,Pu)2N3 : pour ce faire il suffirait de nitrurer des (U Pu)C de différentes teneurs en Pu et de voir à parti de quelle teneur on obtient un mélange biphasé (U Pu)<sub>2</sub>N<sub>3</sub> + Pu N.

III.2.2 - <u>Réactions (U\_Pu</u>)2\_N3\_+\_2\_C.

Le mélange  $(U Pu)_2 N_3 + 2 C7$  est obtenu par nitruration totale de (U Pu)C à 450°C sous pression d'azote selon la réaction (7). Rappelons que sous vide la phase (U Pu)<sub>2</sub> N<sub>3</sub> n'est pas stable et la dissociation est importante dès 800°C : elle s'écrit

 $(U Pu)_2 N_3 \longrightarrow 2 (U Pu) N + 1/2 N_2$ 

Lorsque l'on chauffe le mélange (U Pu)<sub>2</sub> N<sub>3</sub> + 2 C, le carbone réagit sur la phase nitrure formée. Les résultats de la réaction en fonction de la température sont indiqués dans le tableau qui suit (tableau V).

Réaction	Température	Pha <b>ses aux R.X</b>	Paramètres A
U Pu) <sub>2</sub> N <sub>3</sub> + 2C	première réaction à 1400°C ~ 10 heures P= 510 <sup>°0</sup> mm de Hg	(U,Pu) C,N	a = 4,9250 <u>+</u> 4,10 <sup>-4</sup>
	deuxième réaction Recuit 1600°C - 10 heures p= 510 <sup>°0</sup> mm de Hg	(U Pu) C,N + (U Pu) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> : 10 %	a ≖ 4,932 <u>+</u> 110 <sup>~3</sup>
	troisième réaction rebroyage et recuit à 1600°C (10 heures) p= 510 <sup>-5</sup> mm de Hg	(U Pu)C <sub>0,25</sub> N <sub>0,75</sub> + (U Pu) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> : 15 %	a = 4,945 ± 110 <sup>-3</sup>

(U Pu)<sub>2</sub> C<sub>3</sub>.

Il est donc impos
même à 1600°C; 1
$(U N_{1.60} + 1 C) e$
de (U Pu) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> et
La réaction dans
(8) (U Pu) <sub>2</sub> N <sub>3</sub> +

<u>Tableau V - Réaction (U<sub>0.85</sub> Pu<sub>0.15</sub>)<sub>2</sub> N<sub>3</sub> + 2 C</u>

Le produit final de la réaction est un carbonitrure limite dont la composition est (U Pu)  $C_{0.75}$  N<sub>0.25</sub>, en équilibre avec

> sible d'obtenir (U Pu) C pur, par cette réaction, a réaction est beaucoup plus difficile que pour t il reste encore du carbone libre en présence de (U Pu) C,N limite.

le cas où elle est complète s'écrit :

2 C  $\longrightarrow$  1,34 (U Pu) C<sub>0,25</sub> N<sub>0,75</sub> + 0,34 (U Pu)<sub>2</sub> C<sub>3</sub> + 1,68 N<sub>2</sub>

#### III.3 - Nitruration de UC<sub>2</sub>

Plusieurs expériences de nitruration, entre 300°C et 450°C, sous pression de l'ordre de 3 atmosphères d'azote, ont montré qu'il n'est pas possible de nitrurer UC2 jusqu'à UN1.60; la réaction est limitée et le produit final a une certaine composition globale, que l'on détermine par prise de poids et calcination; la quantité d'azote fixée est de 0,60+ 0,03 mole pour une mole initiale de UC2. Le spectre de Rayons X, effectué sur ce produit, montre que la phase UC2 initiale a totalement disparu et a été remplacée par une phase type UN $_{x}$  mal définie. On a vérifié d'autre part qualitativement que du carbone est bien libéré par la réaction : la dissolution dans les acides dilués laisse un abondant résidu de carbone. Si l'on admet que tout le carbone de UC, est libéré par la réaction de nitruration, le produit nitruré est alors formé de UN<sub>1,20</sub> + 2 C, et on devrait voir sur le spectre de Rayons X, les deux phases UN et U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> correspondant à la composition UN1,20, or il n'en est rien : le spectre ne montre qu'une seule phase type UN<sub>x</sub>, qui contient donc nécessairement du carbone.

Des recuits en tube scellé à 730°C n'améliorent pas la cristallisation de cette phase qui reste très mal définie; de plus, les raies de surstructure caractéristiques de U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> n'appareissent pas.

Dans des conditions semblables, la phase UN<sub>1,60</sub> résultant de la nitruration totale de UC est bien cristallisée et les raies de surstructure apparaissent. Les 2 types de phase semblent donc de nature différente.

Afin d'étudier l'influence de la pression sur la réaction, d'autres expériences ont été faites, en fixant des quantités connues d'azote sous pression réduite; elles ont confirmé celles faites sous pression de quelques atmosphères. Ces résultats sont résumés dans le tableau VI.

Paramètre	bien défini: a=3,526 ∯ c⇒5 <sub>6</sub> 999 Å	moins bonne définition aux grands angles - paramètre non masura- ble avec précision	non mesurable non mesurable		non mesurable UN <sub>x</sub> mal défini	non mesurable idem	non mesurable malgré le recuit en tube scellé
Phases aux R X	UC <sub>2</sub> bien défini apparition d'une phase type UN <sub>x</sub>	UC <sub>2</sub> moins bien défini cróissance de la phase type UN <sub>x</sub>	UC <sub>2</sub> mal défini type UN croissante mauvaisé définition	type UN <mark>x</mark> très mal défini UC <sub>2</sub> non visible	type UN <b>x</b> peu intense et mal déf <b>ù</b> ni	type UN <sub>x</sub> très mal défini	type UN, pas d'amélioration de qualité du spectre
Temps	10 heures	10 heures	10 heures	3 jours	3 jours tube scellé	3 jours tube scellé	3 jours tube scellé
Température	450°C	4 70 ° C	470°C	460°C	730°C	460°C	750°C
Azots fix6	5050 ppm UC <sub>1,</sub> 9C N <sub>0,</sub> 1	12294 ррт UC <sub>1</sub> ,90 N <sub>0</sub> ,2	37114 ppm UC <sub>1</sub> ,90 ND,6	54726 ppm	<sup>UL</sup> 1,90 <sup>N</sup> 1,10	62142 ppm	<sup>UL</sup> 1,90 <sup>N</sup> 1,24

uc<sub>2</sub>

Résultats

Tableau VI

A la vue de ces résultats il apparaît très probable que cette phase type UN\_ contienne beaucoup de carbone en insertion au point de se rapprocher d'une phase type UN2. L'insertion de carbona dans le réseau lacunaire de UN, n'a a priori rien d'absurde, puisque l'on sait qu'il est possible d'y introduire de l'oxygène  $\sqrt{37}$  très facilement.

Rappelons que les spectres de Rayons X de UN<sub>x</sub> et de UN<sub>2</sub> sont très semblables quant aux raies principales et ne diffèrent que par la présence de raies de faible intensité visibles sur UN seulement quand x est voisin de 1,5  $(U_2N_3)$ .

On pense donc que la phase formée au cours de la nitruration de  $UC_2$  a pour formule générale  $UN_{2-x}$   $C_x$ ; compte tenu de nos résultats nous lui donnons la formule : UN1.20 C0.80. Au cours de la nitruration, il se formerait une solution solide  $UC_2-UN_2$ , qui stabiliserait la phase UN<sub>2</sub>; la réaction de nitruration pourrait s'écrire :

 $UC_2 + 0,6 N_2 \longrightarrow UN_{1,20} C_{0,80} + 1,2 C$ 

#### III.4 - Nitruration des oxycarbures

Faisant suite à la nitruration de UC, PuC, (U,Pu)C et UC<sub>2</sub>, il nous a paru intéressant de nitrurer des oxycarbures d'uranium.

On a préparé un oxycarbure à 20 % de UO dans U(C,O), cet oxycarbure n'est pas rigoureusement monophasé, mais contient 1 à 2 % d'UD<sub>2</sub>. Son paramètre est de 4,9545  $\pm$  310<sup>-4</sup> Å.

La nitruration a lieu à 450°C, sous une pression d'azote de 3 bars. Le spectre X sur la poudre nitrurée montre à côté de la phase UN<sub>x</sub>, les raies très intenses de la phase UD<sub>2</sub>. Après recuit en

dans UN<sub>J</sub>.

La réaction de nitruration s'écrit :

tube scellé à 850°C, le spectre est inchangé, UN<sub>x</sub> subsiste, bien définien présence de UD2. On panse donc que cette réaction doit permettre de déterminer la solubilité maximum de l'oxygène

 $U(C,0) + N \longrightarrow UN_{1.75} + U0_2 + C$ 

IV - ETUDE DES REACTIONS DU CARBONE AVEC LES NITRURES D'URANIUM ET DE PLUTONIUM

#### IV.1 - Réaction du carbone avec UN

Le nitrure provient de la dissociation sous vide de U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> à 1400°C.

Le carbone est du graphite nucléaire.

Le carbone et le nitrure sont mélangés intimement par broyagemélange au broyeur à percussion.

Le mélange pulvérulent est ensuite compacté sous forme de petits cylindres de 5 à 6 mm de diamètre; les réactions ont lieu sous vide secondaire. On suit l'évolution de la réaction par lecture de la pression sur la jauge à vide. On juge que la réaction est terminée à une certaine température quand la pression au-dessus du produit est d'environ 5 à 6 10<sup>-6</sup> mm de Hg.

On a préparé plusieurs mélanges UN + xC où xC représente le nombre de mole de carbone, ajouté à une mole de nitrure. Ces mélanges sont chauffés à différentes températures. Les résultats sont rapportés dans le tableau VII.

T	ab	le	au	<u>_V</u> ]	[ <u>I</u>	 l

Avant	Après RE/	CTION	Températures de réaction	!	ANALYSE	
Composition initiale	Phases	Paramàtres en A	Temps Pression	M2 N2	C %	02 PPm
UN + 0,2 C	<sup>U (N</sup> D,8 <sup>C</sup> D,20 <sup>)</sup>	a= 4,9050 <u>+</u> 510 <sup>-4</sup>	1400°C - 12 h 1 <b>1</b> 0 <sup>-5</sup>	43.000	0,86 %	360 ) 330 ( 360 )
	U(N <sub>0,80</sub> C <sub>0,20</sub> )	idem	1600°C - 10 h 1jo <sup>-5</sup>			360 )
UN + 0,5 C	<sup>U(N</sup> 0,5 <sup>C</sup> 0,5 <sup>)</sup>	a= 4,9295 <u>+</u> 310 <sup>-4</sup>	1400°C - 24 h 1 <b>j</b> 0 <sup>-5</sup>		2,46 %	500 <u>+</u> 50
	<sup>U(N</sup> 0,5 <sup>C</sup> 0,5 <sup>)</sup>	idem	1800°C -			
UN + 0,7 C	<sup>U(N</sup> 0,3 <sup>C</sup> 0,7 <sup>)</sup>	a= 4,9414 <u>+</u> 410 <sup>-4</sup>	1400°C - 24 h 1jo <sup>-5</sup>		3,27 %	450 ± 50
	U(N <sub>0,3</sub> C <sub>0,7</sub> )	a= 4,9423 <u>+</u> 5,10 <sup>-4</sup>	1600°C - 10 h		-	
	U(N <sub>0,3</sub> C <sub>0,7</sub> )	a= 4,9414 ± 4,10 <sup>-4</sup>	1800°C 4 h	17.600	-	
	U(N <sub>0,3</sub> C <sub>0,7</sub> )	a= 4,9423 <u>+</u> 510 <sup>-4</sup>	Recuit 1200°C 40 h			
UN + 0,75 C	U(N <sub>0,25</sub> C <sub>0,75</sub> )	a= 4,9443 ± 410 <sup>-4</sup>	1400°C 24 h 1.10 <sup>-5</sup>	16.000		400 <u>+</u> 100
	U(N <sub>0,25</sub> C <sub>0,75</sub> )	idem	1600°C			
UN + D,8 C	U(N <sub>0,20</sub> C <sub>0,80</sub> )	a= 4,9472 ± 510 <sup>-4</sup>	1400°C 24 h 110 <sup>-5</sup>		3,64 %	
	U(N <sub>0,20</sub> C <sub>0,80</sub> )	a= 4,9472 <u>+</u> 310 <sup>-4</sup>	1600°C		3,64 %	
UN + 0,9 C	U(N C) UC <sub>2</sub> Graphite	mauvaise diffusion non mesuré	1400°C 50 h 110 <sup>~5</sup>	10.400		500 <u>+</u> 100
	U(N <sub>0,20</sub> C <sub>0,80</sub> ) UC <sub>2</sub>	a= 4,948 <u>+</u> 140 <sup>-3</sup>	1600°C	10.130		

Réactions UN + xC avec x  $\leq 0,9$  mole

Le carbone se substitue à l'azote du nitrure, dès la température de 1100°C. L'azote libéré est éliminé, sous vide, et le produit final est un carbonitrure. La réaction s'écrit :

 $UN + xC \longrightarrow UN_{1-x}C_x + x/_2N_2$ (9)

L'équilibre est bivariant; la pression d'équilibre de la réaction dépend à la fois de la température et de la composition. Sous vide dynamique, la réaction est déplacée vers la formation du carbonitrura.

Pour les teneurs initiales en carbone allant jusqu'à 0.7 mole par mole de UN, la réaction est complète en quelques heures à 1400°C. Pour les teneurs supérieures, il est nécessaire de rebroyer et de réchauffer, pour atteindre le produit final stable.

Le produit final de la réaction est différent suivant la teneur en carbone :

 $x \leq 0,8$  mole

Le produit final de la réaction est un carbonitrure monophasé (planche 2), dont la composition est parfaitement définie. Le spectre de Rayons X montre que la solution solide (UC-UN) ainsi formée est très bien diffusée. Le paramètre de cet U (C,N) peut être mesuré avec précision et on en déduit la composition en se rapportant à la courbe (variation du paramètre de la solution solide UC-UN en fonction du pourcentage de UN) (2). On détermine d'autre part la teneur en UN par analyse directe de l'azote. On constate sur le tableau VIII qu'il y a un excellent accord entre les deux séries d'analyse (Rayons X et fusion sous atmosphère inerte).

Décations	PRODUIT FINAL	COMPOSI	TION
REACTIONS	REACTION	déterminée par analyse	par R X
UN + 0,2C	U(C,N)	<sup>UC</sup> 0,23 <sup>N</sup> 0,77	<sup>UC</sup> 0,22 <sup>N</sup> 0,78
UN + 0,5C	U(C,N)	<sup>UC</sup> G,51 <sup>N</sup> O,49	<sup>UC</sup> o,50 <sup>N</sup> o,50
UN + 0,7C	Ú(C,N)	<sup>UC</sup> 0,69 <sup>N</sup> 0,31	<sup>UC</sup> 0,69 <sup>N</sup> 0,31
UN + 0,75C	U(C,N)	<sup>UC</sup> 0,74 <sup>N</sup> 0,26	<sup>UC</sup> 0,73 <sup>N</sup> 0,27
UN + 0,8C	U(C,N) + UC <sub>2</sub>	<sup>UC</sup> 0,80 <sup>N</sup> 0,20	<sup>UC</sup> 0,78 <sup>N</sup> 0,22
UN + 0,9C	U(C,N) + <sup>UC</sup> 2	<sup>UC</sup> 0,80 <sup>N</sup> 0,20	<sup>UC</sup> 0,79 <sup>N</sup> 0,21
UN + 1C II 1	U(C,N) UC <sub>2</sub>	<sup>UC</sup> 0,78 <sup>N</sup> 0,22	UC <sub>0,78</sub> N <sub>0,22</sub>
UN + 1C 2	u(c,n) Uc <sub>2</sub>	<sup>UC</sup> 0,78 <sup>N</sup> 0,22	<sup>UC</sup> 0,78 <sup>N</sup> 0,22
UN + 1C IV 3	U(C,N) <sup>UČ</sup> 2	<sup>UC</sup> 0,80 <sup>N</sup> 0,20	<sup>UC</sup> 0,79 <sup>N</sup> 0,21
UN + 1C V 4	U(C,N) UČ <sub>2</sub>	<sup>UC</sup> 0,80 <sup>N</sup> 0,20	<sup>UC</sup> 0,78 <sup>N</sup> 0,22
UN + 1,85C	UC <sub>2</sub> (UC,N) minoritaire	non déterminée	<sup>UC</sup> 0,80 <sup>N</sup> 0,20

- 27 -

Tout le carbone ajouté au nitrure se retrouve donc intégralement dans la phase carbonitrure formée par la réaction UN + xC : un essai de dissolution chimique dans les acides dilués montre qu'il ne reste aucun résidu de graphite libre n'ayant pas réagi.

0,8 mole < xC < 1 mole

Pour des teneurs en carbone supérieures à 0,8 mole, le produit final n'est plus monophasé, mais contient un carbonitrure en équilibre avec UC<sub>2</sub>. L'équilibre est atteint d'autant plus difficilement que le mélange est plus riche en carbone.

On remarque sur le tableau IX qu'il est impossible d'obtenir l'état d'équilibre après un premier traitement à 1400°C : on obtient généralement un carbonitrure mal défini, de composition voisine de UC<sub>0.70</sub>N<sub>0.30</sub>, en présence de/graphite libre. Après un deuxième traitement à 1400°C, on obtient un carbonitrure bien défini en présence de UC<sub>2</sub>. Si l'on opère directement à 1600°C, on obtient l'équilibre après un seul traitement.

La composition du carbonitrure en équilibre avec UC2 déterminée par Rayons X est fixe quelle que soit la teneur en UC2. Cette composition est UC<sub>0,78</sub>N<sub>0,22</sub> à 1400°C, identique à celle que l'on obtient à partir de la réaction  $UN_{1.60} + C, 5$ 

Entre 1400°& et 1600°C, la composition du carbonitrure limite évolue très faiblement, comme en témoignent les chiffres suivants :

5) La réaction UN + 1C s'écrit à 1400°C sous 5.10<sup>-6</sup> mm de Hg  $UN + 1C \longrightarrow 0,82 U(C_{0.78}N_{0.22}) + 0,18 UC_2 + 0,41 N_2$ 

Paramètre de a phase U(C,N)	4,9485 <u>+</u> 5 Å	4,9482 <u>+</u> 4 A	4,9486 <u>+</u> 5 A	4,9490 <u>+</u> 5 A	4,9485 <u>+</u> 5 Å	4,9490 <u>+</u> 4 Å
Température de réaction	1400°C	1400°C	1400°C	1600°C	1600°C	1 600 °C
En se bacan en fonction	t sur la d de UN, o	courbe de n trouve i	variatio à 1600°C :	n du para la compos	mètre de ition UC <sub>O</sub>	U(C,N) ,80 <sup>N</sup> 0,20*
Il est donc	impossib.	le d'obten	nir UC pu	r par la :	réaction	UN + C

réaction.

Les spectres de Rayons X effectués sur ces carbonitrures montrent très nettement, figure 9, la présence des phases U(C,N) et UC,; il peut arriver lorsque la réaction UN + 1C n'est pas terminée que les trois phases U(C,N), UC2 et C coexistent sur les spectres; UC2 est alors en plus faible pourcentage et il est plus difficile de l'identifier. Ceci explique que certains auteurs / 97 n'aient pu le mettre en évidence, alors qu'ils obtiennent par ls réaction UN + 1C un certain U(C,N) limite et du graphite n'ayant pas réagi.

Remarque.-

La teneur en oxygène de ces carbonitrures est très faible (de l'ordre de 500 ppm) de sorte que son effet sur la composition des phases st le paramètre cristallin est tout-à-fait négligeable.

La teneur en azote du produit final est constante et égale à 10.600 ppm + 500, dans tous les carbonitrures obtenus par cette

Les micrographies effectuées sur ces carbonitrures riches en carbone montrent que la phase UC2 ne se présente pas en précipités type Widmanstatten (planche 3) comme dans UC pur et cristallise sans relations depitaxie avec U(C,N).

## - 29 bis -

#### Réaction Analyse Après réaction Avant N<sub>2</sub> Paramètres(A) Phases réaction a = 4,9400UN + 1C 1° réaction à 1400°C U(C,N) $\pm$ 510<sup>-4</sup> Graphite U(C,N) a = 4,94452° réaction à 1400°C $\pm$ 510<sup>-4</sup> Graphite après rebroyage (10.340 )10.900 (10.260 10.430 a = 4,9490 <u>+</u> 510<sup>-4</sup> U(C<sub>0,79</sub>N<sub>0,21</sub>) UC<sub>2</sub> Recuit 1600°C 10 heures UN + 1C a = 4,89001º réaction à 1050°C UN <u>+</u> 510<sup>-4</sup> 20 heures Graphite a = 4,943 <u>+</u> 1j0<sup>-3</sup> U(C,N) 2° réaction à 1400°C 24 heures Graphite U(C,N) a = 4,9450 3º réaction à 1400°C <u>+</u> 510<sup>-4</sup> <sup>UC</sup>2 50 heures Graphite $\begin{array}{c|c} U(C_{0,78}N_{0,22}) &= 4,9485\\ UC_{2} &\pm 510^{-4} \end{array}$ 4° réaction à 1400°C 10,200 50 heures après rebroyage UN + 1C U(C,N)1° réaction à 1300°C non mesurable Graphite mal défini

# Tableau IX - Réactions UN + 1C à différentes températures

Avant réaction	Après réaction o Phases   Paramètres(A		Réaction	Analyse N <sub>2</sub> (ppm)
	U(C,N) UC <sub>2</sub> Graphite	non mesura- ble mal défini	2° réaction à 1300°C après rebroyage	
	U(C,N) Graphite	a = 4,9455 <u>+</u> 410 <sup>-4</sup>	3º réaction à 1400ºC après rebroyage	(14.080) 13.945 (13.990 14.000
	u(c <sub>0,78</sub> No,22 <sup>)</sup> uc <sub>2</sub>	a = 4,9476 $\pm 410^{-4}$	1° réaction à 1600°C	10.600
	U(C <sub>0,78</sub> N <sub>0,22</sub> ) UC <sub>2</sub>	a = 4,9480 <u>+</u> 510 <sup>-4</sup>	2° réaction = 1600°C + 1400°C	10.340 10.650 10.835 10.600
	U(C <sub>0,80</sub> N <sub>0,22</sub> ) UC <sub>2</sub> U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	a = 4,9498 <u>+</u> 4j0 <sup>-4</sup>	Recuit à 1200°C	idem
	u(c <sub>0,79</sub> N <sub>0,21</sub> ) uc <sub>2</sub>	a = 4,9490 <u>+</u> 510 <sup>-4</sup>	Ex 1200°C Recuit à 1400°C	idem
UN + 1C	U(C,N) Graphite	a = 4,929 <u>+</u> 110 <sup>-3</sup>	1º réaction 1400ºC 10 heures	
	υ(c <sub>0,78</sub> <sup>N</sup> 0,22 <sup>)</sup> υc <sub>2</sub>	a = 4,9485 $\pm 510^{-4}$	2° réaction à 1600°C après broyage	11.000

- 29 ter -

Tableau IX (suite)

#### Remarques sur la réaction UN + xC

De même que l'addition d'azote à UC fait précipiter  $U_2C_3$  selon la réaction déjà écrite :

 $UC + N \longrightarrow U(C,N) + U_2C_3$ 

on peut écrire que l'addition de carbone à UN fait précipiter U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> selon la réaction :

$$UN + C \longrightarrow U(C,N) + U_2N_3$$

Mais à l'inverse de  $U_2C_3$ ,  $U_2N_3$  est instable sous vide secondaire dès 800°C et se dissocie suivant la réaction

$$U_2N_3 \longrightarrow 2 UN + 1/2 N_2$$

de sorte que sous vide l'équilibre de la réaction de carburation est constamment déplacé vers la droite.

On peut imaginer l'existence de U2N3 dans une étaps intermédiaire de la réaction bilan :

(9) UN + xC  $\longrightarrow$  U(N<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>) +  $\frac{x}{2}$  N<sub>2</sub>

Cette réaction pourrait être la somme des deux réactions suivantes:

$$(2 \times +1) \text{ UN} + \times \text{C} \longrightarrow \text{U(N}_{1-x}\text{C}_x) + \times \text{U}_2\text{N}_3$$
  
  $\times \text{U}_2\text{N}_3 \longrightarrow 2 \times \text{UN} + \frac{x}{2}\text{N}_2$ 

Ce mécanisme de réaction explique assez bien que le terme final de la réaction (9) soit un carbonitrure très riche en nitrure.

On verra plus loin que dans la réaction PuN+xC, où l'on ne peut plus invoquer comme étape intermédiaire la formation de Pu<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, le terme final est un carbonitrure bien moins riche en nitrure.

par la réaction UN + xC.

Lorsqu'on atteint le domaine biphasé  $U(C,N) + UC_2$ , le paramètre reste constant. La composition UC<sub>0.80</sub>N<sub>0.20</sub> est donnée par l'intersection des deux domaines.

A partir du domaine monophasé, on extrapole pour UC<sub>1,00</sub> le para-mètre a = 4,9600  $\pm$  5.10<sup>-4</sup> Å généralement admis pour UC pur. Ceci prouve l'identité de ces carbonitrures avec ceux obtenus par diffusion de UC et de UN, par ANSELIN  $\sqrt{37}$ : on trouve le même écart positif par rapport à la loi de Végard et les mêmes valeure du paramètre.

#### Applications des réactions UN + xC.

Ces réactions peuvent servir de méthode d'élaboration des carbonitrures d'uranium monophasés à partir des nitrures. En effet on a montré l'identité complète entre ces carbonitrures et ceux obtenus par diffusion en phase solide de UC et UN, préparés séparément.

## IV.1.3 - Stabilité de la phase UC2 dans les carbonitrures hyperstoechiométriques.

Alors que dans le système uranium-carbone, le phase secondaire stable dans les carbures hyperstoéchiométriques est U2C3 jusqu'à 1650°C, dans le système uranium-carbone-azote, la phase stable est UC<sub>2</sub>, dès que la concentration en azote est supérieure à 0,6 % en poids. Des recuits effectués à 1400°C montrent que UC<sub>2</sub> ne réagit pas sur  $UC_{0.80}N_{0.20}$  pour donner  $U_2C_3$ . Ce n'est qu'en dessous de 1200°C que cette réaction a lieu (figure 11). La température de la décomposition eutectoïde  $U_2C_3 \rightleftharpoons U(C,N) + UC_2$ est donc très abaissée par rapport à celle de U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> <u>----</u> UC (pur) + UC2.

IV.1.2 - Paramètre des carbonitrures obtenus par la réaction UN+x[

On a porté sur la figure (10) les paramètres des U(C,N) obtenus

IV.1.4 - <u>Formation</u> de\_la phase UC<sub>2</sub>.

Etant donné que UC<sub>2</sub> est la phase stable au-dessus de 1200°C, dans les carbonitrures contenant plus de 12 % de nitrure, il nous a semblé intéressant de comparer quelques modes de fabrication; pour cela on a étudié successivement les réactions

- UC + C
- UN + 1,85 C
- U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> + 4 C

Les résultats sont rapportés dans le tableau X.

<u>Tableau X</u>	-	Synthèse de la phase UC <sub>2</sub> par différentes méthodes s	t
		Comparaison entre ces méthodes	

Avant réaction	Température de réaction	Après réact Phases	ion Paramètres	Analyse Impure <sup>¬</sup> xygène	des tés Azote
UC + C	1400°C 30 h	U <sub>2</sub> C <sub>3</sub> + graphite + tracee de UC + <b>£</b> UC <sub>2</sub>			
	1600°C 10 h	UC <sub>2</sub> + traces de UC (2 à 3 %)	a = 3,526Å <u>+</u> 110 <sup>-3</sup> c = 5,999 <u>+</u> 110 <sup>-3</sup>	1080 <u>+</u> 100 ppm	250 ppm
UN.+ 1,85 C	1400°C 30 h	U(C,N) + graphite + traces de UC <sub>2</sub>	a = 4,9455 <u>+</u> 510 <sup>-4</sup>		

ويتوادي مجاد والمتكاف التكري فكالأكاف				and the second design of the s	
Avant réaction	Température de réaction	Après réact Phases	tion Paramètres	Analyse Impure	des etés
	1400°C 50 h	۵ UC <sub>2</sub> + U(C,N) 10 à 15 %	en Å a = 3,522 $\pm 1,10^{-3}$ c = 6,002 $\pm 1,10^{-3}$ $a \approx 4,949$ $\pm 1,10^{-3}$	800 <u>+</u> 80	1500 ppm
<sup>U</sup> 2 <sup>N</sup> 3 + 4 C	1400°C 30 h	U(C,N) Graphite	a = 4,940 <u>+</u> 110 <sup>-3</sup>		
	2° réaction après rebroyage, à 1400°C 1° réaction 1600°C 5 h	UC <sub>2</sub> U(C,N) 10 & 20 % U(C,N) 50 % UC <sub>2</sub> 50 %	a = 3,522 $\pm 1,10^{-3}$ c = 6,003 $\pm 1,10^{-3}$ a = 4,951 $\pm 1,10^{-3}$ a = 4,945 $\pm 1,10^{-3}$		
	2° réaction 1600°C 10 h après r <b>e-</b> broyag <b>e</b>	UC <sub>2</sub> U(C,N) 20 à 30 %	a = 4,948 <u>+</u> 110 <sup>-3</sup>		
	3° réaction 1600°C 10 h après re- broyage	UC <sub>2</sub> U(C,N)	a = 4,950 <u>+</u> 110 <sup>-3</sup>	1000 <u>+</u> 100 ppm	1500 ± 150

- Réaction\_UC + C -

A 1400 °C la réaction UC + C donne U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> + C. A 1600 °C, la réaction donne UC, quasiment pur, contenant des traces d'une phase type UC /Tette phase précipite dans la matrice de UC2 en structure de Widmanstatten (micrographie planche nº 4)7; ceci est tout à fait conforme au diagramme d'équilibre généralement admis pour la composition  $\frac{L}{11} = 2$  (C = 66,6 at %), où les phases à l'équilibre sont effectivement  $U_2C_3 + C \ge 1400$  °C et UC<sub>2</sub>  $\ge 1600$  °C.

Alors que le mélange initial (UC + C) contient 1000 ppm d'azote, après réaction, le produit (UC2 + traces de UC) n'en contient plus que 200 ± 20, ce qui prouve que la solubilité de l'azote dans UC, est très faible. En supposant d'autre part que la phase type UC précipitée dans la matrice de UC<sub>2</sub> n'est autre que le carbonitrure limite UC<sub>0,60</sub>N<sub>0,20</sub>, on calcule que 2 % d'une telle phase suffisent à expliquer la présence de 200 ppm d'azote dans le produit final (UC2 + traces de UC0.8N0.20). Il est donc très probable que la solubilité de l'azote dans la phase UC, est quasiment nulle, ce qui est conforme d'ailleurs aux résultaty d'autres auteurs /107.

- <u>Réactions UN + 1.85 C et UN 1.60 + 2.2 C -</u>

Dans les réactions UN + 1,85 C et UN<sub>1.60</sub> + 2,2 C, UC<sub>2</sub> apparaît dès 1400°C; lorsque les réactions ne sont pas terminées, UC, existe en présence d'un large excès de U(C,N). Lorsque la réaction est terminée, on obtient UC<sub>2</sub> en présence d'une certaine quantité de U(C,N) (environ 10 à 15 %) dont la composition est UC<sub>0.80</sub>N<sub>0.20</sub>, c'est-à-dire la composition limite déjà obtenue dans la réaction UN + 1C.

Ces réactions mettent bien en évidence : d'une part l'existence d'un carbonitrure limite en équilibre avec UC, dans le ternaire U(C,N), d'autre part la possibilité d'obtenir UC<sub>2</sub> dès 1400°C, par les réactions UN + 1,85 C et UN<sub>1.60</sub> + 2 C, qui confirme que la décomposition eutectoïde de U2C3 est abaissée.

#### IV-2 - Réactions du Carbone avec PuN.

Après avoir étudié les réactions du carbone avec UN, on a étudié les réactions du carbone avec PuN.

IV.2.1 - Elaboration de PuN.

IV.2.2 - <u>Réactions</u> Pu<u>N</u> + <u>x</u>C.

Dans la réaction PuN + xC, xC représente le nombre de mole de carbone ajouté à une mole de PuN.

Les additions de carbone sont cumulatives; on entend par là qu'on ajoute des quantités croissantes de carbone au produit obtenu par la réaction précédente. Les résultats sont rapportés dans le tableau XI.

PuN est préparé par la méthode décrite par ANSELIN <u>37</u>. Le produit final a la composition PuN<sub>0.98</sub>. Il est constitué de la monophase PuN. La nitruration a lieu à 350°C, puis le nitrure est recuit à 1400°C sous vide : son paramètre est a = 4,9052  $\pm$  4.10<sup>-4</sup> Å, ce qui correspond à un PuN très pur exempt d'oxygène.

Le carbone (graphite nucléaire) est mélangé intimement au nitrure, par mélange-broyage en broyeur à percussion; la poudre obtenue est compactée sous forme de pastilles de faibles diamètre et épaisseur. La réaction est effectuée sous vide secondaire, à 1400°C et 1600°C : on estime qu'elle est terminée à cette température, quand la pression est de l'ordre de 7.10<sup>-6</sup> mm de Hg dans l'enceinte à vide.

#### - 36 -

## <u>Tableau XI</u>

Réactions	Température	Phases (Compositions)	Paramètr <b>es</b> en Å
PuN + 0,08 C	première réaction à 1400°C (10 h.)	Pu(C <sub>0,08</sub> N <sub>0,92</sub> )	a = 4,9125 <u>+</u> 510 <sup>-4</sup>
	Recuit à 1600°C (5 heures) aucune réaction au cours du recuit	Pu(C <sub>0,08</sub> N <sub>0,92</sub> )	a = 4,9125 ± 510
Pu(C <sub>0,08</sub> N <sub>0,92</sub> ) + 0,12 C	Première réaction à 1400°C (12 h.)	Pu(C <sub>x</sub> ,N <sub>(1-x)</sub> bien défini +C	a = 4,9167 <u>+</u> 410 <sup>-4</sup>
PuN + 0,2 C	Deuxième réection à 1400°C (12 h.) après rebroyage	<sup>PuC</sup> o,20 <sup>N</sup> O,80	a = 4,9231 <u>+</u> 510 <sup>-4</sup>
	Première réaction à 1600°C (10 h.)	<sup>PuC</sup> 0,20 <sup>N</sup> 0,80	a = 4,9233 <u>+</u> 410 <sup>-4</sup>
Pu(C <sub>0,20</sub> N <sub>0,80</sub> ) + 0,20 C	Première réaction à 1400°C 12 heures léger dégazage vers 1350°C	Pu(C <sub>O,25</sub> N <sub>O,75</sub> ) Graphite libre	a = 4,9267 + 610 <sup>-4</sup>
PuN + 0,40 C	Recuit à 1600°C 8 heures	Pu(C <sub>0,25</sub> N <sub>0,75</sub> ) Graphite libre Pu <sub>2</sub> C <sub>3</sub> (traces)	a = 4,9263 <u>+</u> 4,10 <sup>-4</sup>
Pu(C <sub>0,20</sub> N <sub>0,80</sub> ) + 0,20C +0,15C	Première réaction à 1400°C 12 heures	Pu(C <sub>0,25</sub> N <sub>0,75</sub> ) Graphite libre Pu <sub>2</sub> C <sub>3</sub> (10 %)	a = 4,9267 $\pm 4.10^{-4}$
		Į	

Réactions	Température	Phases (Compositions)	Paramètres en A
PuN + 0,55 C	Recuit à 1600°C 6 heures	Pu(C <sub>0,25</sub> N <sub>0,75</sub> ) Graphite libre Pu <sub>2</sub> C <sub>3</sub> = 15 %	a = 4,9268 <u>+</u> 410 <sup>-4</sup>
Pu(C <sub>0,20</sub> N <sub>0,80</sub> ) +0,35C +0,20C	Rremière réaction à 1400°C 12 heures	Pu(C <sub>O,25</sub> N <sub>O,75</sub> ) Graphite libre Pu <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	a = 4,9268 <u>+</u> 510 <sup>-4</sup>
PuN + 0,75 C	Recuit à 1600°C 10 heures	PuC Graphite libre Pu <sub>2</sub> C <sub>3</sub> (22 %)	a = 4,9268 <u>+</u> 510 <sup>-4</sup>

## <u>Remarques générales</u>

Le	carbor	e	re	٤a
(10	נ)	Ρι	١N	+

Le produit de la réaction est un carbonitrure de plutonium en équilibre avec l'azote; l'équilibre est bivariant : la pression pN<sub>2</sub> dépend à la fois de la température et de la composition; sous vide dynamique la réaction est constamment déplacée dans le sens de formation du carbonitrure.

La réaction débute vers 1050°C (pression égale à 10<sup>-3</sup> mm de Hg), c'est-à-dire vers le même température que UN + xC.

La réaction est beaucoup plus difficile que la réaction UN + xC; même pour les faibles teneurs (x < 0,10) elle n'est pas complète en un seul traitement à 1400°C, il est nécessaire de rebroyer et de recuire à 1400°C pour achever la réaction.

igit sur PuN suivant

 $x C \longrightarrow Pu(N_{1-x} C_x) + x/2 N_2$ 

Le carbonitrure límite est plus riche en nitrure que son homoloque U(C,N); sa composition est PuC<sub>0.25</sub>N<sub>0,75</sub>.

C'était un résultat prévisible du fait que Pu<sub>2</sub>N<sub>3</sub> n'existe pas dans le système Pu N, et qu'on ne peut pas imaginer sa formation dans une étape intermédiaire de la réaction comme dans UN+C; l'azote est directement libéré par le carbone.

Entre 1400°C et 1600°C, on n'observe pas de variation dans la composition du carbonitrure limite, dont le paramètre reste rigoureusement constant.

Lorsqu'on a atteint le carbonitrure limite, le carbone en excès réagit difficilement sur Pu(C.N).

Même à 1600°C la réaction n'est pas totale : on ne peut pas transformer tout le carbone excédentaire en Pu<sub>2</sub>C<sub>3</sub>. Il subsiste toujours du carbone n'ayant pas réagi.

On trouve expérimentalement pour le mélange PuN + 0,75 C, une teneur en  $Pu_2C_3 = 22 \%$  alors qu'elle devrait être de 43 % d'après la composition du Pu(C,N); il subsiste donc la moitié de carbone libre. Il se pourrait qu'à la température de réaction, le carbone réagisse sur PuN, selon

 $PuN + C \longrightarrow Pu(C,N) + PuC_2$ et qu'au refroidissement PuC<sub>2</sub> se décompose selon

> $2 PuC_2 \longrightarrow Pu_2C_3 + C.$ Cette hypothèse expliquerait assez bien les resultats expérimentaux.

Dans la mesure où tout le carbone réagit sur Pu(C,N) pour donner Pu<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, on écrit la réaction

 $PuN + 1 C \longrightarrow 0,40 Pu(C_{0,25}N_{0,75}) + 0,30 Pu_2C_3 + 0,35 N_2$ 

PuN + xC. La figure (12) montre la variation du paramètre en fonction du nombre de moles de carbone ajouté à une mole de PuN. L'intersection entre les 2 parties rectilignes de la courbe donne la composition du carbonitrure limite A, en équilibre avec Pu<sub>p</sub>C<sub>p</sub>, soit  $PuC_{0,25}N_{0,75}$ . On extrapole pour  $PuC_{1,00}$  un paramètre a = 4,9910 ± 510<sup>-4</sup>Å en excellent accord avec les valeurs obtenues par d'autres extrapolations.

Réaction Pu 4,991 + 1

Ceci prouve, s'il en était besoin, que le carbone ajouté à PuN se retrouve intégralement dans la phase Pu(C.N), tant que le système est monophasé.

L'étude des réactions des nitrures mixtes (UPu)N s'inscrit à la suite des études de UN et PuN purs.

IV.3.1 - <u>Réactions (UPu)N + xC</u>.

méthode classique. (2)

IV.2.3 - Paramètre des carbonitrures obtenus par la réaction

$$\frac{1N + xC}{10^{-3} \text{ Å}} = \frac{5 \text{vstème UC} - PuC(1)}{4,989 \pm 3.10^{-3} \text{ Å}}$$

## IV-3 - Etude des réactions des nitrures mixtes (U-Pu)N avec le carbone.

Connaissant le comportement de UN et PuN purs, on pourra en inférer pour les (UPu)N un comportement analogue à celui de UN ou de PuN, suivant le rapport  $\frac{Pu}{U + Pu}$ 

La composition du nitrure mixte est celle des combustibles pour réacteurs rapides, soit  $\frac{Pu}{U + Pu} = 15$  %. A priori (UPu)N aura donc un comportement voisin de UN.

On a étudié la réaction (U,Pu)N + xC où xC représente le nombre de mole de carbone, ajouté à une mole de (UPu)N préparé par la

Les réactions sont effectuées sous vide secondaire à 1400°C et 1600°C. De même que pour PuN + xC, on estime ru'elles sont terminées, c'est-à-dire qu'elles n'évoluent plus, quand la pression est de l'ordre de 710<sup>-6</sup> mm de Hg dans l'enceinte à vide.

Les différentes compositions sont obtenues en ajoutant du carbone au produit issu de la réaction précédente. Les résultats sont rapportés dans le tableau XII.

<u>Tableau XII</u>	-	Réactions	(U,Pu)N + >	xC
--------------------	---	-----------	-------------	----

Réaction	Température	Phases (R X et micrographie) (composition)	Paramètres en A
UPuN + 0,5 C	Réaction à 1400°C 10 h.	(UPu)C <sub>0,5</sub> No,5	a = 4,9315 <u>+</u> 5j0 <sup>-4</sup>
UPuC <sub>0,5</sub> N <sub>0,5</sub> + 0,2 C \/ UPuN + 0,7 C	1º réaction à 1400ºC 12 h.	2 phases carbonitrures bien diffusées,dans les proportions 2/3 et 1/3 2/3 UPu(C <sub>0,5</sub> N <sub>0,5</sub> ) 1/3 UPu(C <sub>0,72</sub> N <sub>0,28</sub> ) + Graphite libre	$a = 4,9315$ $\pm 410^{-4}$ $a = 4,9423$ $\pm 510^{-4}$
	2º réaction à 1400ºC	<sup>UPu(C</sup> O,70 <sup>N</sup> O,30 <sup>)</sup>	a = 4,9414 <u>+</u> 5,10 <sup>-4</sup>
	Recuit à 1600° 10 heures	UPu(C <sub>0,70</sub> N <sub>0,30</sub> )	a = 4,9414 <u>+</u> 5,10 <sup>-4</sup>
UPu(C <sub>0,70</sub> N <sub>0,</sub> 30 + 0,1 C	1º Réaction à 1400ºC 10 h.	UPu(C <sub>0,73</sub> N <sub>0,27</sub> ) + Graphite libre	a =49437 <u>+</u> 410 <sup>-4</sup>
UPuN + 0,8 C	2° réaction à 1600°C 10 h,	UPuC <sub>0,75</sub> +N <sub>0,25</sub> (UPu) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> (traces)	a = 4,9452 <u>+</u> 410 <sup>-4</sup>

#### Remarques générales.

Le carbone réagit sur (UPu)N suivant la réaction :

(11) (UPu)N + xC  $\longrightarrow$  (UPu)(C<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>) + x/2 N<sub>2</sub>

l'azote.

Sous vide la réaction est constamment déplacée dans le sens de formation du carbonitrure.

Pour les teneurs molaires en carbone inférieures à 0,5 . la réaction est complète en quelques heures à 1400°C. Le carbonitrure obtenu est monophasé et bien défini (planche nº 5) : Il ne reste pas de graphite libre, un essai de dissolution chimique dans les acides dilués ne montrant aucun résidu.

Pour les teneurs en carbone supérieures ou égales à 0.7 C une seule réaction à 1400°C est insuffisante pour obtenir l'équilibre; il faut rebroyer et recuire le produit de nouveau à 1400°C. A 1600°C l'équilibre final est atteint beaucoup plus aisément. On vérifie par des essais de dissolution qu'il ne reste plus de graphite libre.

Le carbonitrure limite en équilibre avec (UPu)2C3 e une composition fixe bien définie : (UPu)C<sub>0.75</sub>N<sub>0.25</sub>\*

La composition n'évolue pas avec la température : elle est la mâme à 1400°C et 1600°C.

Lorsqu'on atteint le carbonitrure limite, le graphite réagit plus difficilement sur (UPu)C,N pour donner (UPu)<sub>2</sub>C<sub>3</sub>. Il en subsiste même une certaine quantité à l'état libre.

- 41 -

Le produit de la réaction est un carbonitrure en Equilibre avec

La réaction débute vers 1050°C, comme UN et PuN pur.

#### Conclusions.

La réaction (UPu)N + xC est analogue à la réaction UN + xC, quand  $\frac{Pu}{11 + Pu} = 15 \%$ .

Le carbonitrure limite a une composition voisine de  $U(C_{0.78}N_{0.22})$ limite.

La différence consiste dans le nature des phases en équilibre avec celui-ci : UC2 avec U(C0.78<sup>N</sup>0.22<sup>)</sup>, (UPu)2<sup>C</sup>3 avec UPuC0.75<sup>N</sup>0.25<sup>•</sup>

Ce résultat montre bien que (UPu)C<sub>2</sub> n'est

pas stable.

De mêma que pour PuC<sub>2</sub>, on pense qu'à la température de réection  $(U,Pu)C_2$  est la phase stable; au cours du refroidissement  $(UPu)C_2$ es transforme en (UPu)<sub>2</sub>C<sub>3</sub> + C, ce qui explique bien qu'il subsiste à la température ambiante du carbone non réagi.

Comme pour UN pur, on peut imaginer comme stade intermédiaire de la réaction la formation de la phase  $(UPu)_2N_3$  qui est comme on l'a vu le produit de la nitruration de UPuN à basse température.

#### IV.3.3 - Paramètre des carbonitrures

On a porté sur une courbe (figure 13) le paramètre des carbonitrures d'uranium plutonium, obtenus par la réaction (UPu)N + xC.

Lorsqu'on atteint le domaine biphasé (UPu)C,N + UPu)C, le paramètre du carbonitrure reste constant. L'intersection des deux portions de courbe donne la composition du carbonitrure UPuCO,75<sup>N</sup>O,25, en équilibre avec (UPu)2<sup>C</sup>3. L'extrapolation de le courbe, dans le domaine monophasé, à  $(UPu)C_{1,00}$  donne le paramètre a = 4,962 <u>+</u> 110<sup>-3</sup> Å, en accord avec les valeurs trouvées habituellement pour la teneur  $\frac{Pu}{U + Pu} = 15 \%$ . Ceci prouve

s'il en était basoin, que tout le carbone se retrouve bien dans la phase carbonitrure, dans le domaine monophasé.

De même que pour les carbonitrures d'uranium, les analysas ont montré que la teneur en oxygène n'excédait jamais 800 ppm. de sorte que l'influence sur la composition des phases et le paramètre est négligeable.

#### Application des réactions (UPu)N + xC.

Les réactions (UPu)N + xC peuvent constituer un mode d'élaboration des carbonitrures monophasés à partir des nitrures purs, dans la mesure où la composition en nitrure du carbonitrure est supérieure à 25 %. Toutefois il faut signaler que la réaction est moins facile que dans le cas des carbonitrures d'uranium.

On observe une déviation positive par rapport à la loi de Végard. avec un maximum pour la composition (UPu)CO.5NO.5. ANSELIN / 37 a signalé le même phénomène pour les solutions solides UC-UN.

#### V - ETUDES DES DIAGRAMMES TERNAIRES

#### V-1 - Diagramme ternaire U-C-N

Les études des réactions de l'azote sur UC, d'une part, et du carbone sur UN, d'autre part, ont permis l'établissement du diagramme ternaire U-C-N. Entre 1400°C et 1600°C, sous une pression de 5 à 6  $10^{-6}$  mm de Hg, la nature et la composition des phases en présence n'évoluent pæsensiblement, de sorte qu'un diagramme unique a été tracé pour cet intervalle de température.

Le diagramme ternaire résume l'effet d'addition du carbone ou de l'azote sur UC et UN, et permet de connaître les phases en présence en fonction de la composition. (figures 14 et 15).

Sur ce diagramme ternaire on distingue 5 zones.

#### Zone I.

Triangle limité par les sommets :  $U(C,N)_{D}$  , UN et N.

Si l'on ajoute du carbone à UN pur, on se déplace en composition sur la ligne UN-C du diagramme, figure 14. Lorsqu'on chauffe un tel mélange à 1400°C, sous vide, le carbone réagit sur UN en se substituant à l'azote qui se dégage et forme un carbonitrure. Le mélange perd de l'azote et sa composition évolue sur une ligne qui joint le point représentatif du mélange initial à "N", (figure 14), le mélange évolue pour aboutir finalement sur la ligne UC-UN Le produit final est un carbonitrure monophasé, dont la composition est fixée par le nombre de moles de carbone ajouté à une mole de UN. De même si l'on ajoute du carbone à un U(C,N)

monophasé, le carbone se substitue à l'azote et le carbonitrure s'appauvrit en nitrure. La composition évolue et se rapproche de la composition limite B.

représenté par B sur la ligne UC-UN.

phase dans les carbonitrures.

L'addition d'azote à UN pur, ou à U(C,N) est sans effet puisque l'azote fixé est libéré dès que l'on chauffe sous vide.

 $U(C_{1-x}N_x)$ .

#### Zone II.

La zone II est le triangle limité par les sommets U(C,N)<sub>R</sub>, UC<sub>2</sub> et N.

Lorsque l'on continue à ajouter du carbone à UN, on a vu qu'il ne déplace plus l'azote du carbonitrure, mais qu'il reste à l'état de seconde phase sous forme de UC2, dès que le carbonitrure atteint la composition limite UC<sub>0,80</sub>N<sub>0,20</sub>.

Toute composition U-C-N, dans cette zone, aboutit, à l'équilibre, au carbonitrure B limite en équilibre avec UC2.

Tout le carbone ajouté se retrouve donc intégralement dans la phase carbonitrure, jusqu'à la composition limite UC<sub>0.80</sub>N<sub>0.20</sub>

Par analogie avec le système U-C où l'addition de carbone à UC fait précipiter la phase  $U_2C_3$ , on peut écrire que l'addition de C à UN fait précipiter la phase  $U_2N_3$ . Mais à l'inverse de  $U_2C_3$ , U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> n'est pas stable et n'apparaît donc pas en tant que seconde

En conclusion toute composition (U,C,N) prise dans cette zone aboutit nécessairement, sous vide, à un carbonitrure monophasé On vérifie bien sur le diagramme qu'il est impossible d'obtenir UC pur à partir de la réaction UN + 1C.

#### Zone III

La zone III est le triangle limité par les sommets UC $_2$ , C, N.

Passée la composition globale UN + 20, le carbone reste à l'état libre en présence de UC<sub>2</sub>.

Ces résultats sont en double désaccord avec ceux d'AUSTIN et GERDS  $\sqrt{127}$  et de LIVEY  $\sqrt{117}$  : d'une part ils annoncent comme carbonitrure limite  $UC_{0,62}N_{0,38}$  de paramètre a = 4,9417 ± 6.10<sup>-4</sup> Å ce qui prouve que leur réaction n'est pas terminée et qu'ils n'ont pas atteint l'équilibre; d'autre part sur laur diagramme ils représentent un domaine ternaire UC<sub>2</sub> + U(C,N)<sub>limite</sub> + C : d'après ce tracé il serait donc impossible d'obtenir la phase UC<sub>o</sub> pure par la réaction UN + 2C : on a montré qu'il n'en est rien.

Etude du diagramme au voisinage de UC.

On distingue plusieurs domaines :

#### Zone IV

La zone IV est le triangle limité par les phases UC-U2C3 et U(C,N)

L'addition d'azote à UC se traduit par l'apparition de la phase U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> et la formation de carbonitrure : tout l'azote fixé se retrouve dans la phase carbonitrure dont la composition évolue depuis UC, jusqu'à une limite A égale à UC<sub>0.66</sub>N<sub>0.12</sub> à 1400°C. Cette limite correspond à la composition globale UC + 0,1 N.

L'addition d'azote ou de carbone à  $U(C_{1-x}N_x)$  monophasé a deux effets : l'apparition de la phase  $U_2C_3$  et l'enrichissement du carbonitrure en nitrure, jusqu'à la composition A.

#### Zones V et VI.

de A vers B.

#### Remarque.

#### V-2 - Diagramme ternaire Pu-C-N

Les résultats des réactions PuN + xC, d'une part, et PuC + xN, d'autre part, conduisent tout naturellement au diagramme

- 47 -

Lorsque la teneur en azote dépasse 5390 ppm (voir tableau nº II) on voit apparaître à côté de la phase U<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, la phase UC<sub>2</sub>. La composition du carbonitrure est fixe et égale à A. Il existe donc un domaine ternairs  $U(C,N) + U_2C_3 + UC_2$ . Pour les teneurs égales à 6000 ppm (UC + 0,1 N),  $U_2C_3$  disparaît et il ne reste que UC<sub>2</sub> en présence du carbonitrure dont la composition évolue

A partir de la composition (UC + 0,18 N) correspondant à  $\sqrt{N_2}$  = 10.000 ppm, il n'est plus possible d'ajouter de l'azote au système, puisqu'on pénètre dans la zone II, et tout azote fixé est éliminé dès que l'on chauffe à 1400°C sous vide.

Au dessus de 1600°C, les domaines V et VI sont confondus puisque  $U_2C_3$  se décompose en UC + UC<sub>2</sub> : il n'y a plus qu'un seul domaine dont les sommets sont UC, UC<sub>2</sub> et U(C,N)<sub>2</sub>.

ternaire Pu-C-N. Entre 1400°C et 1600°C on n'observe aucun chandement quant à la nature et la composition des phases à l'équilibre: une seule section de ce diagramme a été représentée pour l'intervalle de température 1400°C-1600°C (figures 16 et 17).

Le diagramme est divisé en guatre zones :

#### Zone I

Triangle limité par  $PuN - Pu(C,N)_{A}$  et N

Toute composition Pu-C-N prise dans cette zone aboutit sous vide à un carbonitrure  $PuC_{1-x}N_x$  monophasé, situé sur la ligne PuC-PuN.

On voit très bien sur la figure 16 l'évolution d'une telle composition; par suite de la réaction PuN + xC, le produit perd de l'azote et la composition se déplace sur une ligne qui joint N à la composition initiale, pour finir sur la ligne PuC-PuN.

Toute addition de carbone à un carbonitrure est sans effet sur la structure du carbonitrure qui reste monophasé et dont la composition seule varie.

#### Zone II

Triangle limité par  $Pu_2C_3 - Pu(C,N)_A$  et N

Au delà de la composition PuN + 0,25 C, on a vu que le carbone ne se substitue plus à l'azote dans Pu(C,N) dont la composition A reste fixe et égale à PuC.25<sup>N</sup>0.75, mais réagit sur Pu(C,N) pour donner Pu<sub>2</sub>C<sub>3</sub> : le produit final est biphasé.

avec la teneur en carbone.

#### Zone III.

Triangle limité pa:

Lorsque la composition globale atteint PuN + 1,5 C, le produit final n'est plus composé que de Pu<sub>2</sub>C<sub>3</sub> et C. Il peut cependant subsister des traces de Pu(C,N) hors d'équilibre.

Phases en présence :  $Pu_2C_3 + C$ 

#### Zone IV.

C'est la zone autour de PuC pur. L'addition d'azote à PuC pur a un double effet, d'une part l'apparition de  $Pu_2C_3$ , d'autre part la formation d'un carbonitrure Pu(C,N), dont la composition évolue depuis PuC pur, jusqu'au Pu(C.N) limite.

Toute composition prise dans la zone II sera constituée à l'équilibre, de Pu(C,N) + Pu<sub>2</sub>C<sub>3</sub>. La quantité de Pu<sub>2</sub>C<sub>3</sub> croît

Triangle limité par PuC - Pu<sub>2</sub>C<sub>3</sub> et Pu(C,N) .

Phases en présence : Pu(C,N)\_Pu<sub>2</sub>C<sub>3</sub>.

Ce domaine est bien plus vaste que dans le système U-C-N, c'est-à-dire qu'on peut substituer beaucoup de carbone par l'azote, en gardant (C + N) constant. Par exemple on a vu qu'on avait pu préparer un carbonitrure à 70 % de pitrure, en présence de  $Pu_2C_3$ , en fixant une quantité d'azote de 15.540 ppm (3) Le carbonitrure en équilibre a le paramètre très proche du carbonitrure limite,  $a = 4,928 \pm 0,001$  Å

#### V-3 - Diagramme ternaire (U.Pu)C.N

Connaissant les diagrammes relatifs à U et Pu purs, on peut en inférer pour les mixtes (U,Pu) un comportement analogue à U ou Pu, suivant la tensur en plutonium.

Le carbonitrure limite dans le système (U.Pu)C.N aura a priori une composition intermédiaire entre 20 et 75 % de nitrure.

On a établi le diagramme (U,Pu)C,N pour une teneur en plutonium intéressante pour les réacteurs rapides, c'est-à-dire voisine de 15 %.

Ce diagramme est basé sur les résultats des réactions (U,Pu)N + xC,  $(U,Pu)_2N_3 + 1C$ . Il est établi pour des températures comprises entre 1400°C et 1600°C. De même que pour les ternaires U-C-N et Pu-C-N, on a représenté une seule section pour cet intervalle de température (figure 18).

Pour les teneurs en nitrure inférieures à 40 %, le diagramme est valable jusqu'à 1700°C. A partir de cette température, sous vide poussé, le carbonitrure commence à se dissocier et sa composition varie en même temps qu'apparaît une phase métallique (U.Pu).

Le diagramme ressemble fortement au diagramme U(C.N) mis à part le fait que la phase en équilibre avec (U Pu) $C_{1-x}N_x$  est (U Pu)<sub>2</sub>C<sub>3</sub>. MC<sub>2</sub> n'apparaît dans la zone biphasée qu'au dessus de 1650°C.

On trouve pour le carbonitrure limite A en équilibre avec (UPu)<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, la composition (U Pu)C<sub>0.75</sub>N<sub>0.25</sub>, très voisine de UC<sub>0,80</sub>N<sub>0,20</sub>.

Sur le diagramme d'équilibre on distingue plusieurs zones :

#### Zone I

limitée par (U Pu)N, (U Pu)C,N<sub>A</sub> et N

Sous vide, l'azote est éliminé et toute composition initiale (U Pu)-C-N prise dans cette zone aboutit à un carbonitrure monophasé, dont le point représentatif est situé sur la ligne (U Pu)C - (U Pu)N.

L'addition d'azote n'a aucun effet; l'addition de carbone entraîne une évolution de la composition du carbonitrure vers A, tout en restant monophasé.

#### Zone II

#### Zone III

- 51 -

Cette large zone présente donc un intérêt considérable dans la fabrication de carbonitrures monophasés.

limitée par (U Pu)(C,N) - (U Pu)<sub>2</sub>C<sub>3</sub> et N

Dans cette zone le carbonitrure final est biphasé quelle que soit la teneur initiale. Il est en équilibre avec (U Pu)2C3 et sa composition est fixe et égale à (U Pu) C<sub>0.75</sub> N<sub>0.25</sub>. Les phases sont : (U Pu)(C,N) + (U Pu)<sub>2</sub>C<sub>3</sub> + N<sub>2</sub>

limitée par (U Pu)<sub>2</sub>C<sub>3</sub> - C et N

Les phases en présence sont :  $(U Pu)_2C_3 + C + N_2$ 

#### Zone IV

limitée par (U,Pu)C, (U Pu)<sub>2</sub>C<sub>3</sub> et (U Pu)(C,N)

C'est la zone des carbures purs ou faiblement chargés an azote.

On sait que l'addition d'azote à un carbure pur, provoque l'apparition de (U Pu)<sub>2</sub>C<sub>3</sub> et l'introduction d'azote dans le carbure.

La quantité de (U Pu)<sub>2</sub>C<sub>3</sub> est directement liée à l'azote ajouté. Le point représentatif du système se déplace sur la ligne qui joint (U Pu)C pur à N. Le carbonitrure évolue en composition jusqu'à la limite A. Lorsque le point représentatif est sur la ligne joignant (U Pu)<sub>2</sub>C<sub>3</sub> et A, le système ne peut plus évoluer, puisque toute addition supplémentaire d'azote est éliminée par chauffage à 1400°C.

Dans cette zone, toute addition de carbone ou d'azote à un (U Pu)C.N monophasé se traduit aussitôt par l'apparition d'une seconde phase (U Pu) 2Ca.

Le point A correspond au point de rencontre des deux réactions

 $(U Pu)C + N \longrightarrow (U Pu)_2C_3 + (U Pu)C_3N$  $(U Pu)N + C \longrightarrow (U Pu)_2N_3 + (U Pu)C_N$ et

Il y a analogie complète entre le système U(C,N) et le système (U Pu)C.N à 15 % de plutonium.

Phases :  $(U Pu)_2C_3 + (U Pu) C_{1-x} N_x$ .

et de leurs solutions solides.

<u>Nitruration</u> <u>de\_UC, PuC\_et (U,Pu)C</u>

formés en nitruree.

$$UC + 0,8 N_2$$
  
 $PuC + 0,5 N_2$   
 $2 (U_{0.85}Pu_{0.15})$ 

Nitruration de\_UC2

la réaction est du type  $UN_{2-x} C_x$ .

<u>Nitruration des oxycarbures</u>

- La réaction de nitruration des oxycarbures s'écrit :  $U(C, B) \xrightarrow{+ N_2} UN_{1,60} + C + UO_2$ 

<u>nitrurés.</u>

L'azote est fixé sur les carbures à température ambiante ou modérée. Après réaction sous vide ( $p = 5.10^{-6}$  mm de Hg) de ces

- 53 -

#### CONCLUSION

I - Réactions avec l'azote des carbures d'uranium et de plutonium

- A température modérée, de l'ordre de 400°C, sous pression d'azote, les carbures UC, PuC et (U,Pu)C sont totalament trans-

écrivent comme suit :

---- UN1.60 + C --> PuN + C  $(U_{0,85}^{Pu}_{0,15})$  + 1,5 N<sub>2</sub>  $\longrightarrow$   $(U_{0,85}^{Pu}_{0,15})$  N<sub>3</sub> + 2 C

- Quelles que soient les conditions expérimentales, la nitruration de UC<sub>2</sub> n'est pas complète : on pense que le terme final de

Réactions sous vide des carbures partiellement et totalement\_

carbures partiellement ou totalement nitrurés, on obtient des carbonitrures hyperstoechiométriques, constitués d'une phase M(C.N) en équilibre avec le carbure supérieur.

La composition de la phase M(C,N) dépend de la quantité d'azote initialement fixée sur le carbure, mais ne peut jamais dépasser une composition limite bien définie :

$$\begin{array}{c} a & 1400 \,^{\circ}\text{C} & U^{\circ}_{0,78} \,^{N}_{0,22} & Pu^{\circ}_{0,25} \,^{N}_{0,75} & (U,Pu) \,^{\circ}_{0,75} \,^{N}_{0,25} \\ \hline a & 1600 \,^{\circ}\text{C} & U^{\circ}_{0,80} \,^{N}_{0,20} & Pu^{\circ}_{0,25} \,^{N}_{0,75} & (U,Pu) \,^{\circ}_{0,75} \,^{N}_{0,25} \\ \end{array}$$

La nature du carbure supérieur en équilibre avec la phase M(C,N) dépend de la composition du carbonitrure :

<sup>U</sup> 2 <sup>C</sup> 3	jusqu'à	U C <sub>0,88</sub> N <sub>0,12</sub>
$U_2C_3 + UC_2$	pour	<sup>U C</sup> O,88 <sup>N</sup> ŭ,12
UC 2	au delà de	<sup>U C</sup> 0,88 <sup>N</sup> 0,12

Dans tous les cas, le carbure supérieur en présence de (U,Pu) C<sub>1-x</sub> N<sub>x</sub> est (U Pu)<sub>2</sub>C<sub>3</sub> pour les températures inférieures à 1650°C.

II - Etude des réactions avec le carbone, des mitrures d'uranium et de plutonium et de leurs solutions solides.

- Sous vide le carbone réagit sur les nitrures dès 1100°C.

- En présence de UC, UN<sub>1.60</sub> et C, on a mis en évidence une réaction de formation de UC2, dès 600°C en tube scellé.

- Sur les carbures totalement nitrurés, on a mis en évidence les réactions suivantes, à 1400°C sous 5.10<sup>-6</sup> mm de Hg :

 $UN_{1,60} + C \longrightarrow 0,82 U(C_{0,78}N_{0,22}) + 0,18 UC_{2} + 0,41 N_{2}$  $(U,Pu)_2N_3 + 2C \longrightarrow 1,34 (U,Pu)(C_{0,75}N_{0,25})$  $+ 0,34 (U,Pu)_{2}C_{3} + 1,33 N_{2}$ 

<u>Réaction avec UN</u> La réaction s'écrit : UN + x C -

en carbone.

La composition du carbonitrure limite est :

à 1400°C

à 1600°C

Réaction avec PuN

La réaction s'écrit :

$$\xrightarrow{\text{UN}}$$
 UN<sub>1-x</sub> C<sub>x</sub> + x/2 N<sub>2</sub>

- x < 0,8 : le carbone se substitue entièrement à l'azote; la composition du carbonitrure formé est fixée par la teneur

-0,8 < x  $\leq$  1 : le carbone se substitue à l'azote jusqu'à ce que la composition du carbonitrure formé atteigne une limite bien définie. L'excès de carbone se retrouve sous forme de carbure supérieur UC2. UC2 est stable au dessus de 1200°C.

UC0.78 N0.22 UC<sub>0,80</sub> N<sub>0,20</sub> On écrit la réaction pour x = 1, à 1400°C :  $UN + C \longrightarrow 0,82 U C_{0.78} N_{0.22} + 0,18 UC_{2} + 0,41 N_{2}$ 

 $PuN + xC \longrightarrow Pu N_{1-x} C_x + x/2 N_2$ 

- x < 0,25 : le carbone se substitue à l'azote : le carbonitrure a sa composition fixée par la teneur en carbone.

- 0,25 < x  $\leq$  1 : le carbone se substitue à l'azote jusqu'à ce que la composition du carbonitrure formé atteigne une limite : l'excès de carbone se retrouve alors sous forme de  $Pu_2C_3$ .

La composition du carbonitrure limite est la même à 1400°C et 1600°C : Pu C<sub>0.25</sub> N<sub>0.75</sub>.

Pour x = 1, on écrit la réaction à 1400°C et 1600°C

Pu N + C  $\longrightarrow$  0,40 Pu(C<sub>0.25</sub>N<sub>0.75</sub>) + 0,30 Pu<sub>2</sub>C<sub>3</sub> + 0,35 N<sub>2</sub>

<u>Réaction\_avec (U,Pu)\_N\_</u>

Le rapport <u>Pu</u> a été choisi voisin de la composition intéressante pour les réacteurs rapides, c'est-à-dire égale à 15 %.

La réaction est analogue à celle se produisant avec UN et s'écrit :

(U,Pu) N + xC  $\longrightarrow$  (U,Pu) N<sub>1-x</sub> C<sub>x</sub> + x/2 N<sub>2</sub>

Le carbonitrure limite a la même composition à 1400°C et 1600°C soit : (U<sub>0,85</sub> Pu<sub>0,15</sub>) C<sub>0,75</sub> N<sub>0,25</sub>.

La réaction s'écrit pour x = 1 :

 $(U,Pu) N + C \longrightarrow 0,67 (U,Pu) C_{0,75} N_{0,25} + 0,17 (U,Pu)_2 C_3 + 0,41 N_2$ 

## III - Diagramme ternaire et applications à la fabrication des combustibles.

- Les résultats précédents ont permis de tracer les diagrammes ternaires, entre 1400°C et 1600°C :

Une des applications immédiates de ces diagrammes ternaires est la fabrication des combustibles du type carbures.

- Carbures -

L'obtention de carbures monophasés exempts de sesquicarbure exige des conditions de fabrication très sévères [2].

On a vu en effet que la seule contamination par l'azote des poudres de carbures nécessaires au frittage suffit à expliquer la présence d'une certaine quantité de phase parasite M<sub>2</sub>C<sub>3</sub> dans les monocarbures. La quantité de M<sub>2</sub>C<sub>3</sub> peut être facilement évaluée en remplaçant  $(N_27)$  par son équivalent carbone.

En fait de nombreuses fabrications de carbures pour des expériences d'irradiation ont montré que l'on pouvait facilement réduire la quantité de  $M_2C_3$  à un pourcentage extrêmement faible (  $\leqslant$  1 %) dans les carbures moyennement denses ( $\leq 94 \%$ )  $\overline{147}$ )

#### - Carbonitrures -

Application à la fabrication des combustibles du type carbures.

On peut en travaillant dans des conditions particulières / 47 qu'on ne développera pas ici, réduire à une valeur minimum le taux de contamination en azote et du même coup la teneur en M<sub>2</sub>C3. Le carbure contient alors un faible pourcentage de  $M_2C_3$  (2 à 3 %).

Il est possible d'obtenir des carbonitrures monophasés dans un large intervalle de composition : à partir de 25 % de nitrure jusqu'à 100 %; cee carbonitrures sont nécessairement monophasés. Dans la mesure où on voudra éviter à tout prix la présence d'une seconde phase type  $M_2C_3$  dans un combustible très dense, les carbonitrures s'avèrent donc très intéressants puisqu'ils permettent d'obtenir à tout coup une monophase cubique faces centrées analogue aux carbures; leurs propriétés physiques semblent d'autre part assez proches  $\sqrt{13}$  de celles des carbures purs.

On a vu qu'il est possible de les préparer par réaction directe du carbone sur les nitrures; pour les teneurs moyennes en nitrures, entre 25 % et 50 %, la réaction est complète à 1600 °C, en quelques heures : les carbonitrures obtenus sont parfaitement définis. Ils ne présentent pas de différence avec ceux préparés par la voie classique : mélange-réaction (UH<sub>3</sub> + PuH<sub>3</sub> + C), d'une part, et (UPu) N d'autre part. La méthode a l'avantage d'éviter la préparation du mélange (UH<sub>3</sub> + PuH<sub>3</sub> + C) et d'être par conséquent plus économique. Dans le cas des combustibles poreux, on peut espérer obtenir le carbonitrure de densité désirée en une seule opération : les réactions (U Pu N) + x C seront alors envisagées comme une méthode de fabrication des carbonitrures.

- Nitrures -

Pour les nitrures purs, il n'y a aucun problème quant à l'obtention d'une monophase. Les nitrures frittés sous vide sont toujours monophasés puisque la phase M<sub>2</sub>N<sub>3</sub> ne peut exister dans ces conditions.

<u>[1</u> 7	R. PASCARD Etudes pr et les so de plutor Fourth P:
<u>[</u> 27	F. ANSELIN, G. Carbides London (1
<u>[3</u> 7	F. ANSELIN Préparati d'uranium Rapport (
<u> </u>	R. LORENZELLI, Rapport (
<u>/</u> 57	J. MELAMED Communica
<u>[6</u> 7	A. MARTIN Note C.E.
7ב-7	MASAHURO KATSUF On the fo Journal o p. 22-26
<u>/в</u> 7	Jossph BUGL, Ar Internati in nuclea
<u>[</u> 27	T. DHMICHI, T. Reaction 4th. US -
<u>∠10</u> 7	S. IMOTO, T. SA Carbides London (1

#### **BIBLIOGRAPHIE**

réliminaires sur le système plutonium-carbone olutions solides carbure d'uranium - carbure nium. lansee seminar. June 20-24, 1961. Reutte/Tyrol DEAN, R. LORENZELLI, R. PASCARD in nuclear Energy. Mac Millan & C° Ltd 1964) V I page 113 ion et Etudes des nitrures et carbonitrures m et de plutonium. C.E.A. - R. 2988 A. MARTIN; R. SCHICKEL C.E.A. - R. 2997 ation personnelle .A. N 848 (1967) RA, SHOSHUKE IMOTO et TADO SANO ormation of UC N of Nuclear Science and technology, 1. No 1 (1964) rthur A. BAUER ional Symposium on compounds of Interest ar technology (1964) TAKOHASHI et T. KIKUCHI of uranium mononitride with carbon - Japon - Meeting - Richland Sept. 1967 NO. in nuclear Energy. Mac Millan & C° Ltd 964) Vol. 1. page 7

- J. HENNEY, D.T. LIVEY, N.A. HILL Some effects of oxygen and nitrogen as impurities, on equilibris in the uranium-carbon system A.E.R.E. - R. 4176
- <u>∠ī</u>27 A.E. AUSTIN et A.F. GERDS The uranium-nitrogen-carbon-system Report Nº BMI 1272
- J.C. VAN CRAEYNEST, J.C. WEILBACHER Rapport C.E.A. à paraître
- <u>\_147</u> R. LORENZELLI, P. PETIT Rapport C.E.A. à paraître

.

Manuscrit reçu le 4 avril 1968



Absence de UO<sub>2</sub>

- Spectre de diffraction de UC broyé sous azote 190 heures à température ambiante. Azote fixé ~ 17.000 ppm - Apparition de la phase UN



- <u>Figure 2</u> A) Spectre de diffraction de UC, nitruré à 430°C sous 2 atmosphères : UC a complètement disparu ; UN<sub>x</sub> est la seule phase présente.
  - B) Spectre de UN après recuit en tube scellé à 800°C absence de UN<sup>X</sup>

2 2 % U2G

calculé mesuré სევ სევ Ю





•

de U2C3

B) Spectre de diffraction de UC, ayant subi 4 frittages successifs (teneur en azote = 2400ppm) présence de  $U_2C_3$ ; quantité = 10,5%







<u>Figure 7</u> - Recuit en tube scellé (730°C) du mélange UC + (UN +C) - teneur en azote = 17.000 ppm. Réaction complète :  $UN_x$  a disparu au profit de UC<sub>2</sub>

1



<u>Figure 8</u> - Recuit en tube scellé du mélange UC + (UN +C) Réaction incomplète ; présence des phases<sup>x</sup> UC, UN, UC<sub>2</sub>, UN<sub>x</sub>











.



FIG 15



•





**S**#

ì

.

#### PLANCHE N<sup>0</sup> 1



60 µ

Carbonitrure d'uranium, obtenu par la réaction UN<sub>1,60</sub> + C à 1400°C, suivie d'un recuit à 1700°C (densité = 70%) - structure biphasée : matrice de  $U(C_{0,80}N_{0,20}) + UC_2$ . On distingue également des précipités de  $U(C_{0,80}N_{0,20})$  dans  $UC_2$ 

# PLANCHE Nº 2



Carbonitrure d'uranium  $U(C_{0,70}N_{0,30})$  préparé par la réaction UN + 0,70C à 1400°C, suivie d'un recuit à 1600°C (densité = 90%) - structure monophasée

4 0<del>0</del>



#### PLANCHE Nº 3

30 µ

Carbonitrure d'uranium, préparé par la réaction UN + 1C à 1400°C, suivie d'un recuit à 1600°C (densité = 80%) - structure biphasée :  $U(C_{0,80}N_{0,20}) + UC_2$  (plages blanches). Remarquer que  $UC_2$  ne forme pas de précipités type Widmanstatten



.



 $UC_2$  obtenu par la réaction  $UC + C \ge 1600°C$ (densité = 90%). Présence de gros grains de UC<sub>2</sub> au milieu d'un magma de petits grains. Remarquer les précipités en chevrons de U(C,N) dans les grains de UC<sub>2</sub>

,

30 p



Carbonitrure mixte  $(U_{0,85}^{Pu}_{0,15})C_{0,70}^{N}_{0,30}$ obtenu à partir de la réaction : (U,Pu)N + 0,70C à 1400°C, suivie d'un recuit à 1600°C (densité = 87%) - Structure monophasée

# PLANCHE Nº 5

.

30 µ

#