PREMIER MINISTRE
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

C E A - R 2871

MESURE DE LA TENSION DE VAPEUR DU BIOXYDE D'URANIUM UO_2 PAR LA METHODE D'EFFUSION

par

Roland W. OHSE

Rapport C E A - R 2871

1965
Fa

CENTRE D'ÉTUDES
NUCLÉAIRES DE FONTENAY-aux-ROSES

CEA-R 2871 - OHSE Roland W.

MESURE DE LA TENSION DE VAPEUR DU BIOXYDE D'URANIUM UO_2
PAR LA METHODE D'EFFUSION

Sommaire.- On décrit un appareil destiné à la mesure des tensions de vapeur par la méthode d'effusion de KNUDSEN. L'échantillon contenu dans une cellule en tungstène est chauffé par bombardement électronique.

Après examen critique des divers facteurs affectant l'exactitude des mesures, à savoir :

- homogénéité et mesure de la température dans la cellule d'effusion,
- facteur de "CLAUSING" et loi de distribution en cosinus des molécules effusées,
- compatibilité à chaud entre le matériau de la cellule et le matériau étudié.

On a procédé à la mesure de la tension de vapeur de UO_2 qui est relativement bien connue.

Entre 2200 et 2800°K les points expérimentaux se placent sur une courbe :

$$\log. p_{mm} = 12,4264 - \frac{3,3183\ 10^4}{T}$$

./.

CEA-R 2871 - OHSE Roland W.

VAPOUR PRESSURE STUDIES OF URANIUM DIOXIDE UO_2
BY THE EFFUSION METHOD

Summary.- A high temperature apparatus for vapour pressure measurements by KNUDSEN effusion method is described. Sample is heated in a tungsten cell in an electronic bombardment furnace.

Several critical factors affecting the accuracy of measurements such as :

- temperature distribution and measurement in the effusion cell,
- CLAUSING factor and molecular flow,
- compatibility between cell material and sample heated, are discussed with careful attention.

Vapour pressure of UO_2 has been studied between 2200 and 2800°K. Experimental points fit a curve expressed by :

$$\log. p_{mm} = 12,4264 - \frac{3,3184.10^4}{T}$$

en bon accord avec les valeurs citées dans la littérature.

1965 72 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

which is in good agreement with previous results of literature.

1965 72 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS VIIIème.

The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS VIIIème.

- Rapport CEA - R 2871 -

SERVICES DES ELEMENTS COMBUSTIBLES AU PLUTONIUM

ET D'ETUDES RADIOMETALLURGIQUES

Section d'Etudes des Céramiques à base de Plutonium

MESURE DE LA TENSION DE VAPEUR DU BIOXYDE D'URANIUM UO_2

PAR LA METHODE D'EFFUSION

par

Roland W. OHSE

Septembre 1965

REMERCIEMENTS

L'auteur remercie vivement le Dr. J. BLIN, Directeur de l'Institut Européen des Transuraniens (EURATOM) de Karlsruhe, et le Dr. R. PASCARD, Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et les fructueuses discussions tout au long de sa réalisation.

La partie analyse par diffraction de rayons X a été effectuée par Monsieur F. ANSELIN, Services des Eléments Combustibles au Plutonium et d'Etudes Radiométallurgiques, Section d'Etudes des Céramiques à base de Plutonium.

Les analyses fluorimétriques et colorimétriques ont été effectuées par Monsieur G. BAUDIN, Service d'Etudes Analytiques, Section de Chimie Analytique Appliquée, à Saclay.

Une partie de la construction de l'appareil et l'ensemble des mesures ont été effectuées par Monsieur G. KRAMER et Monsieur T. STEEMERS.

TABLE DES MATIERES

		Page
I -	INTRODUCTION	1
II -	RESUME ET CONCLUSION	2
III -	TECHNIQUES EXPERIMENTALES	3
	III-1. Les méthodes d'effusion	3
	III-2. Appareillage et technique expérimentale	6
	III-3. La cellule d'effusion	7
	III-4. Mesure et contrôle de la température	13
	III-5. Techniques analytiques	21
IV -	PRINCIPES THEORIQUES	23
	IV-1. Théorie mathématique de la méthode d'effusion	23
	IV-2. Propriétés thermodynamiques	27
V -	RESULTAT DES MESURES DE TENSION DE VAPEUR - CALCUL DES CONSTANTES THERMODYNAMIQUES	36
	V-1. Méthodes d'examen	36
	V-2. Mesures de la tension de vapeur de UO_2 entre 2200 et 2800°K - Résultats	38
	V-3. Interprétation thermodynamique des mesures de tension de vapeur et discussion des résultats	39
	BIBLIOGRAPHIE	43

MESURE DE LA TENSION DE VAPEUR DU BIOXYDE D'URANIUM UO_2 PAR LA METHODE D'EFFUSION

I - INTRODUCTION

Les températures mises en jeu lors de l'utilisation des combustibles réfractaires sont telles qu'il devient nécessaire de tenir compte de leur tension de vapeur comme cause possible de migration de matière au sein du combustible, et même de variation de composition dans le cas des combustibles mixtes à base d'uranium et de plutonium.

On décrit ici un appareil destiné à la mesure des tensions de vapeur par la méthode de KNUDSEN.

Les premières mesures ont été effectuées sur UO_2, dont la tension de vapeur est relativement bien connue.

II - RESUME ET CONCLUSION

On décrit le mode de réalisation de l'appareil. L'échantillon contenu dans une cellule en tungstène, est chauffé par bombardement électronique.

On a examiné en détail, tant du point de vue expérimental que théorique, les facteurs principaux qui conditionnent l'exactitude des mesures, à savoir :

- l'homogénéité et la mesure de la température de la cellule d'effusion,
- les conditions d'écoulement moléculaires - facteur de CLAUSING,
- les conditions à remplir pour obtenir une loi de distribution en cosinus,
- la compatibilité entre le matériau de la cellule et le composé étudié.

La tension de vapeur de UO_2 mesurée entre 2200 et 2800°K a été trouvée égale à :

$$\log . p_{mm} = 12,4264 - \frac{3,3183}{T} \; 10^4$$

en bon accord avec les valeurs citées dans la littérature.

III - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III-1. LES METHODES D'EFFUSION

La méthode de LANGMUIR (1) et la méthode d'effusion de KNUDSEN (2) constituent les deux méthodes conventionnelles de mesure de la tension de vapeur à haute température pour des valeurs comprises entre 10^{-8} et 10^{-1} mm Hg.

La méthode de LANGMUIR (ou mesure de la vitesse d'évaporation) consiste à déterminer la perte de poids d'un échantillon chauffé sous vide à température constante pendant un temps donné, les parois de l'enceinte à vide étant refroidies pour condenser la matière évaporée.

La précision de la méthode de LANGMUIR est limitée en raison des diverses approximations (4) que l'on introduit lorsque l'on évalue successivement la surface d'évaporation de l'échantillon, ainsi que la température effective de cette surface et le gradient thermique dans l'échantillon.

Dans le cas d'une contamination de la surface (3) ou de la présence d'impuretés, la surface effective d'évaporation change, elle diminue d'autant plus que le diamètre de l'échantillon décroît.

La température effective d'évaporation ne peut être déterminée en utilisant un trou de visée remplissant les conditions du corps noir, puisque celle-ci est égale à la température de la surface, il faut donc tenir compte des corrections d'émissivité spectrale de la surface pour évaluer cette température.

Les corrections de pouvoir émissif d'une surface d'oxyde donné ne sont connues que rarement avec précision, d'autant plus qu'elles varient suivant l'état de cette surface.

De plus, dans le cas d'un gradient thermique dans l'échantillon, la volatilisation n'a pas lieu avec la même intensité dans les zones où la température est différente.

On peut remédier partiellement à ces inconvénients en utilisant un échantillon cylindrique chauffé par courant haute fréquence, mais dans notre cas, la conductibilité électrique de UC_2 ne permet de tirer de cette méthode les avantages que l'on serait en droit d'attendre.

Dans le cas de la méthode d'effusion de KNUDSEN, l'échantillon est à l'intérieur d'une cellule dite d'effusion dans laquelle la vapeur est en équilibre avec la phase condensée. La vitesse d'écoulement sous vide de la vapeur à travers un petit orifice dépend de la tension de vapeur de la phase condensée. On peut déterminer cette vitesse d'écoulement à travers l'orifice soit en mesurant la perte de poids totale de l'ensemble cellule-échantillon, soit en recueillant sur des écrans la vapeur condensée à la sortie de la cellule puis en analysant le dépôt. On peut aussi, à l'aide d'un type spécial de cellule, mesurer le couple qui s'exerce lorsque la vapeur s'échappe par deux trous excentrés(5,6).

La plupart des approximations que l'on introduit avec la méthode de LANGMUIR ne sont plus nécessaires avec la méthode d'effusion de KNUDSEN. Ainsi, il n'est plus nécessaire de connaître la surface d'évaporation de l'échantillon (elle devait être bien définie dans le cas de la méthode de LANGMUIR), il suffit seulement de connaître la surface de l'orifice de la cellule par lequel s'échappe la vapeur.

Cependant même avec la méthode de KNUDSEN, méthode que nous avons utilisée au cours du présent travail, il est nécessaire qu'un certain nombre de conditions (7, 8) soient remplies pour obtenir de bonnes mesures quantitatives à haute température.

- le matériau de la cellule ne doit pas réagir avec le corps étudié, il doit être stable et posséder une tension de vapeur très basse dans tout le domaine de température utilisé pour les mesures,
- la température doit être uniforme dans l'ensemble de la cellule, elle doit demeurer constante tout au long de l'expérience,
- l'orifice doit posséder des bords à arêtes vives pour éviter toute perturbation à la loi de distribution angulaire en cosinus qui gouverne l'échappement des molécules de vapeur à la sortie de l'orifice. CLAUSING a calculé ce que l'on appelle la " probabilité de transmission " d'un orifice circulaire de diamètre et hauteur donnés,
- par suite de l'échappement de la vapeur à travers l'orifice, la pression qui règne à l'intérieur de la cellule en régime permanent, est légèrement inférieure à la pression d'équilibre à température donnée. On ne peut négliger cette différence de pression que moyennant certaines conditions géométriques relatives à la surface d'évaporation et celle de l'orifice,
- le coefficient de condensation des atomes de vapeur sur l'écran ne doit pas être inférieur à l'unité sinon il doit être connu ou mesuré avec présicion.

III-2. APPAREILLAGE ET TECHNIQUE EXPERIMENTALE

L'ensemble de l'appareil, schématisé (fig.1a) a été spécialement conçu pour mesurer les pressions de vapeur et connaître les processus d'évaporation par la méthode d'effusion entre 1400 et 3000°C.

Cet appareil convient particulièrement aux recherches sur les matériaux réfractaires à haut point de fusion.

Le chauffage par bombardement électronique de la cellule d'effusion est décrit chapitre III-3. La stabilisation de la température a lieu par régulation de puissance appliquée au four. Une certaine fraction de la vapeur qui s'échappe de la cellule passe à travers un collimateur C de 23 mm de diamètre placé à 85 mm de l'orifice de la cellule, la vapeur est condensée sur un écran d'aluminium refroidi de 0,5 mm d'épaisseur. Les écrans d'aluminium sont décapés chimiquement dans une solution de soude. Un cache à manoeuvre magnétique permet d'exposer les écrans au faisceau (ou de l'interrompre) dans des conditions déterminées de temps et de température. Une pige graduée manoeuvrée de l'extérieur au moyen d'un aimant permet de mesurer la distance orifice-écran sans interrompre le bombardement.

Les écrans disposés dans une cassette en aluminium sont logés dans un bloc magasin de cuivre refroidi à l'eau ou à l'azote liquide.

Un éjecteur à commande magnétique permet, le remplacement de l'écran exposé au faisceau par un écran vierge. L'ouverture d'une vanne d'un type spécial pouvant tenir un vide élevé, associée à l'installation de pompage, permet le transfert des écrans exposés et leur sortie de l'enceinte dans un magasin.

On peut ultérieurement récupérer l'écran exposé sans " casser ", le vide ni couper le four à bombardement. Une fois l'écran sorti de l'appareil la quantité de métal condensée est mesuree par comptage alpha et dosée par analyses fluorimétrique et colorimétrique.

L'ensemble de pompage sous vide comprend : un baffle à chevron refroidi à -40°C par une circulation de fréon incorporée, une pompe à diffusion d'huile à 3 étages dont la vitesse de pompage est de 250 litres/seconde, associé à une pompe primaire à 2 étages. On doit obtenir un vide tel que le libre parcours moyen des gaz résiduels à l'extérieur de la cellule soit égal à plusieurs fois la distance orifice-écran. A la pression normale de travail de 10^{-5} mm Hg et à température ambiante, le libre parcours moyen correspond à 10 fois la distance orifice-écran. La pression normale de travail atteint 1.10^{-7} mm Hg lorsque le bloc de cuivre est refroidi à l'azote liquide.

L'ensemble enceinte à vide-four à bombardement électronique et collecteur est en boîte à gants pour matériaux radioactifs α. La fig.1b montre l'ensemble appareil d'effusion, contrôle de la température, et générateur du four.

III-3. LA CELLULE D'EFFUSION

Dans l'intervalle de température où l'on procède aux mesures, le matériau de la cellule doit être stable et complètement inerte vis à vis de l'échantillon examiné, que celui-ci soit sous forme gazeuse, liquide ou solide. Des essais de compatibilité dans le domaine de température de travail sont nécessaires afin de détecter toute réaction éventuelle entre les matériaux constituant la cellule et l'échantillon.

Nous ne possèdons que fort peu de renseignements au sujet de l'interaction à très haute température (9, 14) entre les oxydes et les métaux réfractaires, tels que tungstène et tantale. MULFORD (10), THORN et ACKERMANN (11) admettent une réduction de PuO_2 en Pu_2O_3 par le tantale suivant la réaction :

$$2\ PuO_2(s) + Ta(s) \longrightarrow Pu_2O_3(s) + TaO(g)$$

La formation d'oxydes volatils (12) tels que TaO limite non seulement le domaine de température où ce matériau sera utilisé, mais provoque aussi un changement de composition de l'échantillon. Or la composition de l'échantillon doit rester constante sinon sa tension de vapeur n'est plus uniquement fonction de la température, elle est aussi fonction de la composition, qui, elle, évolue dans le temps. Pour obtenir des mesures de tension de vapeur ayant une signification, la règle des phases (13) $F = C - P + 2$ doit être respectée. F représente la variante du système, C le nombre de constituants indépendants et P le nombre de phases.

La tension de vapeur du matériau constituant la cellule doit être faible en valeur absolue et très inférieure à celle du matériau étudié, surtout si on calcule la tension de vapeur d'après la perte de poids de l'ensemble cellule-échantillon. La température doit être uniforme dans toute la cellule d'effusion, un gradient thermique pouvant se traduire par un transfert de matière à l'intérieur de la cellule. Cette dernière condition est particulièrement difficile à réaliser si la conductibilité thermique du matériau constituant la cellule est trop basse et son pouvoir émissif trop élevé comme c'est le cas pour de nombreux matériaux réfractaires non métalliques.

Les conditions requises ne sont pleinement remplies que pour les métaux réfractaires comme le tungstène (point de fusion 3370°C), le rhénium (point de fusion 3180°C) et le tantale

(point de fusion 2997°C). Au delà de 3000°C seul le tungstène convient en tant que matériau de constitution de la cellule ; sa tension de vapeur est voisine de 6.10^{-6} mm Hg à 2500°C et 10^{-3} mm Hg à 3000°C. Pour ce métal, les vitesses d'évaporation sont respectivement de 10^{-7} g.cm^{-2}.sec^{-1} à 2500°C et 10^{-5} g cm^{-2} sec^{-1} à 3000°C (15).

Indépendamment de l'intérêt relatif au matériau de constitution de la cellule, les caractéristiques de l'orifice de la cellule sont de la plus haute importance. Cet orifice doit posséder des bords à arêtes vives (4) afin d'éviter tout écart à la loi de distribution angulaire en cosinus qui gouverne l'échappement des molécules de vapeur à travers l'orifice.

Pour un orifice possèdant un canal court mais de longueur finie (4) il faut introduire des corrections.

KNUDSEN (2), CLAUSING (16) et DUSHMANN (15) ont étudié le problème d'un écoulement de molécules à travers un orifice circulaire de rayon " r ", dont les dimensions sont faibles vis-à-vis du libre parcours moyen des molécules, l'écoulement du gaz est limité par les collisions entre molécules et parois du canal de longueur " l ". CLAUSING (16) a défini ce qu'on appelle la " probabilité de transmission " W comme étant le rapport entre le flux gazeux sortant du canal et le flux incident. Le nombre total " z " de molécules quittant l'orifice du canal est donné par

$$z = W f_o n$$

où f_o est l'aire du trou ou orifice

n est le nombre de molécules par seconde traversant l'orifice.

CLAUSING (16) a déduit une équation pour W qui est une fonction sans dimension de $(\frac{l}{r})$, ce rapport est connu sous le nom de facteur de CLAUSING et sa valeur oscille entre 1 pour $\frac{l}{r} = 0$ et $\frac{8r}{3l}$ pour $\frac{l}{r}$ très grand. Ceci n'est applicable que si le diamètre

de l'orifice a une valeur de $\frac{1}{10}$ ou moins du libre parcours moyen des moléoules gazeuses. Si le rapport $\frac{lo}{d}$ entre le libre parcours moyen " lo " et diamètre " d " de l'orifice est inférieur à 0,01, l'écoulement est visqueux.

La transition (15) entre régimes moléculaires et visqueux (ou écoulement hydrodynamique) a été étudiée en détails par KNUDSEN (2), MAYER (17, 18), JOHNSON (19) et CARLSON (20). D'après les travaux expérimentaux de MAYER qui a soigneusement vérifié qu'une loi de distribution en cosinus gouvernait l'échappement des molécules à travers un orifice à arêtes vives, on peut étendre les mesures de tension de vapeur par la méthode d'effusion jusqu'à des pressions telles que le libre parcours moyen à l'intérieur de la cellule soit approximativement égal au diamètre de l'orifice ; d'après JOHNSON on peut encore procéder à des mesures si le libre parcours moyen n'est plus que le dixième ou même moins du diamètre de l'orifice.

Le libre parcours moyen est donné par :

$$lo = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\,\nu\,\sigma^2}$$

où $\nu = \frac{P}{KT}$ représente la densité uniforme d'un gaz parfait, et σ le diamètre d'une molécule sphérique et élastique.

En prenant les rayons ioniques de PAULING (21) on calcule pour UO_2 une valeur de lo environ égale à 0,1 mm à 2700°K, et une tension de vapeur de 1 mm Hg. Dans ces conditions on peut considérer que la vapeur se comporte encore comme un gaz parfait et que toutes les considérations découlant de la théorie cinétique des gaz sont applicables.

On peut donc mesurer les tensions de vapeur par la méthode d'effusion jusqu'à des pressions de l'ordre de quelques mm Hg. Plus la pression est forte, plus le libre parcours est petit et plus l'orifice employé pour la mesure doit être petit.

Pour éviter toute condensation partielle à l'intérieur de l'orifice qui aurait pour conséquence d'en changer la surface ou de l'obturer, il faut prendre d'extrêmes précautions pour que la température de l'orifice ne soit pas inférieure à toute autre partie de la cellule ; la température de l'orifice doit donc être au moins égale sinon plus élevée que celle de toute autre partie de la cellule.

Pour remplir les conditions théoriques de la source ponctuelle, la surface de l'orifice doit être faible comparée à celle de l'écran.

Les pressions mesurées par la méthode d'effusion sont inférieures aux pressions d'équilibre qui existeraient à l'intérieur d'une enceinte complètement close ; pour s'assurer que les conditions d'équilibre ne sont pas trop détériorées par le départ des molécules à travers l'orifice, il est nécessaire de maintenir une vitesse d'évaporation supérieure à la vitesse d'effusion à travers l'orifice, c'est à dire que la surface effective d'évaporation de l'échantillon à l'intérieur de la cellule doit être grande comparée à la surface de l'orifice.

Des considérations théoriques simples (4) montrent que la pression d'équilibre peut être reliée à la pression observée par l'équation :

$$P_{eq} = P_{obs} \left(1 + \frac{f_o}{\alpha f_s} \right)$$

où f_o représente la surface de l'orifice
f_s " la surface effective de l'échantillon
α " le coefficient de condensation, c'est à dire la fraction des molécules incidentes qui se condensent à la surface de l'échantillon lorsqu'elles frappent celui-ci.

Comme α est généralement très voisin de 1, l'écart vis à vis de la pression d'équilibre peut être négligé lorsque $f_o \ll f_s$ ou si α est inférieur à 1 lorsque le rapport $\frac{fo}{fs}$ est très inférieur à α.

L'expérience montre que l'équilibre à l'intérieur de la cellule sera réalisé si la surface de l'orifice f_o est de l'ordre du centième ou moins de celle de la surface d'évaporation f_s.

L'ensemble de ces considérations théoriques nous a conduit à élaborer une cellule d'effusion en tungstène possédant une géométrie optimum (fig.2).

Chaque cellule est usinée par étincelage dans un milieu diélectrique en utilisant un jeu de six électrodes différentes pour la fabrication.

La cellule comprend deux parties différentes jointives, le joint conique est rodé avec une pâte diamantée. Le support de la cellule est constitué par trois pieds de tungstène de 1 mm de diamètre taillés en pointe pour réduire le contact thermique.

Le diamètre de l'orifice varie de 0,2 à 1 mm, correspondant respectivement à des surfaces variant entre [illegible].1 10^{-4} et $0,78.10^{-2}$ cm^2.

On peut à l'aide d'une électrode conique assurer le contrôle de la longueur du canal à 0,1 mm près. Les figures 3 et 4 montrent l'orifice d'une cellule d'effusion en tungstène après traitement thermique à 3000°K, les faibles déformations de l'orifice circulaire sont provoquées par la recristallisation et croissance des grains.

Un trou de 1 mm de diamètre perçé dans le fond de la cellule d'effusion permet la mesure de la température.

III-4. MESURE ET CONTROLE DE LA TEMPERATURE

La mesure de la température vraie (22) de la cellule d'effusion, la réalisation d'une température uniforme dans toute la cellule et le maintien d'une température constante pendant la durée de l'expérience constituent les difficultés expérimentales majeures rencontrées lorsqu'on veut mesurer les tensions de vapeur à température élevée.

III-4.1. Réalisation du corps noir, vérification

Pour obtenir une mesure vraie de la température de la cellule d'effusion il est nécessaire de réaliser le corps noir ou sinon d'introduire des corrections dans les mesures, qui tiennent compte du pouvoir émissif plus faible du corps gris . Dans tous les cas il faut tenir compte de l'absorption due à l'interposition de fenêtre et prismes sur le trajet optique (14).

La correction de pouvoir émissif ou émissivité ε en fonction de la longueur d'onde et de la température est effectuée en utilisant des surfaces polies optiquement, parfaitement propres et chimiquement pures. Nous rappelons que le pouvoir émissif est défini comme le rapport entre l'intensité rayonnée normalement par le corps gris et l'intensité rayonnée par le corps noir dans les même conditions.

Le pouvoir émissif d'une surface dépend fortement des hétérogénéités et de la qualité de la surface, ainsi que des couches superficielles résultant d'une oxydation ou de toute autre réaction chimique. Les données de la littérature concernant le pouvoir émissif ne conviennent pas pour effectuer les corrections nécessaires pour nos mesures de pouvoir émissif de corps gris.

Pour mesurer la température vraie d'un corps dont la surface peut être affectée par suite d'une contamination ou d'une réaction chimique, il faut pouvoir réaliser les conditions du corps noir. VOLLMER (23), DE VOS (24), GOUFFE (25) ont calculé le pouvoir émissif de trous cylindriques dont le rapport, rayon sur profondeur, était de $\frac{1}{10}$, dans ce cas le rayonnement émis par le fond du cylindre atteint 0,99 fois celui émis par le corps noir.

Les calculs effectués pour des cavités de différentes formes et possédant des pouvoirs réflecteurs variables montrent que plus le rapport entre la surface du trou et celle de la cavité est petit, plus le pouvoir émissif est élevé, donc plus on se rapproche du corps noir idéal. La mesure précise de la température de la cellule d'ef..sion implique la détermination des facteurs de correction affectant les mesures effectuées dans les trous de visée pyrométriques où le corps noir réalisé est imparfait. Dans une première opération à vide et pour chaque cellule, la température T_c qui règne dans la cavité de la cellule est comparée à celle T_b que l'on mesure dans les trous de visée pyrométriques. Les erreurs d'étalonnage provoquées par un gradient de température entre ces deux parties de la cellule s'éliminent en mesurant les températures T_c des deux surfaces. On élimine l'effet des différences de chauffage dues à la non uniformité du filament du four en retournant la cellule de 180° et en refaisant les mêmes mesures au cours d'une autre opération.

Les températures ont été mesurées au moyen d'un pyromètre optique à disparition de filament type LEEDS et NORTHRUP pour la longueur d'onde de 0,65 microns donnée par un filtre rouge.

L'étalonnage du pyromètre est effectué à l'aide d'une lampe à ruban de tungstène calibré pour laquelle la courbe de transmission de la fenêtre a été préalablement déterminée afin de tenir compte des corrections de distribution spectrale de l'énergie émise par le ruban.

La figure 5 illustre comment est déterminé le facteur de correction affectant les lectures de température effectuées dans le trou de visée pyrométrique. Ces dernières T_b sont comparées à celles effectuées dans la cavité même de la cellule T_c, ces deux températures étant mesurées en fonction de la puissance appliquée au four. La courbe 1 donne la température mesurée au fond du trou cylindrique avec un rapport rayon sur profondeur égal à 1/10, la courbe 2 donne la température de la cavité de la cellule obtenue par visée de l'orifice de la cellule.

Les résultats expérimentaux sont en excellent accord avec ceux résultant des calculs de VOLLMER (23), DE VOS (24), et GOUFFE (25).

Les lectures effectuées dans le fond du trou de visée sont affectées d'un facteur de correction égal à 0,9975 (22) par rapport à celui du corps noir.

III-4.2. Facteur de transmission des fenêtres et prismes de l'appareil

Après mesure de la température vraie T_c de la cavité de la cellule d'effusion dans les conditions du corps noir, les lectures de températures doivent être corrigées d'un facteur de transmission en raison de la présence des fenêtres et prismes interposés sur le trajet optique du faisceau.

Le facteur de transmission de l'ensemble est déterminé à l'aide d'un dispositif additionnel de fenêtres et prismes schématisé (fig.6). Ce dispositif permet d'utiliser le même trou de visée pour toutes ces mesures.

La courbe 1 a été tracée en position 1 et la courbe 2 après interposition du dispositif additionnel fenêtres-prismes pour la même longueur d'onde de 0,65 microns.

L'échange des fenêtres du pyromètre et des prismes montre que les facteurs de transmissions τ_1 et τ_2 des deux ensembles sont égaux.

L'application successive de la loi de distribution spectrale de l'énergie de WIEN

$$E(\lambda,T) = \frac{C_1}{\lambda^5} e^{-\frac{C_2}{\lambda T}}$$

conduit aux équations :

$$\frac{\lambda e}{C_2} \text{Log } \tau_1 = \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad \frac{\lambda e}{C_2} \text{Log } \tau_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

comme $\tau_1 = \tau_2$ on peut écrire $T_b = \frac{T_1 T_2}{2T_2 - T_1}$

La température déterminée à l'aide du trou de visée tient alors compte des effets d'absorption aux fenêtres et aux prismes. La courbe 3, (fig.6) donne les valeurs calculées de T_b. La courbe 4 (fig.6) donne la température T_c de la cavité après correction de pouvoir émissif (fig.5) et de transmissivité.

Un enregistrement continu de la température de la cellule étant indispensable pendant toute la durée de l'opération, il est impossible d'interposer un volet mobile pour protéger la fenêtre du pyromètre contre la condensation de la vapeur, d'où en principe augmentation du coefficient d'absorption de celle-ci. Cependant en plaçant la fenêtre du pyromètre à l'extrêmité d'un long tube métallique refroidi à l'eau dont le coefficient de condensation est pratiquement égal à l'unité, il est possible d'éviter toute pollution détectable par condensation de la vapeur sur la fenêtre, et ce, même après plusieurs semaines de fonctionnement de l'appareil. Ce tube sert en même temps de support pour le four à bombardement électronique.

La température vraie de la cellule d'effusion une fois connue il est possible de déterminer la puissance nécessaire à appliquer au four pour atteindre une température donnée en calculant d'après la loi de STEFAN-BOLTZMANN l'énergie totale rayonnée par la cellule $I = \varepsilon \sigma T^4$

avec $\sigma = 5{,}7\ 10^{-8}$ Watt/m^2 degré ^{4}

puis en effectuant à chaque température les corrections d'émissivité du corps gris à l'aide des tables de pouvoir émissif total dressées par ROESSER et WENSEL (N.B.S).

En l'absence d'écrans il faut pour que l'équilibre thermique soit atteint, que l'énergie totale rayonnée par la cellule soit égale à celle appliquée au four. La table 1 montre de combien la présence d'écrans de radiation en molybdène permet de diminuer la puissance appliquée au four. Plus la température de la cellule est élevée, plus le gradient de température à travers les écrans est important et plus le rapport puissance appliquée sur intensité rayonnée est voisin de l'unité. Pour maintenir la distribution de température désirée, il s'est avéré nécessaire de procéder de temps en temps au nettoyage des réflecteurs en les débarrassant des matières condensées.

III-4.3. Mesure du pouvoir émissif (14, 24, 26)

La température de la cavité cf. chapitre III-4.1. a été contrôlée par la mesure de son pouvoir émissif spectral par la méthode directe (24) qui consiste à évaluer le rapport entre l'énergie radiante émise par une surface de tungstène polie optiquement et l'énergie émise à la même température par la cavité d'une cellule propre avant chargement. Nos résultats ont été comparés à ceux de la littérature. La figure 7 montre comment le pouvoir émissif spectral de la surface influe sur la mesure

de la température. La courbe 1 donne la température T_o de la surface de tungstène poli et la courbe 2 la température T_b mesurée dans le trou de visée en fonction de la puissance dissipée dans le four. La courbe 3 donne la variation de température T_c que l'on mesurerait dans la cavité, elle correspond à la courbe précédente corrigée des effets de pouvoir émissif du corps gris.

Lors du calcul du pouvoir émissif il n'est plus nécessaire d'introduire de corrections d'absorption pour les fenêtres et prismes puisque c'est le rapport entre le pouvoir émissif d'une surface de tungstène et celui de la cavité de la cellule que l'on détermine, le facteur relatif à la transmission des fenêtres et prismes s'élimine donc de lui même.

L'émissivité spectrale ou pouvoir émissif ε est le rapport entre intensité rayonnée E_o dans la direction normale à la surface et celle rayonnée par la cavité E_c

$$\varepsilon = \frac{E_o\ (\lambda_e, T_o)}{E_c\ (\lambda_e, T_c)}$$

d'après la loi de WIEN

$$E\ (\lambda_e, T) = \frac{C_1}{\lambda_e^5}\ e^{-\frac{C_2}{\lambda_e T}}$$

avec $C_1 = 5{,}93\ 10^{-6}$ erg.cm^2/sec.

et $C_2 = 1{,}438$ cm °K

en supposant une longueur d'onde effective λ_e de 0,65 micron on peut écrire :

$$\frac{\lambda_e}{C_2} \text{Log.} \varepsilon = \frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_o}$$

La table 2 donne les valeurs de l'émissivité spectrale calculée d'après nos mesures et celles de DE VOS (24) qui sont

comme les meilleures qui aient été faites sur le tungstène. Sur la base de cet accord la température corrigée de la cavité (fig.6) a été admise comme étant la température vraie.

III-4.4. Distribution de la température dans la cellule d'effusion

La connaisance de la distribution de la température dans la cellule d'effusion est extrêmement importante pour le calcul de la tension de vapeur. Pour garantir et maintenir l'équilibre thermodynamique entre la phase condensée et sa vapeur, il faut éviter toute perturbation de la vapeur s'échappant par l'orifice, comme le ferait par exemple un transfert de masse dont nous avons déjà parlé au chapitre II-3. Pour cette raison la température doit être uniforme dans toute la cellule. Normalement cette dernière condition n'est jamais remplie, que ce soit par chauffage direct (par induction ou par bombardement électronique), la chaleur étant alors engendrée à la surface de la cellule, ou bien que ce soit par chauffage indirect (avec un suscepteur ou avec un four à résistance) en raison des ouvertures nécessaires pour la visée pyrométrique et le passage pour le faisceau moléculaire et enfin en raison des pertes additionnelles d'énergie à la surface frontale de la cellule par suite de l'absence de réflecteur en ces endroits.

Pour cette raison, comme nous l'avons vu au chapitre III-4.1., on s'est assuré la possibilité de mesurer la température des deux côtés de la cellule en remplaçant simplement le magasin avec son système de refroidissement par une fenêtre permettant une visée pyromètrique côté supérieur de la cellule.

Afin d'éviter toute condensation de la vapeur et d'obturation de l'orifice d'effusion, le filament de chauffage est disposé de telle sorte que le bombardement ait lieu sur les surfaces latérale de la cellule, de plus celle-ci a été usinée

à parois épaisses pour assurer une bonne conduction thermique. On peut ajuster séparément la température des surfaces constituant les deux parties de la cellule en jouant sur leur taille respective, et en réglant la position de la cellule centrée par rapport au filament.

III-4.5. Enregistrement de la température et contrôle de la position de la cellule

Indépendamment du facteur homogénéité de la distribution de la température dans la cellule d'effusion, il est nécessaire de contrôler la stabilité de la température. pour cela nous l'avons enregistrée pendant toute la durée de la mesure. On a utilisé un dispositif permettant l'enregistrement continu et le contrôle simultané de la température , dispositif constitué par un pyromètre HONEYWELL à radiation totale associé à un enregistreur électronique.

Comme le pouvoir émissif total d'une surface non polie, telle qu'on l'obtient après usinage par étincelage, (ce qui est notre cas) dépend non seulement de la température mais aussi de l'état de cette surface, il est possible de détecter de faibles déplacements de la cellule par rapport aux supports de tungstène.

Pour comparer numériquement les résultats donnés par les deux pyromètres, à savoir le pyromètre à radiation totale HONEYWELL et le pyromètre optique LEEDS et NORTHRUP à faisceau monochromatique (pyromètre à disparition de filament), on doit introduire séparément les corrections de transmissivité (avec et sans prisme), de pouvoir émissif total dans le cas du pyromètre à radiation totale et d'émissivité spectrale dans le cas du pyromètre à rayonnement monochromatique. Il faut tenir compte également du rapport entre surface de la plage de tungstène couverte par le pyromètre et celle du trou de visée dans le cas du pyromètre à radiation totale.

III-5. TECHNIQUES ANALYTIQUES

Avant toute mesure de la tension de vapeur d'un nouveau système, il faut au préalable examiner le comportement du matériau étudié vis à vis du matériau de constitution de la cellule afin d'être à même de détecter toute réaction entre eux.

Nous avons utilisé à cet effet, l'analyse par diffraction de rayons X, l'analyse chimique, l'examen micrographique et même la mesure de la perte de poids de l'ensemble du système.

En comparant la composition du résidu à diverses étapes de l'évaporation avec la composition de l'échantillon original, on peut vérifier si l'évaporation est congruente ou non (13). Si l'évaporation n'est pas congruente la composition du résidu évolue au cours des opérations successives.

Il faut enfin s'assurer qu'en accord avec la règle des phases, le système est invariant. On peut le vérifier en mesurant la pression de vapeur, à température constante, si la pression est constante, pendant toute la durée de l'évaporation, le système est invariant.

Pour calculer la tension de vapeur, il est nécessaire de connaître le poids moléculaire des molécules de vapeur et de mesurer le poids de matière condensée sur les écrans d'aluminium.

On peut mesurer le poids moléculaire des diverses espèces contenues dans la vapeur, soit par méthodes directes telles que la spectrographie de masse à haute température ou la spectroscopie, ou encore par une combinaison de méthodes

indépendantes, telle que la mesure de la perte de poids totale associée à la mesure du couple de torsion provoqué par le recul des molécules s'échappant de deux trous d'une même cellule. Dans ce cas la connaissance du poids moléculaire n'est plus nécessaire.

Au cours de ce travail nous avons procédé à l'examen du résidu et des matières condensées au moyen de la diffraction de rayons X. Le poids du condensat a été déterminé par comptages α (27) et analyses fluorimétriques et colorimétriques.

IV - PRINCIPES THEORIQUES

IV-1. THEORIE MATHEMATIQUE DE LA METHODE D'EFFUSION

On ne considère pour le calcul de la tension de vapeur d'après les mesures de la vitesse d'écoulement de celle-ci à travers un orifice, que le faible domaine de pression (cf.chapitre II-1.) où le nombre de KNUDSEN (15) est grand (par définition ce nombre est le rapport entre le libre parcours moyen des molécules et le diamètre de l'orifice). Dans ces conditions l'écoulement à travers l'orifice n'est limité que par les collisions moléculaires sur les parois du canal de l'orifice. KNUDSEN (2), CLAUSING (16), DUSHMANN (15), JAFFEY (28) ont traité le problème de " l'écoulement moléculaire " à travers un orifice circulaire comme un problème de géométrie en faisant appel à la théorie cinétique des gaz. L'échantillon étudié est contenu dans une cellule dite d'effusion où la vapeur est équilibre thermique et mécanique avec la phase condensée. On mesure la tension de vapeur d'après sa vitesse d'écoulement à travers un petit orifice, en condensant sur des écrans une fraction déterminée de la vapeur qui s'échappe de la cellule dans le vide.

L'établissement des relations existant entre la tension de vapeur dans la cellule d'effusion à une température T donnée et le poids du condensat collecté sur les écrans refroidis pendant un temps donné, nécessite le calcul préalable :

a - du nombre total de molécules effusées à travers

l'orifice de la cellule à une température T donnée,

b - de la fraction de ce nombre total de molécules qui sortent de la cellule sous l'angle solide correspondant à celui des écrans de condensation,

c - des relations entre tension de vapeur à une température T donnée et le nombre de molécules par unité de volume.

a - Le nombre total de molécules sortant de la cellule, c'est à dire le nombre total de molécules sortant par unité de surface par unité de temps suit la loi de distribution de MAXWELL. Les conditions d'équilibres thermiques et mécaniques réalisées. En d'autres termes, on considère un gaz isotrope dont la vitesse des molécules est également distribuée dans toutes les directions.

Le nombre de molécules dont la vitesse est comprise entre v et v + dv traversant la surface df_o sous l'angle solide $d\Omega$ pendant le temps dt est donné par l'équation :

$$dn = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv.\frac{d\Omega}{4\pi} vdt.\cos\theta\, df_o \qquad (1)$$

$\frac{d\Omega}{4\pi}$ représente la fraction des molécules dont la direction de propagation est comprise dans l'angle solide $d\Omega$.

$vdt.\cos\theta\, df_o$ représente le volume d'un cylindre de hauteur $vdt.\cos\theta$ dans lequel se trouvent toutes les molécules qui traversent la base df_o pendant le temps dt.

En remplaçant $d\Omega$ par $\sin.\theta\, d\theta d\varphi$ et en intégrant entre 0 et 2π sur la variable φ on aboutit à l'équation suivante qui donne le nombre de molécules dont les vitesses sont comprises

entre v et v + dv qui traversent l'unité de surface par unité de temps dans la direction θ

$$dn = 2\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 dv \sin.\theta .\cos.\theta . d\theta \qquad (2)$$

Le nombre total " z " de molécules traversant l'unité de surface par unité de temps se calcule en intégrant sur la variable v entre 0 et ∞ et θ entre θ et $\frac{\pi}{2}$

$$z = 2\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \int_0^{\pi/2} \sin.\theta \cos.\theta \, d.\theta = \frac{n}{2} \left(\frac{2kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (3)$$

Si l'on introduit la constante des gaz parfaits $R = Kl$ et le poids moléculaire $M = Lm$ (2)
on obtient :

$$z = \frac{n}{4} \left(\frac{8RT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{n}{4} \bar{C} \qquad \text{avec} \quad \bar{C} = \left(\frac{8RT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (4)$$

où $\bar{C}$ est la vitesse moyenne de MAXWELL.

b - La fraction dz des molécules quittant l'orifice sous l'angle solide $d\Omega$ sous tendu par l'élément de surface df_T de l'écran à la distance l de l'élément de surface df_o de l'orifice vu sous l'angle θ_o est représentée par :

$$dz = Z.df_o.\cos\theta_o \frac{d\Omega}{\pi} \qquad (5)$$

avec $d\Omega = \frac{df_t}{l^2} \cos.\theta_T$

La surface de l'orifice est trop grande pour pouvoir être assimilée à une source ponctuelle, on la considère comme étant à la fois circulaire de densité uniforme et située sur le même axe que celui des écrans et parallèle à ceux-ci.

En exprimant les aires élémentaires df_o et df_t en coordonnées polaires α, r pour l'écran et β, pour l'orifice, puis en intégrant sur α et β entre 0 et 2π, sur r' et entre 0 et r pour l'écran et entre 0 et pour l'orifice, on obtient le nombre N de molécules par seconde qui sortent de l'orifice d'aire f_o sous l'angle solide soustendu par l'écran f_T situé à la distance d :

$$N = \int dz = Zf_o \frac{r^2}{r^2+d^2} \qquad (6)$$

$\frac{r^2}{d^2+r^2}$ est la fraction du nombre total de molécules effusées de la cellule qui sont condensées sur les écrans.

c - Après le calcul du nombre total zf_o de molécules effusées à travers l'orifice f_o et de la fraction N de molécules quittant la cellule sous l'angle solide soustendu par les écrans nous allons établir la relation existant entre la tension de vapeur P à l'équilibre et le nombre de molécules n présentes par unité de volume V (15).

Si n est le nombre de molécules par unité de volume et en admettant que le gaz est isotrope, $\frac{n}{6}$ v molécules traverseront l'unité de surface par unité de temps. La relation $P = 2mv$ donne la pression, (la variation du moment par suite de l'impact sur les parois est 2mv) p devient $p = \frac{1}{3} nmv^2$ ou $\frac{1}{2} nmv^2 = \frac{3}{2} p$ avec une énergie cinétique moyenne pour chaque molécule de

$$\frac{1}{2} mv^2 = \frac{3}{2} kT$$

d'où

$$p = nkT = n \frac{R}{L} T \qquad \text{avec } R = kL$$

en combinant les équations (4), (6) et (7), P se met finalement sous la forme

$$P = \frac{G}{f_o t} \left(\frac{2\pi RT}{M}\right)^{1/2} \frac{d^2+r^2}{r^2}$$

où P est la tension de vapeur de la phase condensée en dynes/cm^2
G est le poids en grammes du condensat recueilli sur les écrans
f_o la surface de l'orifice en cm^2
t le temps en secondes pendant lequel les écrans ont été exposés au faisceau moléculaire
R la constante des gaz parfaits 8,3149 10^{-7} erg/degré.mole
T la température absolue en degrés Kelvin
M le poids moléculaire en grammes/mole
d la distance en cm entre l'orifice et le collimateur
r le rayon du collimateur en cm.

IV-2. PROPRIETES THERMODYNAMIQUES

IV-2.1. Principes généraux

La construction de réacteurs fonctionnant à haute température exige une connaissance approfondie de toutes les réactions qui peuvent se produire dans un ensemble de matériaux nucléaires travaillant dans le domaine de température considéré. Il est donc nécessaire de connaître les propriétés thermodynamiques de tous ces matériaux si l'on veut prévoir les réactions possibles entre eux.

Dans le cas d'une réaction isotherme, l'énergie libre de GIBBS F également connue sous le nom de potentiel thermodynamique G, l'Enthalpie H et l'Entropie S qui sont reliées entre elles par l'équation de GIBBS-HELMHOLTZ.

$\Delta F = \Delta H - T\Delta S$, sont les constantes thermodynamiques du plus haut intérêt pour l'étude à haute température des systèmes gazeux en équilibre.

En général, ces constantes thermodynamiques sont mesurées à l'aide de méthodes calorimétriques (30) ou par méthodes dites d'équilibre.

Les méthodes calorimétriques permettent de déterminer les chaleurs de formation en mesurant la quantité de chaleur dégagée au cours d'une réaction dans un appareil de capacité calorifique connue.

Les méthodes d'équilibre permettent de déterminer toutes les constantes citées plus haut. Les résultats les plus satisfaisants sont obtenus par mesure à l'équilibre, soit de forces électromotrices (31-33), soit de tension de vapeur.

On détermine directement les énergies libres de formation ou de réaction en effectuant dans une pile réversible la mesure du potentiel E d'une électrode donnée par rapport à une électrode de référence. L'énergie libre est alors $\Delta F = - zFE$

On peut déterminer l'entropie de réaction à l'aide du même type d'expérience répetée à diverses températures d'après le coefficient de température du potentiel chimique

$$\Delta S = Z\ F \frac{dE}{dT}$$

On calcule finalement la chaleur de formation ou de réaction d'après l'équation de GIBBS-HELMHOLTZ $\Delta H = \Delta F + T\ \Delta S$ à l'aide de la relation :

$$\Delta H_T = ZF\ (T \frac{dE}{dT} - E)$$

On doit prendre d'extrêmes précautions pour éviter toute perturbation dans la cellule de mesure par suite de réactions parasites ou changements locaux de concentration.

Le nombre d'électrolytes et d'électrodes de références pouvant convenir aux mesures à haute température dans l'intervalle considéré étant extrêmement limité, les mesures de pression de vapeur conviennent mieux au calcul des constantes thermodynamiques recherchées.

Avant de procéder aux mesures de tension de vapeur proprement dites, on doit au préalable vérifier si la vaporisation est congruente. Si le système est invariant, d'après la règle des phases F = C - P + 2, le nombre de phases présentes est tel que la pression ne dépend plus que de la température. seulement. Ces conditions sont remplies si l'on opère avec un système biphasé comprenant un seul constituant indépendant comme l'est par exemple un gaz au contact d'une phase condensée.

Les mesures de tension de vapeur qui permettent de calculer les constantes thermodynamiques sont basées sur la relation :

$$\Delta F = - RT \text{ Log } P$$

qui combine à la fois le premier et le second principe de la thermodynamique. On calcule à partir des mesures de pression faites à l'équilibre, l'énergie libre d'évaporation d'un composé monophasé à l'état gazeux.

D'après la relation de CLAPEYRON-CLAUSIUS, on calcule la chaleur latente moyenne d'évaporation ou de sublimation dans l'intervalle de température T_1, T_2 à condition toutefois qu'il n'existe qu'un seul composé à l'état gazeux dans le système,

$$\frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{d \text{ Log } P}{dT}$$

en admettant que la vapeur se comporte comme un gaz parfait et que le volume spécifique de la vapeur est grand comparé à celui du solide.

Si l'on connaît à la fois pour le solide et sa vapeur les fonctions d'énergie libre $\frac{F^\circ_t - H^\circ_o}{T}$; on peut à l'aide de ce que l'on appelle le 3ème principe de la thermodynamique (34) s'assurer la validité des mesures de tension de vapeur en vérifiant que ΔH°_o est constant et indépendant de la température.

IV-2.2. Détermination à l'aide du second principe

On peut utiliser le second principe de la thermodynamique pour calculer à la fois l'énergie libre, la chaleur latente et l'entropie de vaporisation.

On calcule la variation d'énergie libre au cours d'un processus d'évaporation, à l'aide des données expérimentales résultant des mesures de la tension de vapeur dans l'intervalle de température considéré en utilisant la relation :

$$\Delta F^\circ_T = - RT \text{ Log } P$$

La méthode des moindres carrés appliquée à l'ensemble des mesures permet d'écrire ΔF°_T sous la forme

$$\Delta F^\circ_T = A - B\,T$$

Or, pour une réaction isotherme, l'énergie libre s'écrit :

$$\Delta F^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T\,\Delta S^\circ_T$$

on calcule séparèment ΔH°_T et ΔS°_T en comparant les coefficients (35) dans deux équations.

Cette méthode n'est valable que si les chaleurs spécifiques des gaz et des phases condensées sont les mêmes :

$$Cp \text{ vapeur} = Cp \text{ (condensée)}$$

en admettant que la différence $\Delta Cp = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$ entre la somme des chaleurs spécifiques des constituants initiaux et la somme des chaleurs spécifiques de ceux résultant de la vaporisation est négligeable dans l'intervalle de température considéré.

On détermine la chaleur de vaporisation d'après la pente de la droite $\text{Log.}p = f\left(\frac{1}{T}\right)$

On définit la variation de l'énergie libre en fonction de la température à l'aide de l'équation :

$$\frac{d(\frac{\Delta Fo}{T})}{dT} = \frac{\Delta Ho}{T^2} \quad \text{ou bien} \quad \frac{d(\frac{\Delta F°}{T})}{d(\frac{1}{T})} = \Delta H°$$

en substituant $\Delta F°$ par $\Delta F° = - RT \text{ Log } P$ on aboutit à l'équation de CLAPEYRON-CLAUSIUS :

$$\frac{d}{dT} \text{Log } P = \frac{\Delta H°}{RT^2} \quad \text{ou bien} \quad \frac{R \, d \text{ Log } P}{d(\frac{1}{T})} = 4{,}576 \frac{d \text{ Log } P}{d(\frac{1}{T})} = - \Delta H°$$

Si l'on connaît $\Delta H°$ en fonction de la température on peut intégrer ces équations. En supposant $\Delta H°$ constant l'intégration conduit à :

$$\text{Log } P = - \frac{\Delta H°}{RT} + C$$

En portant Log P en fonction de $\frac{1}{T}$ inverse de la température absolue on doit obtenir une droite dont la pente est ΔHo.

Si l'on connaît ou si l'on peut estimer les chaleurs spécifiques de tous les constituants entrant dans le processus de vaporisation, on peut raffiner la méthode de calcul.

La chaleur latente de vaporisation ou de sublimation peut être exprimée par une fonction linéaire de la température si aucune transition n'a lieu dans l'intervalle de température considéré :

$$\Delta H°_T = \Delta H°_o + \int_o^T \left[Cp \text{ (vap)} - Cp \text{ (cond)} \right] dT$$

Si on peut considérer l'augmentation de chaleur spécifique :

$$Cp \text{ (vap)} - Cp \text{ (cond)} = \Delta Cp = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$$

comme constante dans tout l'intervalle de température, on peut intégrer l'équation qui prend la forme :

$$\Delta H°_T = \Delta H°_o + \Delta Cp \; T$$

En introduisant la relation de CLAUSIUS-CLAPEYRON dans cette équation on obtient :

$$\frac{d\ Log p}{d\ T} = \frac{\Delta H^{\circ}_{T}}{RT^2} = \frac{\Delta H_8 + \Delta\ Cp\ T}{RT^2}$$

par intégration

$$Log\ p = \int_{o}^{T} \left(\frac{\Delta H^{\circ}_{o}}{RT^2} + \frac{\Delta Cp}{RT}\right) dT = \frac{\Delta H^{\circ}_{o}}{RT} + \frac{\Delta Cp}{R}\ Log\ T + C$$

ou bien avec une expression légèrement modifiée

$$- Log\ p + \frac{\Delta Cp}{R}\ Log\ T = \Sigma = \frac{\Delta H_8}{4{,}576\ T} + C'$$

Le terme gauche de l'équation est en général désigné par Σ.

On détermine la chaleur latente de sublimat: qui est la différence entre la somme des euthalpies des constituants initiaux et celle des produits de réaction d'après la pente de la courbe $\Sigma = f\ (\frac{1}{T})$. Cette méthode a été effectivement utilisée, en particulier par KELLEY (36) - (34).

Si l'on admet que la variation de chaleur spécifique entre celle des constituants initiaux et celle des constituants après vaporisation n'est pas constante dans tout l'intervalle de température, on peut exprimer ΔCp par la relation empirique :

$$\Delta Cp = \Delta a + \Delta b\ T + \Delta c\ T^{-2}$$

qui ne présente aucune difficulté d'intégration.

KELLEY (36-39) a publié des tables détaillées de chaleur spécifique.

On calcule $\Delta H°$ en introduisant ΔCp dans la formule de KIRCHOFF $\left(\frac{\partial \Delta H°}{\partial\ T}\right)_p = \Delta Cp = \Delta a + \Delta b\ T + \Delta c\ T^{-2}$

par intégration :

$$\Delta Ho = \Delta H^{\circ}_{I} + \Delta a\ T + \frac{1}{2}\Delta b\ T^{-2} - \Delta c\ T^{-1}$$

En introduisant $\Delta H°$ dans l'équation énergie libre-température :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta F}{T}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \Delta H° = \Delta H°_I + \Delta a\ T + \frac{1}{2}\Delta b\ T^2 - \Delta c\ T^{-1}$$

et en substituant $\frac{\Delta F}{T}$ par $- R \text{ Log } p$ on obtient après intégration :

$$- R \text{ Log } p = \frac{\Delta H°_I}{T} - \Delta a \text{ Log } T - \frac{1}{2}\Delta b\ T - \frac{1}{2}\Delta c\ T^{-2} + c$$

soit

$$- R \text{ Log } p + \Delta a \text{ Log } T + \frac{1}{2}\Delta b\ T + \frac{1}{2}\Delta c\ T^{-2} = \Sigma = \frac{\Delta H°}{T} + c$$

On obtient $\Delta H°$ en mesurant la pente de la droite obtenue en portant les valeurs du terme $-\Sigma$ en fonction de $\frac{1}{T}$

IV-2.3. Détermination à l'aide du troisième principe

On peut encore mieux s'assurer de la validité des mesures de tension de vapeur en démontrant (à l'aide des fonctions d'énergie libre obtenue par une méthode basée sur le troisième principe de la thermodynamique) que les valeurs calculées de $\Delta H°_{298}$ ou $\Delta H°_o$ sont indépendantes de la température.

La fonction d'énergie libre $\frac{F°_T - H°_o}{T}$ est reliée à l'enthalpie et l'entropie par l'équation suivante :

$$\frac{F°_T - H°_o}{T} = \frac{H°_T - H°_o}{T} - S°_T$$

On peut calculer cette fonction pour un solide d'après les mesures calorimétriques de chaleur spécifique au moyen de la relation :

$$\left(\frac{F°_T - H°_o}{T}\right)_{\text{solide}} = \frac{1}{T}\int_o^T Cp\ d\ T - \int_o^T Cp\ d\ \text{Log}\ T$$

La fonction d'énergie libre de la vapeur peut être calculée à partir des données de la mécanique statistique lorsque l'on a mesuré les niveaux d'énergie par spectroscopie (41, 34, 43).

Si l'on dispose des fonctions d'énergie libre relative à chaque constituant (initial ou final) qui entrent en jeu avant dans la réaction de vaporisation, ce qui revient à dire que l'on connait ces fonctions à la fois pour la vapeur et la phase condensée, on peut calculer cette variation de la fonction énergie libre définie par :

$$\Delta \left(\frac{F^\circ_T - H^\circ_o}{T}\right) = \left(\frac{F^\circ_T - H^\circ_o}{T}\right)_{\text{vapeur}} - \left(\frac{F^\circ_T - H^\circ_o}{T}\right)_{\text{solide}}$$

puisque

$$\Delta \left(\frac{F^\circ_T - H^\circ_o}{T}\right) = \frac{\Delta F^\circ_T}{T} - \frac{\Delta H^\circ_o}{T}$$

en résolvant par rapport à ΔH°_o et en combinant avec $\Delta F^\circ_T = - R\ T\ \text{Log}\ p$ l'équation prend la forme :

$$\Delta H^\circ_o = - T \left[R\ \text{Log}\ p + \Delta \left(\frac{F^\circ_T - H^\circ_o}{T}\right) \right]$$

ou encore en exprimant cette relation par rapport à l'enthalpie à 298°, 15°K :

$$\Delta H^\circ_{298} = - T \left[R\ \text{Log}\ p + \Delta \left(\frac{F^\circ_T - H^\circ_{298}}{T}\right) \right]$$

p étant exprimée en atmosphères.

Lorsque l'on dispose de tables de constantes (34, 36, 39 40, 42, 43) on peut à l'aide des fonctions d'énergies libres à 0°K, calculer à 298°K les fonctions d'énergie libre , d'après l'équation :

$$\frac{F^\circ_T - H^\circ_{298}}{T} = \frac{F^\circ_T - H^\circ_o}{T} - \frac{H^\circ_{298} - H^\circ_o}{T}$$

Les valeurs calculées de ΔH°_o et ΔH°_{298} doivent être indépendantes de la température, mais les erreurs dépendant de la température sont souvent difficiles à éliminer des mesures à l'équilibre. Ce type d'équation exprime une application utile de la troisième loi de la thermodynamique pour la mesure des tensions de vapeur.

Si l'on dispose au contraire des valeurs de l'entropie calculée à partir des mesures de chaleur spécifique :

$$S^\circ_T = \int_o^T \frac{Cp}{T}\, dT$$

et cela pour chacun des constituants figurant dans les deux membres de la réaction, on peut calculer ΔS en associant à cette dernière donné à ΔH mesuré par colorimétrie ; on calcule $\Delta F = \Delta H - T\,\Delta S$. On peut alors prévoir les variations d'énergie libre associées aux réactions qui sont trop lentes pour être accessibles aux mesures directes.

V - RESULTAT DES MESURES DE TENSION DE VAPEUR CALCUL DES CONSTANTES THERMODYNAMIQUES

V-1. METHODES D'EXAMEN

Nous avons procédé à des essais préalables de compatibilité, (cf.chapitre II-3.) entre UO_2 et W, en chauffant une cellule de tungstène contenant de l'oxyde, 30 minutes à 2800°K avec une puissance de 1,1 Kw dissipée dans le four. On a laissé la cellule refroidir sous vide. On a scié et poli la partie inférieure de la cellule contenant l'UO_2 fondu. Les figures 8 et 9 montrent que les grains d'UO_2 croissent avec une direction préférentielle orientée vers le centre du bain d'UO_2 fondu. On peut attribuer ce phénomène au fort gradient de température qui existe dans l'échantillon d'UO_2 pendant le refroidissement. Ce gradient vient des différences de conductibilité thermique entre UO_2 et le tungstène environnant qui, lui, est refroidi par rayonnement. Un grossissement plus important, (cf.fig.9) ne permet pas de détecter de réaction décelable entre le tungstène et UO_2. Ces résultats sont bien en accord avec les essais de compatibilité publiés par BYERLEY (44).

L'exemple relatif à la compatibilité entre UC et W met particulièrement en évidence l'importance de ce type d'essais.

De la même manière, nous avons chauffé sous vide un échantillon de UC dans une cellule de tungstène à 2600°C pendant 30 minutes. Les micrographies ont été obtenues avec la même technique décrite précédemment pour UO_2. Les figures 10 et 11 mettent clairement en évidence la formation de nombreuses phases. Par microdureté

on a détecté la présence de UC, U_2C_3 et UC_2, une autre phase existe probablement dans l'eutectique tungstène-carbure.

Toute mesure sérieuse de tension de vapeur par la méthode d'effusion implique la détection au préalable de ces réactions et de l'apparition éventuelle de phases nouvelles grâce aux essais de compatibilité.

On peut s'assurer de la congruence du processus de vaporisation (13) en examinant le résidu au cours des diverses étapes du phénomène. L'examen par diffraction de rayons X du résidu montre qu'il est constitué par une phase CFC type F_2Ca caractéristique de UO_2 avec un paramètre de :

a = 54718 ± 0,0004 Å légèrement mais systématiquement plus grand que celui de UO_2 (45-47) mesuré à l'ambiante. Comme l'a déjà signalé BELLE, cette augmentation du paramètre de UO_2 pourrait signifier une légère perte en oxygène du réseau, lorsque l'on opère à haute température sous vide.

La constante réticulaire de l'oxyde constituant le résidu ayant rigoureusement la même valeur au cours de l'évaporation de l'échantillon, nous avons admis que l'évaporation de UO_2 était congruente.

Par comptage α ou γ des molécules rétrodiffusées par l'écran collecteur et recueillies au dos d'un second écran ajouré au centre pour laisser passage aux molécules incidentes, on s'est assuré que le coefficient de condensation sur l'écran collecteur était bien égal à l'unité, autrement dit l'activité mesurée sur l'écran secondaire après rétrodiffusion est nulle.

Par comptages alpha sur les condensats recueillis au cours de plusieurs expériences successives effectuées à température

constante mais de durée variable, on a contrôlé l'invariance de nos mesures dans le temps, donc la reproductibilité de la méthode.

V-2. MESURES DE LA TENSION DE VAPEUR DE UO_2 ENTRE 2200 ET 2800°K - RESULTATS

Les mesures ont été effectuées comme nous l'avons décrit chapitre III-2, dans la cellule d'effusion en tungstène schématisée (fig.2). On a mesuré les températures à l'aide d'un pyromètre LEEDS et NORTHRUP à disparition de filament. Ces mesures comprennent les corrections de températures décrites (chapitre III-4).

On a calculé la pression de vapeur d'après l'équation établie chapitre IV-1. L'ensemble des calculs a été effectué en admettant que la valeur était constituée de molécules de UO_2.

Les résultats de ces mesures figurent tableau 3.

La puissance P appliquée au four est exprimée en puissance par unité de surface de la cellule.

Les lectures de température sont affectées du facteur de correction relatif à la température Tc de la cavité.

Une analyse par la méthode des moindres carrés des valeurs de Log p en fonction de $\frac{1}{T}$ conduit à l'équation :

$$\text{Log p (mm)} = 12{,}4264 - 3{,}3183 \frac{10^4}{T}$$

$$\text{Log p atm} = 21{,}9797 - 7{,}6407 \frac{10^4}{T}$$

La figure 12 illustre la variation de log p en fonction de l'inverse de la température absolue de la cavité Tc.

V-3. INTERPRETATION THERMODYNAMIQUE DES MESURES DE TENSION DE VAPEUR ET DISCUSSION DES RESULTATS

Nous donnons ci-dessous une interprétation thermodynamique des résultats établis au chapitre précédent V-2. en nous conformant à la théorie exprimée dans les chapitres IV-2.2. et IV-2.3.

L'application du second principe requiert la connaissance complètre des différences de chaleur spécifique outre les constituants avant et après volatilisation ; et cela dans tout l'intervalle de température considéré.

Comme $\Delta H°_T$ décroît lorsque la température croît, ΔCp doit être négatif.

Seule la chaleur spécifique Cp de UO_2 est connue entre 298,15°K et 2000°K, elle ne l'est pas pour UO_2 à l'état gazeux. D'après l'ensemble des mesures de chaleur spécifiques effectuées sur UO_2 solide, Kelley (39) exprime Cp à l'aide d'une équation empirique à 3 termes :

$$\Delta Cp = 19,20 + 1,62\ 10^{-3}\ T - 3,96\ 10^{5}\ T^{-2}$$

D'après la littérature (7), la pente de $\Delta H°_T$ en fonction de T est constante dans l'intervalle 1600-2000°K. Cela signifie que l'on peut considérer ΔCp comme constant dans ce même intervalle. D'après la pente de $\Delta H°_T$ on peut estimer ΔCp à - 8 Cal/degré-mole. Il faut se garder d'extrapoler ΔCp vers les hautes températures ce qui pourrait conduire à de graves erreurs (34).

Du fait de la trop grande incertitude relative aux variations de chaleur spécifique, l'application du second principe (étude du terme Σen fonction de $\frac{1}{T}$) n'est pas conseillée pour des températures très supérieures à 2000°K.

On trouvera tableau 4 les valeurs de l'énergie libre de sublimation dans l'intervalle de température considéré.

ACKERMANN (7) a signalé un changement de pente sur la courbe Log p = f $(\frac{1}{T})$ au delà de 2200°K, il est donc intéressant, après analyse de nos mesures entre 2200 et 2800°K (cf.méthode des moindres carrés, chapitre V-2.) de pouvoir comparer la pente de cette courbe avec celle que l'on calcule théoriquement aux température inférieures à 2200°K. Cette opération est possible en extrapolant P côté basses pressions et en utilisant l'équation suivante (3ème principe de la thermodynamique) :

$$\Delta H°_{298} = -T\left[R \text{ Log } p + \left(\frac{F°_T - H°_{298}}{T}\right)_{vapeur} - \left(\frac{F°_T - H°_{298}}{T}\right)_{cond}\right]$$

Si $\Delta H°_{298}$ est constant et indépendant de la température il ne doit pas y avoir de changement de pente entre 1550 et 2800°K. S'il y a un changement de pente, la valeur de $\Delta H°_{298}$ calculée d'après le 3ème principe n'est constante que pour l'intervalle de température 2200-2800°K et doit nécessairement augmenter en dessous de 2200°K au fur et à mesure que Log p devient plus négatif (comme il se doit puisqu'on extrapole une pente plus positive dans l'intervalle supérieur de température).

L'application du 3ème principe requiert la connaissance des fonctions d'énergie libre à la fois pour UO_2 à l'état solide et gazeux.

La fonction d'énergie libre $\left(\frac{F°_T - H°_{298}}{T}\right)$ pour UO_2 solide a été calculée à partir des valeurs des fonctions $(H°_T - H°_{298,15})$, $(S°_T - S°_{298,15})$ et $\Delta S°_{298,15}$ publiées par KELLEY (39) pour l'intervalle de température 298°K - 2000°K.

La fonction d'énergie libre de UO_2 vapeur a été interpolée d'après les valeurs publiées par BREWER et ROSENBLATT (43). On a rassemblé l'ensemble de ces fonctions tableau 5.

On trouvera dans le tableau 6 l'application du 3ème principe à partir des mesures extrapolées de tension de vapeur, on obtient alors une valeur $\Delta H°_{298}$ a peu près constante.

La légère augmentation de $\Delta H°_{298}$ que l'on observe lorsque la température diminue confirme qu'il existe une légère différence de pente sur la courbe log p = f $(\frac{1}{T})$ lorsque l'on atteint les températures élevées. Afin de pouvoir comparer les pentes des deux branches, on doit être à même de calculer, la pente théorique de la courbe log p = f $(\frac{1}{T})$ au dessous de 2200°K. Cette opération est possible en appliquant le 3ème principe si l'on connaît $\Delta H°_{298}$ et la variation des fonctions d'énergie libre.

La courbe de pression de vapeur présente à 2200°K une sorte de point de transition à la rencontre des deux branches de pente différente (calculées par la méthode des moindres carrés). La valeur de la pression en ce point doit permettre de calculer la valeur correcte de la chaleur latente de sublimation.α

Les valeurs interpolées des fonctions d'énergie libre rassemblées tableau 6 conduisent à admettre la valeur de $\Delta H°_{298}$ = 148,6 Kcal/mole pour la chaleur latente de sublimation. Par analyse de la variation des fonctions d'énergie libre dans ce domaine de température, on peut contrôler l'exactitude de l'interpolation effectuée à l'aide de ces fonctions.

Le calcul de log p en fonction de $\frac{1}{T}$ avec les valeurs $\Delta H°_{298}$ calculées pour branche de courbe, côté basses températures, permet non seulement de comparer les résultats que l'on obtient pour chaque branche, mais aussi d'en vérifier la concordance avec ceux de la littérature.

On trouvera tableau 7 les résultats des tensions de vapeur calculées entre 1500 et 2000°K par application du 3ème principe en utilisant à la fois la valeur expérimentale de

$\Delta H°_{298}$ = 148,6 Kcal/mole comme chaleur de sublimation et les fonctions d'énergie libre calculées d'après les données de KELLEY (39) BREWER et ROSENBLATT (43).

L'analyse mathématique par la méthode des moindres carrés conduit à l'équation :

$$\log p \text{ (mmHg)} = 11,556 - 3,1209 \frac{10^4}{T}$$

On a comparé ces données théoriques aux valeurs expérimentales exprimées par l'équation empirique d'ACKERMANN (7).

Les valeurs calculées avec une valeur de $\Delta H°_{298}$ = 148,6 Kcal/mole sont en excellent accord avec celles d'ACKERMANN, la valeur de la chaleur de sublimation que nous donnons ici peut donc être considérée comme la valeur exacte.

Pour déterminer la valeur de $\Delta H°_{298}$ comme étant égale à 148,6 Kcal/mole on n'a considéré que la branche de courbe située au delà de 2200°K et admis que la vapeur était constituée de molécules d'UO_2.

Pour des recherches plus approfondies, il faudrait pouvoir déterminer la nature des espèces chimiques contenues dans la vapeur soit par spectrographie de masse ou toute méthode permettant la mesure du poids moléculaire des diverses espèces contenues dans la vapeur.

Manuscrit reçu le 3 Août 1965

B I B L I O G R A P H I E

(1) - I. LANGMUIR
Phys. Rev. 2 (1913) 329

(2) - M. KNUDSEN
Ann. Phys. 28 (1909) 75 ; 28 (1909) 999 ; 29 (1909) 179

(3) - K. FAJANS
Z. Elektrochem. 31 (1925) 69

(4) - R. L. SEIFERT
"Measurement of vapor pressure of refractory substances in high-temperature technology "
I.E. CAMPBELL (Batelle Memorial Institute)
John WILEY and Sons, Inc. New York (1957)

(5) - K. NEUMANN and E. VÖLKER
Z. Physik. Chem. 161 A (1932) 33

(6) - M. VOLMER
Z. Physik. Chem. Bodenstein-Festband (1931) 863

(7) - R.J. ACKERMANN
ANL-5482

(8) - R.J. ACKERMANN, P.W. GILLES and R.J. THORN
J. Chem. Phys. 25 (1956) 1089

(9) - W.D. KINGERY
"Property measurements at high temperatures "
John WILEY and Sons, Inc. New York (1959)

(10) - R.N.R. MULFORD and L.E. LAMAR
"Plutonium 1960" - E. GRISON
W.B.H. LORD, R.D. FOWLER, Clever-Hume Press Ltd. London

(11) - R.J. ACKERMANN and R.J. THORN
" Thermodynamics of Nuclear Materials "
Proceedings of the Symposium on thermodynamics of Nuclear Materials held by the International Atomic Energy Agency in Vienna 21-25 May (1962) - International Atomic Energy Agency Vienna 1962

(12) - E.H.P. CORDFUNKE
" Thermodynamics of Nuclear Materials "
International Atomic Energy Agency, Vienna 1962

(13) - P.W. GILLES
" Thermodynamics of Nuclear Materials "
International Atomic Energy Agency Vienna 1962

(14) - I.E. CAMPBELL
" High-Temperature Technology "
John WILEY and Sons, Inc. New York (1957)

(15) - S. DUSHMAN
Scientific foundations of vacuum technique
John WILEY and Sons, Inc. New York (1962)

(16) - P. CLAUSING
Ann. Physik. 12 (1932) 961

(17) - H. MAYER
Z. Physik. 52 (1928) 235

(18) - H. MAYER
Z. Physik. 58 (1929) 373

(19) - T.H. JOHNSON
Phys. Rev. 31 (1928) 103

(20) - K.D. CARLSON
ANL-6156

(21) - LANDOLT-BORNSTEIN,
1. Band Atom - und Molekularphysik. 4. Teil Kristalle -
Springer Verlag 1955

(22) - H.J. KOSTKOWSKI and R.D. LEE
" Theory and Methods of optical pyrometry " in " Temperature
its measurement and control in science and industry "
by C.M. HERZFELD - 3 part 1, Basic concept, standards and methods
Reinhold Publishing Corp. New York (1962)

(23) - J. VOLLMER
J. Opt. Soc. Amer. 47 (1957) 926

(24) - J.C. DE VOS
Physica 20 (1954) 690

(25) A. GOUFFE
Revue d'Optique 24 (1945) 1

(26) - T. RIETHOF, B.D. ACCHIONE and E.R. BRANYAN
" Temperature its measurement and control in science and industry "
by C.M. HERZFELD - Part 2, Applied Methods and Instruments
Reinhold Publishing Corp. New York (1962)

(27) - D.E. HULL
Report MDDC-387 (A-1235)

(28) - A.H. JAFFEY
ANL-4875 (Sept.1952)

(29) - M. KNUDSEN
" The kinetic theory of gases "
John WILEY and Sons, Inc. New York - Methuen and Co.Ltd London 1934

(30) - O. KUBASCHEWSKI and E.LL. EVANS
" Metallurgical thermochemistry " Pergamon Press London 1934

(31) - R.W. OHSE and E. RAUB
Z. Physik. Chem. Neue Folge 31 (1962) 87

(32) - R.W. OHSE
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 64 (1960) 1171

(33) - R.W. OHSE
Z. Phys. Chem. Neue Folge 21 (1959) 406

(34) - G.N. LEWIS and M. RANDALL, revised by K.S. PITZER and L. BREWER
" Thermodynamics " Mc Graw-Hill Book Comp. Inc. New York 1961

(35) - P.A. VOZZELLA, A.D. MILLER, M.A. DE CRESCENTE
PWAC(378)

(36) - K.K. KELLEY
US Bureau of Mines, Bull. 383 (1935)

(37) - K.K. KELLEY
US Bureau of Mines, Bull. 476 (1949)

(38) - K.K. KELLEY
US Bureau of Mines, Bull. 477 (1950)

(39) - K.K. KELLEY
US Bureau of Mines, Bull. 584 (1960)

(40) - J.P. COUGHLIN
US Bureau of Mines, Bull. 542 (1954)

(41) - R. SPEISER and H.L. JOHNSTON
Trans. Amer. Soc. for Metalls 42 (1950) 283

(42) - K.K. KELLEY and E.G. KING
US Bureau of Mines, Bull. 592 (1961)

(43) - L. BREWER and G.M. ROSENBLATT
Chem. Rev. (1961) 257

(44) - J.J. BYERLEY
Canadian Report CRFD-971, AECL-1126 (Oct.1960)

(45) - J. BELLE
" Uranium Dioxide : Properties and Nuclear Application "
US-AEC 1961

(46) - J.S. ANDERSON, J.O. SAWYER, H.W. WORNER, G.M. WILLIS, M.J. BANNISTER
Nature 185 (1960) 915

(47) - J.J. KATZ and E. RABINOWITCH
" The Chemistry of Uranium "
National Nuclear Energy Series, Manhattan Project Technical Section, Div.VIII 5

T_c (°C)	T_c (°K)	ε totale	intensité rayonnée $I(\frac{Watt}{m^2})$	I_{total} ($F = 10\ cm^2$) (Watt)	puissance appliquée P (Watt)	$\frac{P}{I_{total}}$
1727	2000	0,260	$23,712.10^4$	237,12	180	0,76
1927	2200	0,279	$37,253.10^4$	372,53	305	0,82
2127	2400	0,296	$55,977.10^4$	559,77	490	0,87
2327	2600	0,311	$81,008.10^4$	810,08	730	0,91
2527	2800	0,323	$113,164.10^4$	1131,64	1070	0,94

Tableau 1 : Réduction de la puissance appliquée au four du fait de la mise en place d'écrans réflecteurs exprimée par le rapport puissance appliquée-énergie rayonnée.

Puissance appliquée P (k Watt)	T_b °C	T_c °C	T_o °K	T_o °C	T_o °K	ε	T_c corr.for τ °C	T_c corr.for τ °K	ε (De Vos - (24)
0,7	1925	1930	2203	1765	2038	0,44	2031	2304	0,436
0,8	2235	2241	2514	2017	2290	0,423	2379	2652	0,43
1,2	2420	2426	2699	2165	2438	0,416	2573	2846	0,426

Tableau 2 - Emissivité spectrale d'une surface de tungstène polie optiquement pour la longueur d'onde 0,65 μ .

Tableau 3 : Tension de vapeur de UO_2 dans l'intervalle de température compris entre 2200 et 2800°K .

N°	P. 10^{-2} kW/cm^2	Température de la cavité T_c °C	T_c °K	$\frac{1}{T_c}$ 10^{-4} °K^{-1}	G_{UO_2} µg	t. sec.	p. mm Hg	log p (mm)	log p (atm)
1	5,04	2005	2278	4,390	69	10800	$7,42.10^{-3}$	- 2,130	- 5,011
2	5,57	2047	2320	4,310	136	7200	$1,628.10^{-2}$	- 1,788	- 4,669
3	5,57	2047	2320	4,310	146	10800	$1,085.10^{-2}$	- 1,965	- 4,846
4	5,64	2055	2328	4,296	171	14400	$1,466.10^{-2}$	- 1,834	- 4,715
5	7,00	2160	2433	4,110	358	7200	$6,519.10^{-2}$	- 1,186	- 4,067
6	7,00	2160	2433	4,110	96	2400	$5,244.10^{-q}$	- 1,280	- 4,161
7	7,00	2160	2433	4,110	379	9600	$5,176.10^{-2}$	- 1,286	- 4,167
8	7,00	2160	2433	4,110	238	4800	$6,501.10^{-2}$	- 1,187	- 4,068
9	7,00	2160	2433	4,110	694	14400	$6,318.10^{-2}$	- 1,199	- 4,080
10	8,40	2261	2534	3,946	358	1800	$2,661.10^{-1}$	- 0,575	- 3,456
11	8,82	2288	2561	3,905	2040	7200	$3,384.10^{-1}$	- 0,471	- 3,352
12	9,55	2331	2604	3,840	625	1800	$4,302.10^{-1}$	- 0,366	- 3,247
13	9,55	2331	2604	3,840	2500	7200	$4,272.10^{-1}$	- 0,369	- 3,250
14	9,55	2331	2604	3,840	153	1200	$5,359.10^{-1}$	- 0,271	- 3,152
15	13,27	2495	2768	3,613	856	1000	2,6144	+ 0,417	- 2,464

T °K	ln p (atm)	ΔF°_{T} Kcal/mole
2278	- 11,537	52,22
2320	- 10,934	50,40
2328	- 10,856	50,21
2433	- 9,456	45,71
2544	- 7,957	40,06
2561	- 7,717	39,27
2604	- 7,400	38,29
2768	- 5,672	31,19

Tableau 4 : Energie libre de sublimation de UO_2 dans l'intervalle de température compris entre 2200 et 2800°K .

T °K	$H_T - H_{298,15}$ cal/mole	$S_T - S_{298,15}$ cal/degré-mole	$\left(\frac{F°_T - H°_{298,15}}{T}\right)_{solide}$ cal/degré-mole	$\left(\frac{F°_T - H°_{298,15}}{T}\right)_{vapeur}$ cal/degré-mole
298,15	0	0	18,63	65,2
500	3470	8,83	20,52	--
1000	13280	22,34	27,69	72,5
1500	23750	30,82	33,62	76,0[x]
1600	25900	32,21	34,65	78,8[x]
1700	28070	33,53	35,55	79,6[x]
1800	30070	34,78	36,50	80,3[x]
1900	32470	35,97	37,51	81,0
2000	34700	37,12	38,40	81,0
2100	--	--	39,30[x]	81,7[x]
2200	--	--	40,19[x]	82,4[x]
2500	--	--	--	84,2
3000	--	--	--	86,9

Tableau 5 : X Fonctions énergie libre pour UO_2 solide et gazeux obtenues par interpolation des valeurs de BREWER et ROSENBLATT (43).

T °K	log p (mm)	R ln p_{atm} cal/degré-mole	$\left(\frac{F°_T - H°_{298,15}}{T}\right)_{vapeur}$ cal/degré-mole	$\left(\frac{F°_T - H°_{298,15}}{T}\right)_{solide}$ cal/degré-mole	$\Delta H°_{298}$ Kcal/mole
1500	- 9,6954	- 57,5250	77,2	33,62	151,65
1600	- 8,3130	- 51,2017	78,0[x]	34,65	151,28
1700	- 7,0928	- 45,6204	78,8[x]	35,65	150,91
1800	- 6,0084	- 40,6603	79,5[x]	36,60	150,59
1900	- 5,0383	- 36,2229	80,3[x]	37,51	150,12
2000	- 4,1651	- 32,2288	81,0	38,40	149,66
2100	- 3,3750	- 28,6149	81,7[x]	39,30[x]	149,12
2200	- 2,6667	- 25,3292	82,4[x]	40,18[x]	148,61

Tableau 6 : Calcul de $\Delta H°_{298}$ d'après le 3ème principe. X, valeurs obtenues par interpolation des valeurs de BREWER et ROSENBLATT (43).

T °K	$-\left(\frac{F°_T - H°_{298,15}}{T}\right)_{vapeur}$ cal/degré-mole	$-\left(\frac{F°_T - H°_{298,15}}{T}\right)_{solide}$ cal/degré-mole	ln p (atm)	log p (mm) calculé	$\frac{1}{T}\ 10^{-4}\,°K^{-1}$	log p (mm) Ackermann (7)
1500	77,2	33,62	- 27,93	- 9,25	6,667	- 9,19
1600	78,0[x]	34,65	- 24,93	- 7,95	6,250	- 7,96
1700	78,8[x]	35,65	- 22,28	- 6,80	5,882	- 6,85
1800	79,6[x]	36,60	- 19,91	- 5,77	5,555	- 5,84
1900	80,3[x]	37,51	- 17,83	- 4,86	5,263	- 4,93
2000	81,0	38,40	- 15,96	- 4,05	5,000	- 4,10

Tableau 7 : Calcul de la tension de vapeur de UO_2 dans l'intervalle de température compris entre 1500° et 2200°K d'après le 3ème principe ($\Delta H°_{298}$ = 148,6 Kcal/mole).

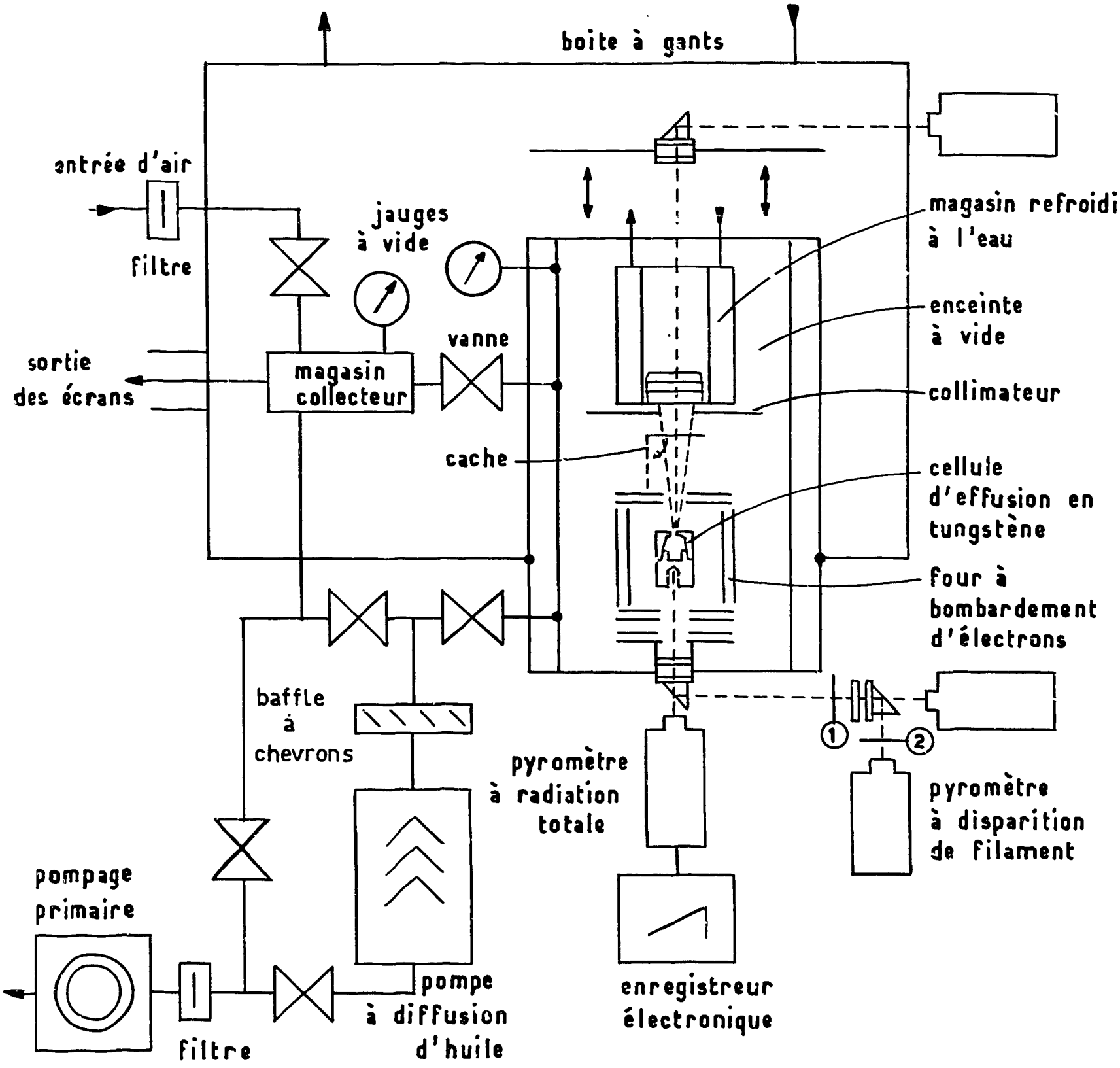

Fig.1a: Schéma général de l'installation permettant la mesure de la tension de vapeur par la méthode d'effusion entre 1400 et 3000 °C:

Four à bombardement électronique _ enceinte à vide et accessoires _ _ controle et mesure de la température.

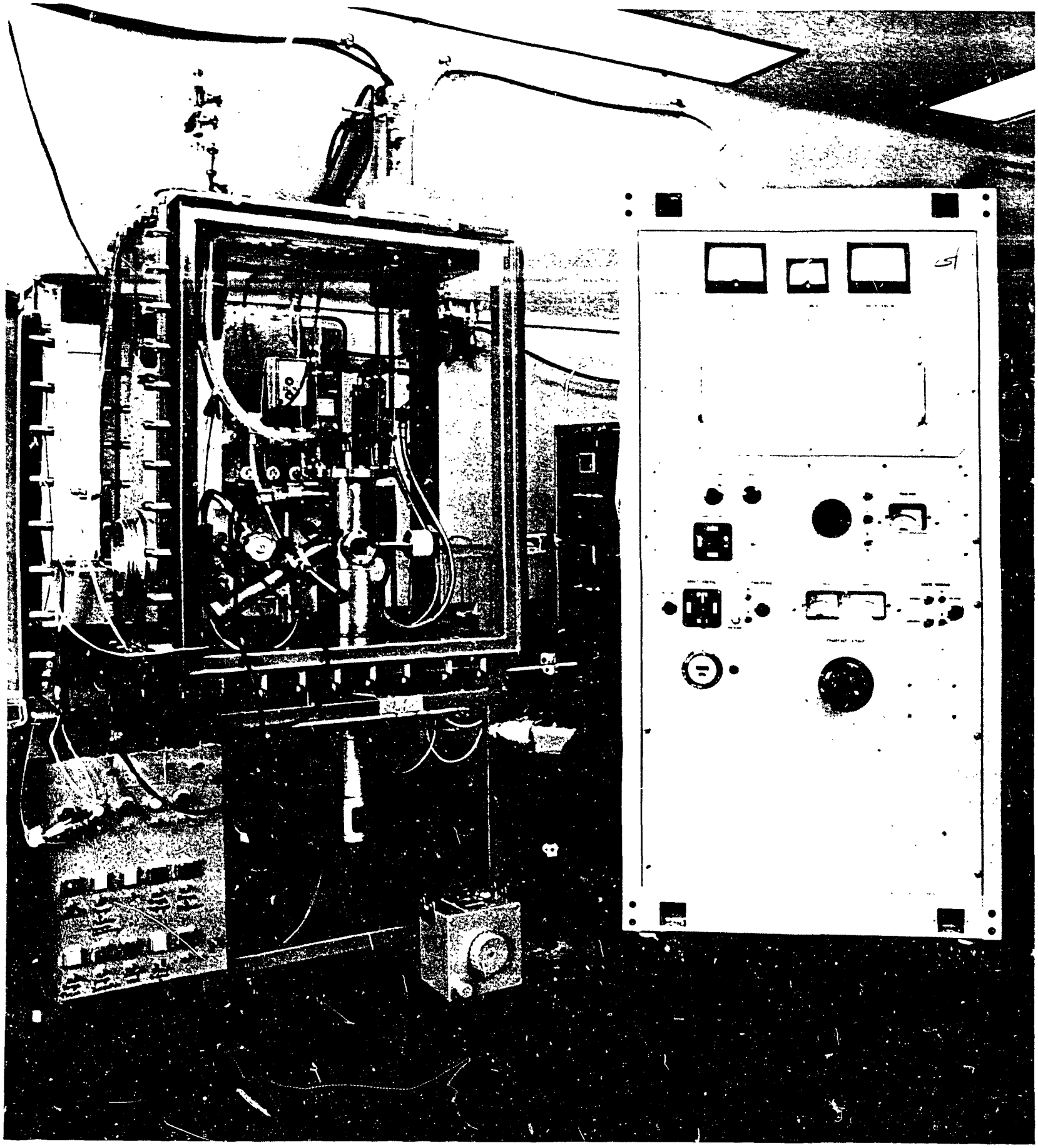

Fig.1b - Ensemble de l'installation schématisée fig.1a. On aperçoit le dispositif adopté pour la mesure et le contrôle de la température, (pyromètre à radiation totale HONEYWELL, pyromètre optique à disparition de filament type LEEDS et NORTHRUP) ainsi que l'alimentation stabilisée du four à bombardement électronique.

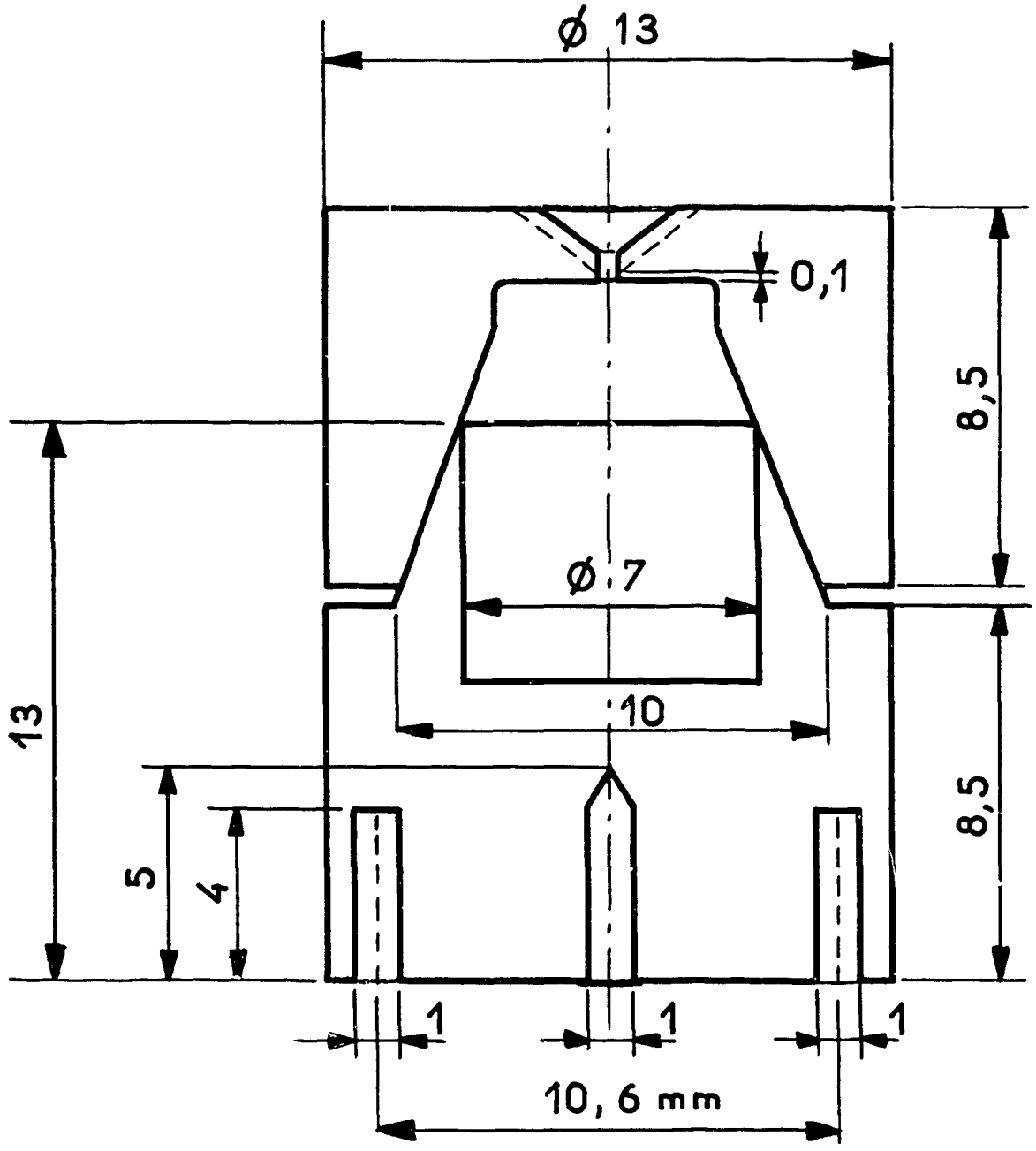

Fig. 2 : Cellule d'effusion en tungstène (échelle 5)

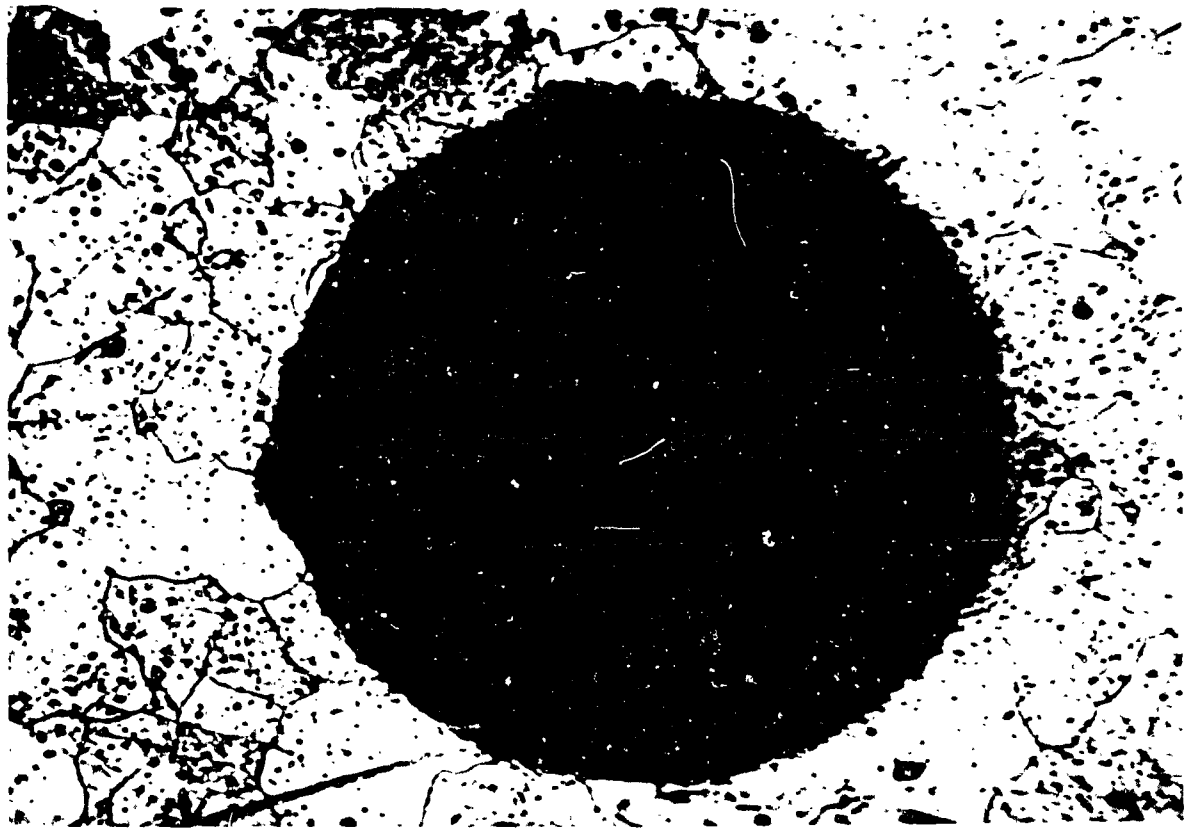

Fig.3 - Mise en évidence d'une légère déformation de l'orifice circulaire d'une cellule d'effusion en tungstène due à la recristallisation et à la croissance des grains pendant le chauffage à 3000°K. (x 100)

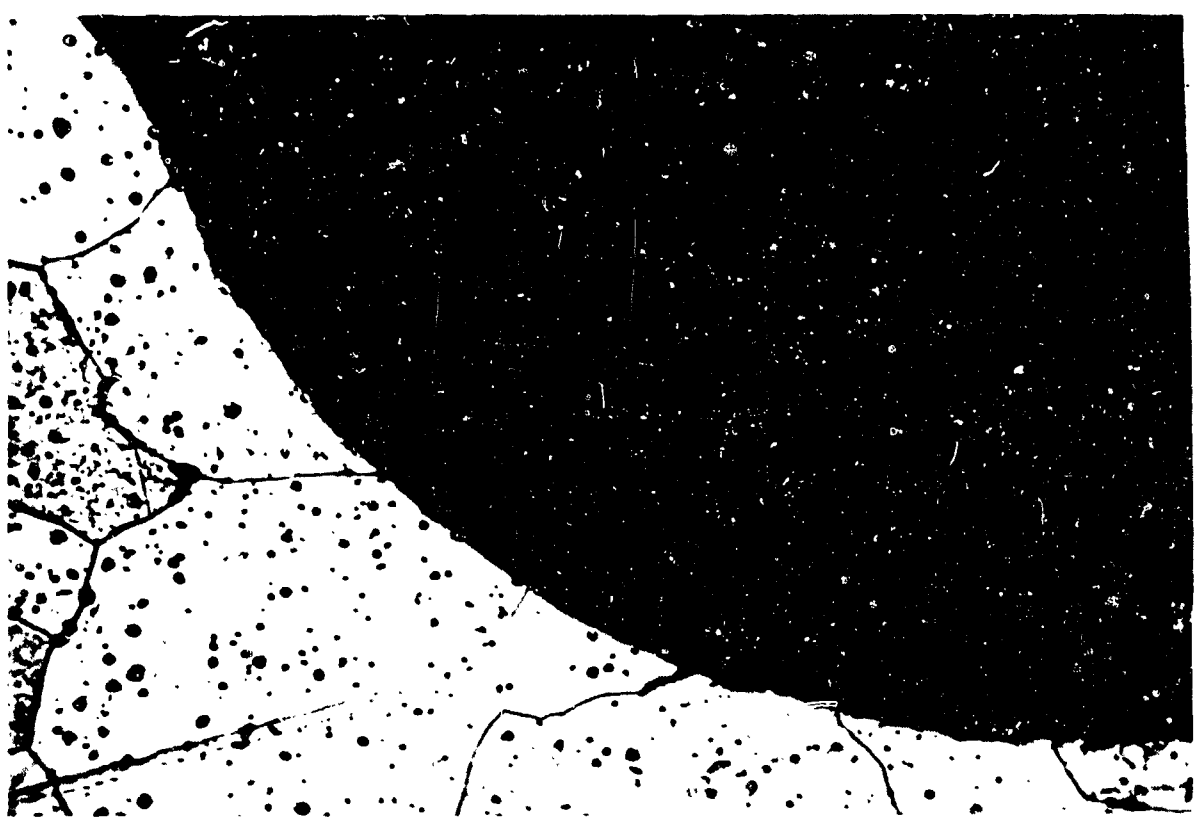

Fig.4 - Portion de l'orifice circulaire d'une cellule d'effusion en tungstène après chauffage à 3000°K. (x 190)

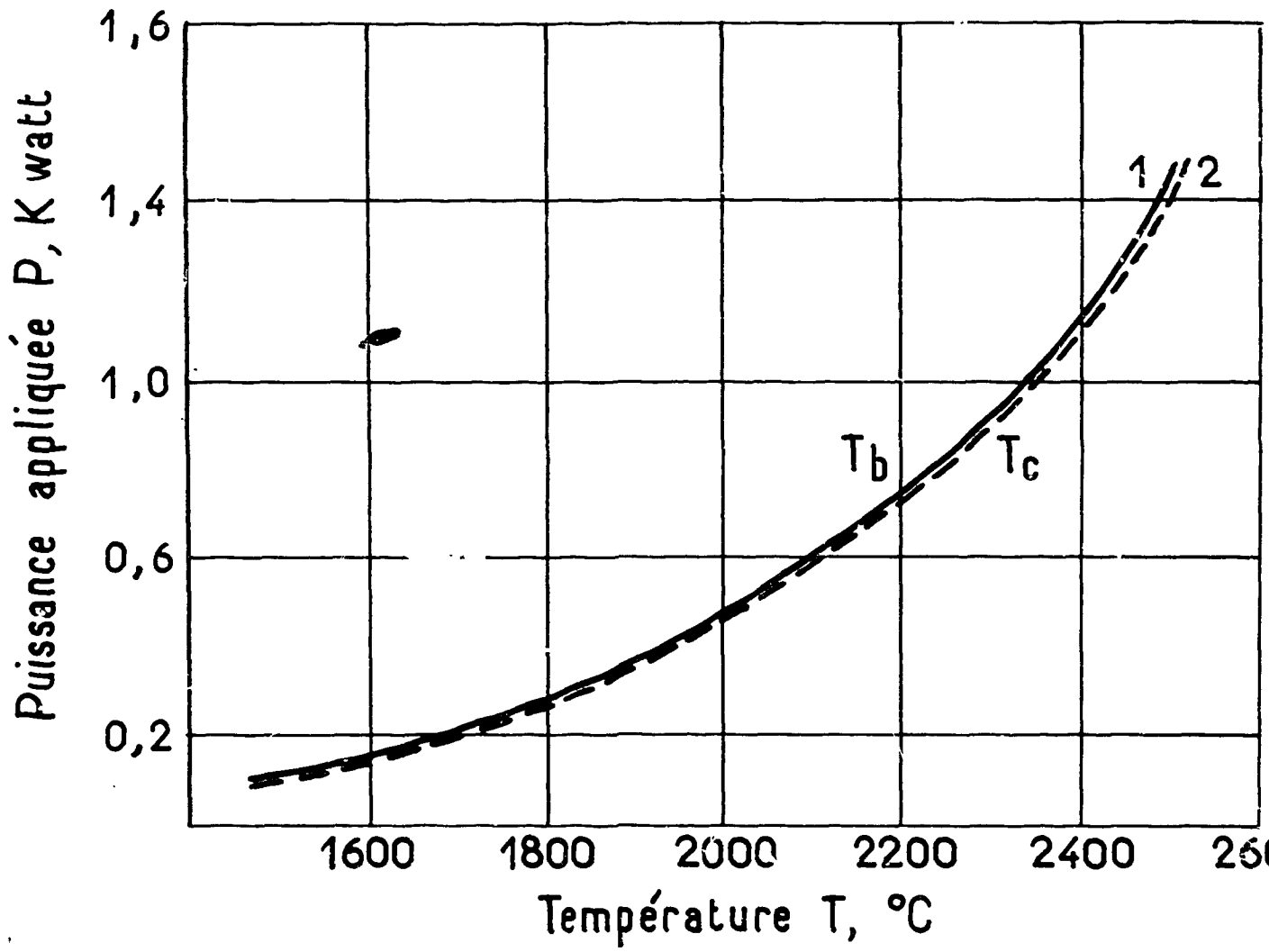

Fig. 5: Mesure de la température

T_b Température dans le trou de visée

T_c Température mesurée dans la cavité de la cellule

$T_b / T_c = 0,9975$

Pyromètre à disparition de filament Leeds and Northrup pour $\lambda = 0,65\ \mu$

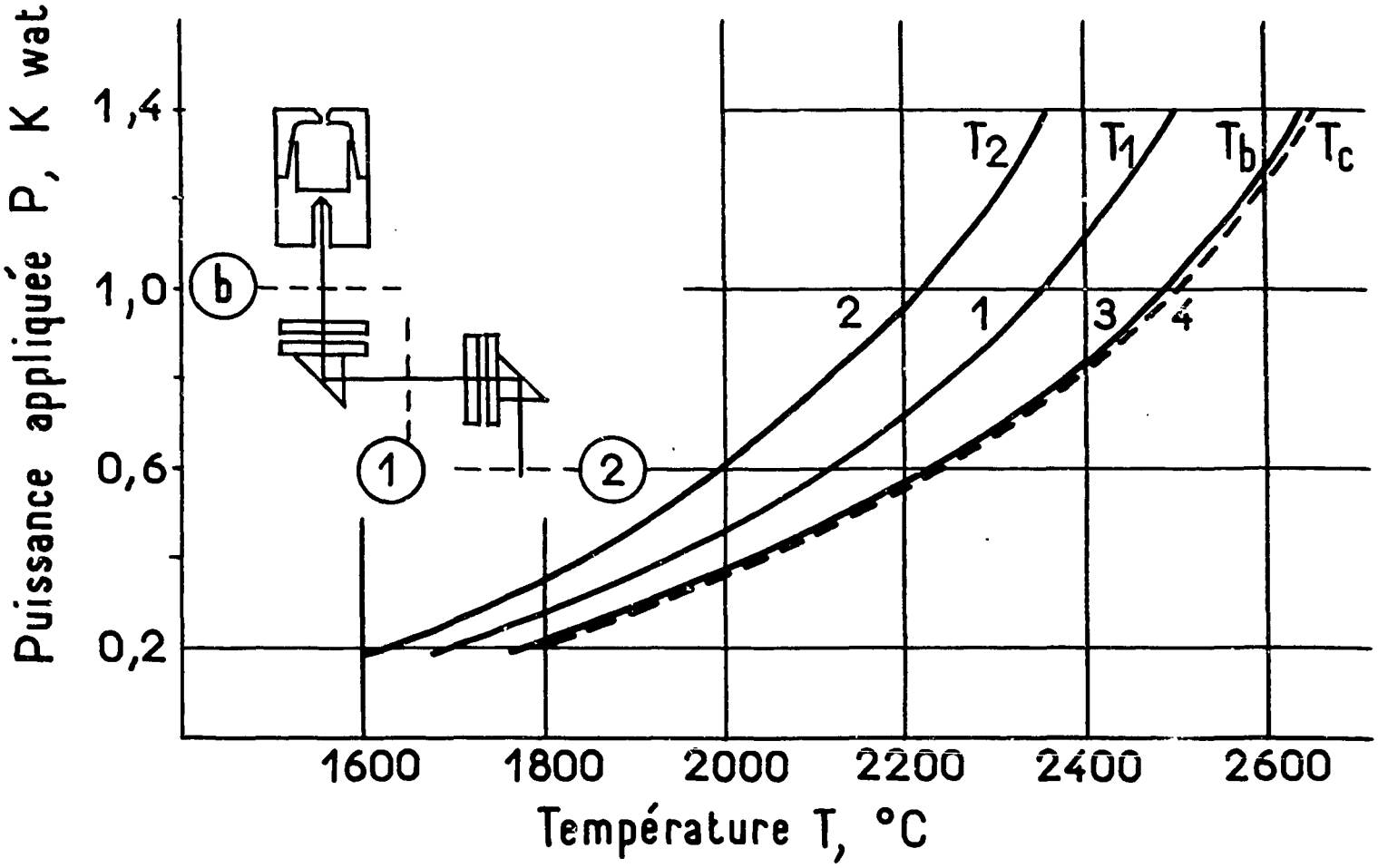

Fig.6: Détermination de la transmission des fenêtres et prismes interposés sur le trajet optique

$$T_b = \frac{T_1 \quad T_2}{2\,T_2 - T_1} \; ; \; T_c = \frac{T_b}{0{,}9975}$$

T_b Température mesurée dans le trou de visée de la cellule

T_c Température mesurée dans la cavité de la cellule

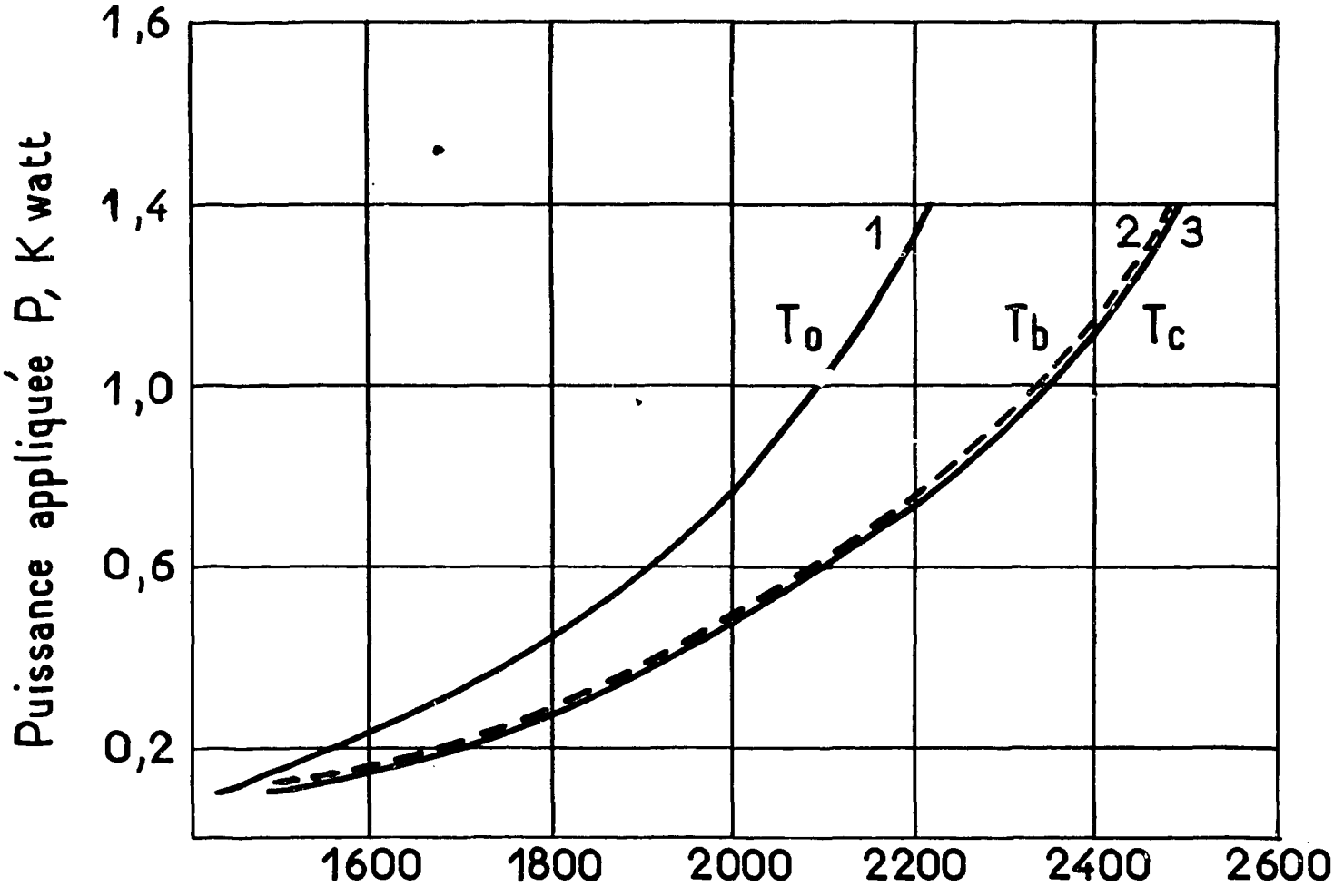

Fig. 7: Détermination de l'émissivité spectrale du tungstène

T_0 Température de la surface

T_b Température dans le trou de visée

T_c Température de la cavité

$T_b/0{,}9975 = T_c$

Pyromètre Leeds and Northrup à disparition de filament

Fig.8 - Essai de compatibilité entre UO_2 fondu et le tungstène d'une cellule à 2800°. Mise en évidence de la croissance des grains suivant une direction préférentielle orientée dans le sens du gradient thermique. (x 60)

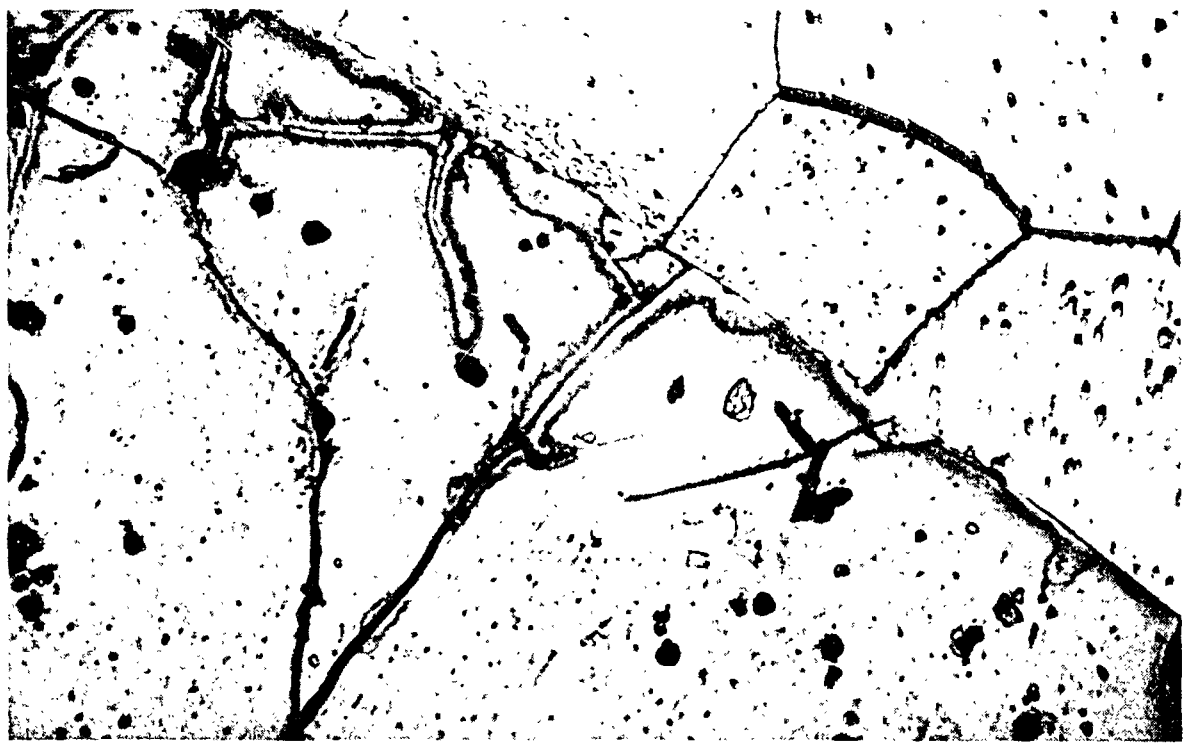

Fig.9 - Autre essai de compatibilité à 2800°K - entre UO_2 fondu et le tungstène. (x 240)

Fig.10 - Essai de compatibilité UC-fondu-tungstène à 2600°K. Mise en évidence des différents types de carbures d'uranium. (x 240)

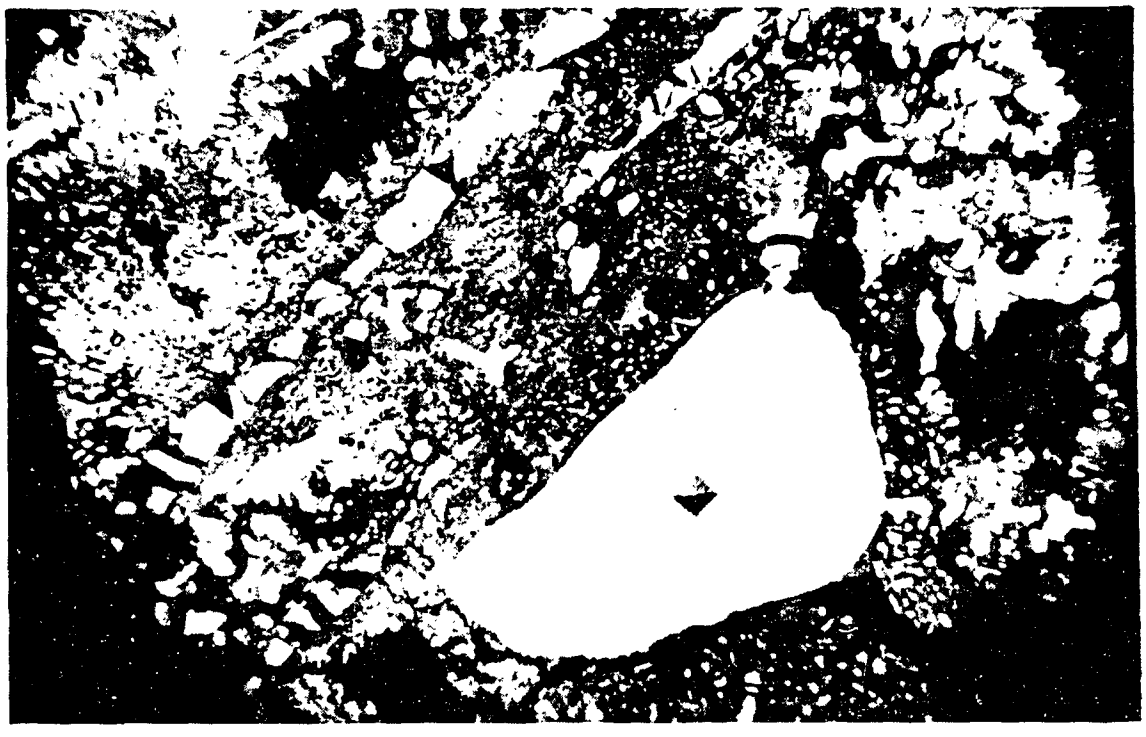

Fig.11 - Même type d'essai UC fondu-tungstène à 2600°K. Par microdureté on détecte UC, U_2C_3 et UC_2. (x 450)

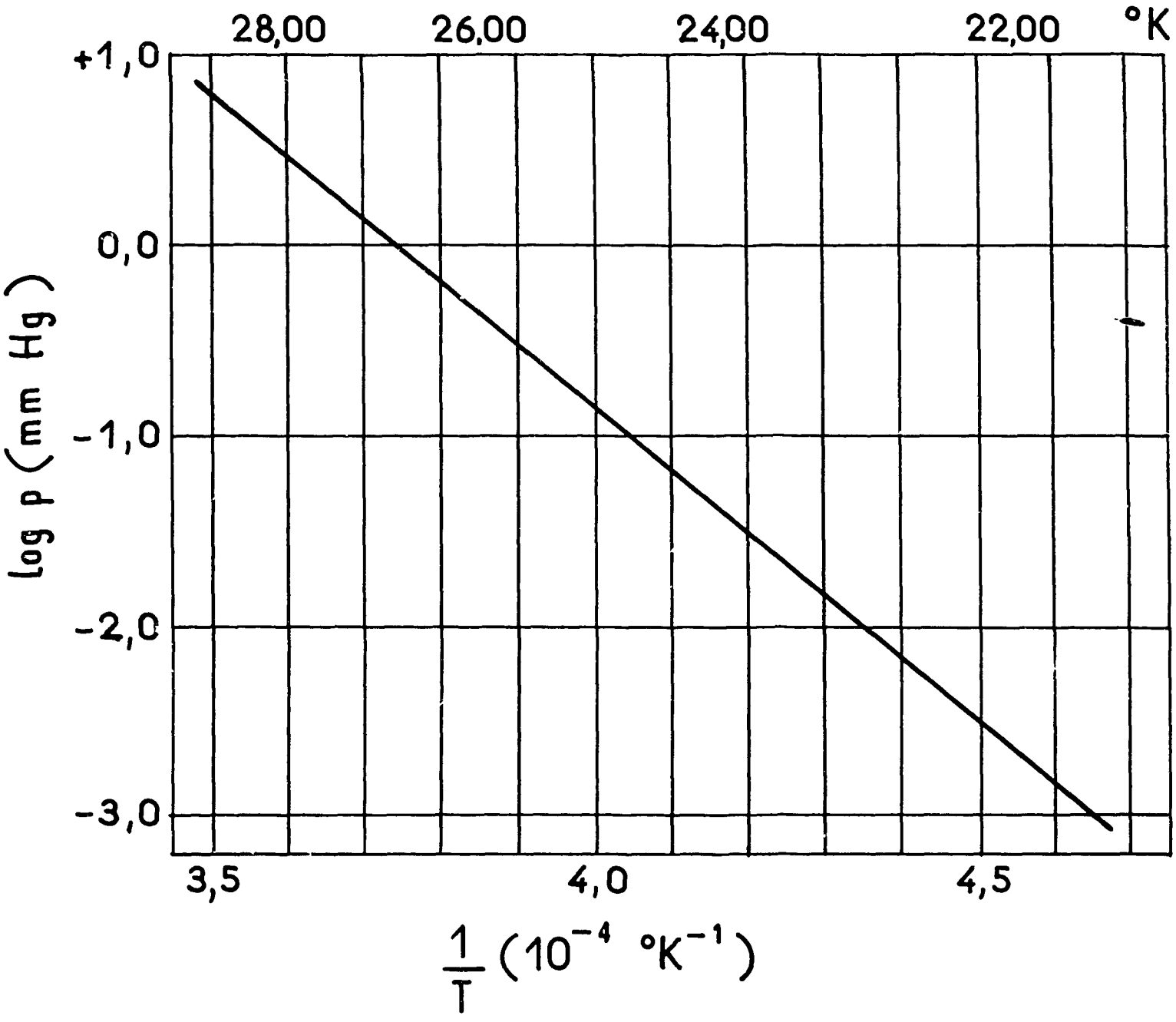

Fig.12: Variation de la tension de vapeur de UO_2 exprimée par log. p en fonction de l'inverse de la température absolue entre 2200 et 2800 °K

$\log p\,(mm\,Hg) = 12{,}4264 - 3{,}3183\ 10^4/T$

$\log p\,(atm) = 21{,}9797 - 7{,}6407\ 10^4/T$

FIN