

4/82

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE D'ALGER
HOUARI BOUMEDIENE

2EX

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT MINES ET METALLURGIE

PROJET
DE FIN D'ETUDES

REDUCTION
DE TETRAFLUORURE
D'URANIUM
PAR CALCIO THERMIE

PROPOSE ET DIRIGE PAR
M. ACHOUR

SOUTENU LE 20 JUIN 1982 PAR :

S. KADDOUR



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE D'ALGER
HOUARI BOUMEDIENE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT MINES ET METALLURGIE

PROJET
DE FIN D'ETUDES

REDUCTION
DE TETRAFLUORURE
D'URANIUM
PAR CALCIO THERMIE

PROPOSE ET DIRIGE PAR

M. ACHOUR

SOUTENU LE 20 JUIN 1982 PAR :

S. KADDOUR

A ma mère

L'importance ! Monsieur,
n'est-ce rien ?

Le respect des sots,
l'ébahissement des enfants,
l'envie des riches,
le mépris du sage .

Barnave.



S O M M A I R E

CHAPITRE I	:	Introduction.....	1
CHAPITRE II	:	Etude bibliographique.....	4
1 -		Historique sur la découverte de l'Uranium et sa position dans le tableau périodique.....	4
2 -		Utilisation de l'Uranium.....	5
3 -		Propriétés de l'Uranium	6
3-1-		Principales propriétés physiques.....	6
3-2-		Propriétés chimiques.....	7
4 -		Méthodes de production de l'Uranium métallique.....	11
4-1-		Bref historique.....	11
4-2-		Données fondamentales sur la métallothermie de l'Uranium.....	12
5 -		Réduction du tétrafluorure d'Uranium par le Calcium.....	14
5-1-		Préparation du tétrafluorure d'Uranium.....	14
5-2-		Caractéristiques du tétrafluorure d'Uranium.....	15
5-3-		Bases théoriques de la réduction.....	17
5-4-		Aspects technologiques de la réduction.....	24
5-5-		Caractéristiques de la bombe.....	25
CHAPITRE III;		Travail expérimental.....	28
1 -		Produits de départ.....	28
1-1-		Tétrafluorure d'Uranium.....	28
1-2-		Calcium métallique.....	39
1-3-		Graphite.....	40
2 -		Equipement expérimental.....	40
2-1-		Le four à pot de recuit.....	41
2-3-		La bombe de réduction.....	49

	3 -	Procédure expérimentale.....	49
CHAPITRE IV:		Résultats.....	53
	1 -	Premier essai.....	53
	1-1-	Caractéristiques de la charge.....	53
	1-2-	Conditions opératoires.....	53
	1-3-	Resultats.....	54
	1-4-	Conclusion.....	59
	2 -	Second essai.....	59
	2-1-	Caractéristiques de la charge.....	59
	2-2-	Conditions opératoires.....	59
	2-3-	Résultats.....	60
CHAPITRE V:		Conclusion.....	73
APPENDICE :		Précautions à prendre + sécurité.....	74
		Références bibliographiques.....	75

Ce travail a été réalisé au centre des Sciences et de la Technologie Nucléaires sous la direction de Monsieur M. ACHOUR, Professeur à L'USTHB et chercheur au CSTN. Je tiens à lui exprimer ici ma plus vive reconnaissance pour l'aide et les conseils avisés qu'il m'a donnés et grâce auxquels j'ai pu mener à bien ce travail.

J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur A. BENHASSAINE, Maître de conférences à l'USTHB, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury.

Je voudrais adresser ma plus profonde reconnaissance à Monsieur S. GUERRAK, chef du département des Mines et de la Métallurgie, pour toute sa compréhension et son aide.

Toute ma reconnaissance à tous les professeurs qui ont participé à ma formation au sein du département, particulièrement Monsieur B. SCHMITT et Monsieur J. DESCHAMPS pour l'aide infatigable qu'ils m'ont prodiguée.

Mes remerciements à tout le personnel de la division "Matériaux Nucléaires" du CSTN ainsi qu'à mon ami Hacène.

C H A P I T R E I

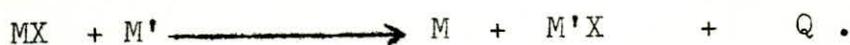
INTRODUCTION

Le but de ce présent travail est de réaliser l'expérience de la réduction du tétrafluorure d'uranium (UF_4) par calciothermie afin d'obtenir de l'uranium métallique.

La calciothermie est un cas particulier de la metallothermie, réaction qui consiste à réduire un composé MX - en pratique un oxyde ou un halogénure - par un élément M' , métal ou non métal, qui est caractérisé à la température de réduction par une réactivité plus grande que celle du métal à préparer.

Les courbes représentant les variations d'enthalpie libre de la réaction en fonction de la température ($\Delta G = f(T)$) montrent que, pour un métal engagé dans un oxyde ou un halogène, de nombreux agents de réduction peuvent être envisagés; il suffit que ΔG_T° correspondant à l'oxydation du réducteur soit plus grande, en valeur absolue, que ΔG_T° correspondant à l'oxydation du métal à élaborer.

Cette réduction se fait généralement selon la réaction suivante :



Dans notre cas, le réducteur M' est le calcium et le composé à réduire, le tétrafluorure d'uranium : $UF_4 + 2 Ca = U + 2 Ca F_2 + Q'$.

Technologiquement, la réduction metallothermique du tétrafluorure d'uranium par le calcium se fait dans des bombes spécifiques

.../...

en acier inoxydable garnies intérieurement d'un matériau réfractaire .

Le calcium en granules et UF_4 en poudre sont mélangés , compactés sous forme de pastilles puis placés dans la bombe avant d'être chauffés dans un four à pot de recuit .

Après une certaine période de préchauffage, on constate une élévation brutale de la température indiquant ainsi le déclenchement de la réaction qui est exothermique .

La chaleur dégagée par la réaction, additionnée à celle absorbée par les réactifs lors du préchauffage, est suffisante pour maintenir les produits à l'état liquide et permettre ainsi leur séparation avant leur solidification . La différence de densité des deux fluides immiscibles produit une ségrégation si bien que l'uranium métallique se dépose au fond du creuset, la Scorie(CaF_2) restant au-dessus et pouvant être séparée par la suite mécaniquement.

Le degré de séparation du métal et de la Scorie est directement lié au rendement de la bombe.

Les paramètres les plus importants qui affectent le rendement et la séparation de l'U-métal lors de la réduction de UF_4 sont:

- le type de la bombe et sa géométrie
- les caractéristiques physico-chimiques des matériaux utilisés .
- le temps de préchauffage .
- la densité de la charge .

La capacité de la bombe utilisée dans notre expérience étant de 1500g , nous avons préféré opter pour un garnissage en graphite car il est impossible, avec une bombe à petite échelle ,d'avoir une réaction satisfaisante avec un creuset en cèramique. (30)

La qualité de l'uranium métallique obtenu est évaluée par des caractérisations physico-chimiques, c'est-à-dire par la mesure de la densité du métal, la détermination de l'état de la surface, son Spectre de diffraction des rayons X , son Spectre d'émission , la micrographie de cette surface etc ...

C H A P I T R E I I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .

1 - Historique sur la découverte de l'uranium et sa position dans le tableau periodique .

L'uranium fut découvert en 1789 par le chimiste allemand KLAPROTH (1) et nommé en l'honneur de la planète Uranus , découverte huit ans plus tôt

KLAPROTH tenta sans succès d'obtenir de l'uranium métallique par réduction du trioxyde UO_3 avec le carbone. C'est pourquoi il le caractérise comme un élément " pseudometallique " n'ayant pas les propriétés caractéristiques des métaux .

Ce ne fut qu'en 1841 , un demi-siècle après la découverte de l'uranium, que le chimiste français PELIGOT (27) réussit à obtenir avec succès cet élément à l'état pur. par réduction du tétrachlorure d'uranium (UCl_4) avec le potassium métallique (13). Peu de temps après, PELIGOT montra que la réduction du trioxyde UO_3 par le carbone donnait naissance finalement à un autre oxyde, c'est-à-dire le dioxyde UO_2 .

Dans la réduction du tétrachlorure UCl_4 par le potassium, on obtient un produit ayant des propriétés caractéristiques métalliques .

Néanmoins, la nature purement métallique de l'uranium n'a été prouvée qu'en 1936 (7,25), lorsque sa structure cristalline fut déterminée scientifiquement par la méthode de rayons X .

Vers la fin de 1860, D.I. MENDELIEEV (5) étudia les composés de ce métal estimant ainsi son poids atomique à 240g . Il finit par placer l'uranium dans les métaux de transition du groupe VI en dessous du tungstène , du molybdène et du chrome avec lesquels il a quelques ressemblances .

2 - Utilisation de l'uranium .

On distingue trois périodes dans l'histoire de l'utilisation de l'uranium (1).

Dans la première période , depuis sa découverte jusqu'à 1896 , l'uranium occupait un domaine d'application industrielle très restreint. On produisait à très petite échelle du pigment jaune (uranate de sodium) utilisé dans la peinture et dans l'industrie du verre, de l'émail et du vernis .

La seconde période s'étend de 1894 à 1941.

Elle commença avec la découverte, par le physicien français Henri BECQUEREL , de la radioactivité des minerais d'uranium recueillis des mines de Yakhimov (Tchécoslovaquie). Le phénomène de la radioactivité de l'uranium attira l'attention des physiciens à travers le monde entier et en 1898, lors des analyses des minerais de Yakhimov et de leur traitement, Pierre et Marie Curie découvrirent les éléments radioactifs accompagnant l'uranium naturel qui sont le radium (Ra) et le Polonium (Po).

Le radium , qui possède une grande radioactivité, était utilisé en médecine pour le traitement de certaines maladies .Aussi, la seconde période fut-elle caractérisée essentiellement par l'extraction du radium des minerais d'uranium.

La troisième période commença en 1941 lorsque des études sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins militaires furent entreprises (12).

Selon des statistiques de 1960(25), la production annuelle d'uranium (converti en U_3O_8) aux USA est estimée à 15000 tonnes, au Canada à 13000 tonnes, en république Sud Africaine à plus de 6000 tonnes, en république du Congo à 1000 tonnes, en Australie à 1000 tonnes et en France à 750 tonnes.

L'utilisation ultérieure à des fins énergétiques et pacifiques de ce métal, basée sur les processus de fission aura un grand avenir dans le futur.

3 - Propriétés de l'uranium.

3-1 . Principales propriétés physiques de l'uranium (1).

L'uranium est un métal de densité élevée, de l'ordre de 19,05 à 25°C.

Une surface fraîchement polie d'un échantillon d'uranium métallique présente une couleur grise, assez comparable à l'argent. Mais elle se recouvre vite à l'air d'un film d'oxyde qui lui donne un aspect terne.

Dans les premières années qui suivirent sa découverte, l'uranium était un métal très difficilement fusible avec un point de fusion estimé à 1850°C(6). En fait cette propriété était due à la formation d'une pellicule d'oxyde autour du métal car le point de fusion réel de l'uranium pur (avec une teneur en impuretés n'excédant pas $10^{-2}\%$ en poids) est de $1130 \pm 1^\circ\text{C}$ (7).

Des études faites sur les transformations de phases ont mis en évidence trois états allotropiques dont les structures cristallines et leurs paramètres sont donnés dans le tableau qui suit.

Structure et paramètres cristallins de l'uranium

Phases	Maille élémentaire			Densité theorique	Remarque
	Structure	Paramètres (Å)	nombre d'atomes par maille		
α - U stable jusqu'à 662°C	Orthorhom- bique	a=2,852 b=5,865 c=4,915	4	19,12	-
β - U stable de 662 à 769°C	Tétragonal	a=10,759 c=5,656	30	18,11	à 720°C
γ - U stable de 769 à 1130°C	Cubique Centré	a=3,524	2	18,06	à 805°C.

3-2 . Propriétés chimiques de l'uranium métallique c

Nous rappelons certaines propriétés seulement qui ont un rapport avec notre sujet de travail car la chimie de l'uranium est extrêmement complexe et variée. C'est un métal très électropositif, très réactif et qui présente quatres valences III, IV, V , VI (U^{3+} , U^{4+} , $U^{O_2^{2+}}$, $U^{O_2^{2+}}$) .

Il se combine très facilement avec tous les halogènes et

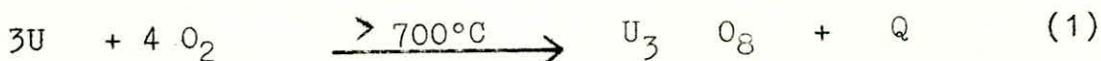
.../...

forme un grand nombre de composés soit simples soit complexes. Les composés avec le fluor (UF_3 , UF_4 , UF_5 , UF_6), qui sont plus stables que les chlorures, les bromures et les iodures, présentent un intérêt particulier soit comme intermédiaires de la préparation de l'uranium métal, soit du fait de la volatilité de UF_6 qui se sublime à $56,5^\circ C$ à la pression atmosphérique.

3-2-1 . Réactions de l'uranium avec les gaz (O_2, N_2, H_2)

Avec l'oxygène, il forme une série d'oxydes dont la composition varie de UO_2 (brun) à U_2O_3 (orange).

Par chauffage dans l'air (aux environs de $700^\circ C$), l'uranium brûle en émettant une lumière blanche très vive (6), il se forme alors un mélange d'oxyde selon la réaction suivante :



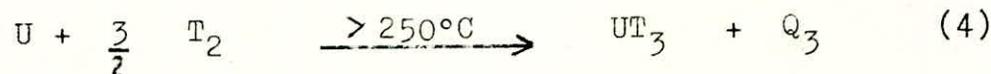
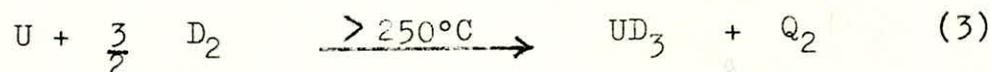
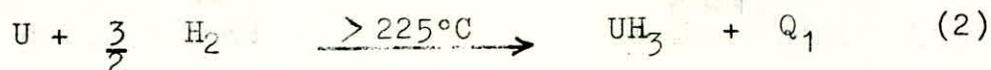
où $Q = 845$ Kcal/mole .

La solubilité de l'oxygène dans l'uranium est très faible; à la température de fusion ($1130^\circ C$) elle est approximativement de 0,05 atome % et augmente à 0,1 at % à $1400^\circ C$ et à 0,4 at % à $2000^\circ C$.

A la pression atmosphérique, l'azote réagit lentement avec l'uranium jusqu'à $450^\circ C$ et il se forme du mononitrure d'uranium UN. Dans l'intervalle de température compris entre $550^\circ C$ et $750^\circ C$ sous une pression d'une atmosphère, la réaction de l'azote avec l'uranium massif conduit principalement à la formation en surface du nitruure UN_2 ainsi qu'à des traces d' U_2N_3 (8).

Si la température s'élève jusqu'à $1300^\circ C$, il se reforme alors le mononitrure UN, les nitrures supérieurs étant instables à cette température.

Quant à l'hydrogène et ses isotopes, le deuterium et le tritium, ils entrent en réaction avec l'uranium à partir de 225°C et 250°C respectivement :



où $Q_1 \approx Q_2 \approx Q_3 \approx 30,3$ Kcal / mole .

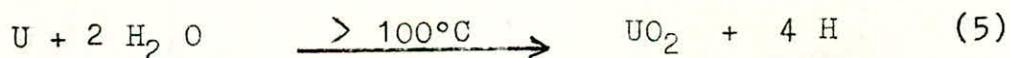
Un intérêt pratique à connaître l'existence de cèthydrure (UH_3) est de savoir que, plongé dans l'eau, l'uranium peut se recouvrir d'hydrure et prendre feu ultérieurement au contact de l'air.

3 - 2- 2. Réactions de l'uranium avec l'eau .

Dans une atmosphère humide l'uranium métallique s'oxyde plus rapidement que dans l'air.

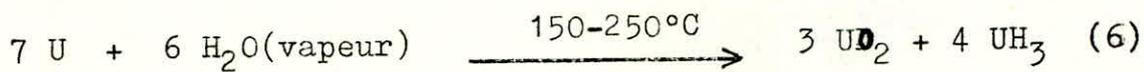
A titre d'exemple, dans l'eau bouillante, sa vitesse de corrosion est de 2,7 mg /cm². heure (9).

Cette attaque se fait selon la réaction suivante :



où l'hydrogène atomique libéré accélère la corrosion du métal en formant des hydrures (UH_3) .

La vapeur d'eau réagit avec l'uranium entre 150 et 250°C pour donner à la fois l'oxyde et l'hydrure :



Aux températures supérieures à 400°C, l'hydrure est normalement décomposé et il se forme généralement un mélange d'oxydes.

3- 2-3. Réactions de l'uranium avec le carbone.

L'uranium est un élément carburigène. En chauffant des briquettes d'uranium en poudre mélangé à du carbone, on observe une réaction entre les deux constituants à partir de 700-800°C (6).

En faisant fondre de l'uranium dans des creusets en graphite, sa teneur en carbone peut monter jusqu'à 0,05 % en poids (10). Pour ce, il est à déconseiller de poursuivre l'opération dans de tels creusets car le métal pourrait s'enrichir de plus en plus en carbone.

Le diagramme de phases de l'alliage uranium-carbone (11) présente un entectique à 0,05 % de carbone en poids. La solubilité du carbone dans l'uranium- γ à la température entectique (771,8°C) est de 0,017 % en poids. Dans l'uranium - β , elle n'excède pas 0,002 % en poids et dans l'uranium - α , elle est pratiquement nulle.

A 1450°C, l'uranium peut dissoudre jusqu'à 0,17 % en poids de carbone avant de former des carbures. Ainsi, la fusion prolongée dans des creusets en graphite à haute température peut causer une carbonisation considérable du métal (ceci ne sera pas le cas dans notre courte expérience de calciothermie en creuset de graphite).

Lors de la fusion de l'uranium, la paroi interne du creuset en graphite sera protégée par le film de carbure formé. Aussi, la désintégration du creuset ne devient-elle importante qu'à partir de 1650°C, température à laquelle le film protecteur se décompose.

Enfin , l'uranium réagit avec un certain nombre de métaux en donnant divers alliages pour diverses utilisations suivant leurs caractéristiques .

4 - Méthodes de production de l'uranium métallique .

4-1 Bref historique

Nous avons déjà signalé que l'U métallique a été préparé pour la première fois par Peligot en 1841 mais la production à une échelle plus grande que celle du laboratoire ne débuta qu'aux environs de 1941/42 (12). Depuis lors, trois méthodes principales furent étudiées et développées :

1) Réduction des oxydes d'uranium par le carbone, l'aluminium, le magnésium, le calcium ou l'hydrure de Ca (Ca H_2) et l'hydrogène.

2) Réduction des halogénures d'uranium par les métaux alcalins et alcalino-terreux .

3) Electrolyse de sels fondus renfermant de l'uranium.

Dans la réduction des halogénures d'U par les métaux alcalins et alcalino-terreux , l'uranium obtenu est sous forme de masse compacte contrairement à celle des oxydes et de l'électrolyse où il est sous forme pulvérulente .

A la fin du siècle dernier, MOISSAN réussit à réduire un oxyde d'uranium par le carbone dans un four électrique mais il constata que le produit final contenait trop de carbures .

L'électrolyse du chlorure binaire d'uranium et de sodium donna une masse spongieuse ne renfermant que quelques inclusions d'uranium (14) .

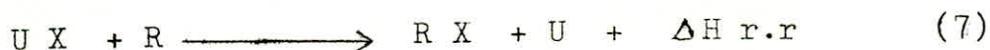
En 1920, des études sur la réduction des oxydes d'uranium par l'aluminium et par les métaux alcalins et alcalino-terreux furent entreprises et on obtient de l'uranium métallique sous forme pulverulente (15-17) .

En 1930 l'électrolyse du sel KUF_5 dissous dans un mélange de chlorures de métaux alcalins et alcalino-terreux fondus fut perfectionnée (18) . Cependant, vu la demande de plus en plus importante en uranium, la méthode électrolytique fut délaissée et remplacée par la réduction du tétrafluorure d'uranium par le calcium et le magnésium (10), cette dernière étant plus rapide et plus productive .

Depuis 1943/44 jusqu'à ce jour, les procédés qui se sont imposés dans la pratique industrielle se sont donc limités à la réduction du tétrafluorure d'uranium UF_4 soit par le calcium (par exemple en France), soit par le magnésium (notamment aux USA).

4-2- Données fondamentales sur la métallothermie de l'uranium .

Les processus de réduction d'un composé d'uranium sont généralement exprimés par la réaction suivante :



où $\left\{ \begin{array}{l} X = \text{oxygène ou halogène.} \\ R = \text{métal réducteur.} \\ U = \text{uranium} \end{array} \right.$

$\Delta H_{r,r}$ = Enthalpie de la réaction de réduction.

Le succès de la réduction dépend de la valeur de son enthalpie libre $\Delta G_{r,r}$ et, approximativement, de celle de son enthalpie $\Delta H_{r,r}$. Si cette dernière est suffisante pour faire chauffer les
.../...

produits obtenus (R X + U) jusqu'à leurs points de fusion, alors la séparation des phases liquides est possible et , après refroidissement, on obtient de l'uranium métallique sous forme compacte. Sinon, le métal final sera sous forme pulvérulente comme c'est le cas dans la réduction du dioxyde (U O₂) par le calcium où il faut chauffer l'ensemble des réactifs jusqu'à 1000°C , la chaleur dégagée étant insuffisante .

La variation de l'enthalpie libre de la réaction avec la température est exprimée par l'équation (1).

$$- \Delta G^\circ = \Delta H^\circ + \alpha T \ln T + \beta T^2 - \gamma T^3 + \dots + IT \quad (i)$$

où ΔH° = Enthalpie standard de formation .

T = température absolue .

α, β, γ = Différence des sommes des capacités calorifiques en fonction de la température des produits et des réactifs (Equation de Kirchoff)

I = constante d'intégration .

L'enthalpie libre standard de la réaction est déterminée par la différence entre les enthalpies libres de formation des composés participant à la réduction

$$\Delta G^\circ_{r,r} = \Delta G^\circ_{c.f} - \Delta G^\circ_{c.i} \quad (ii)$$

où $\Delta G^\circ_{f.f}$ = enthalpie libre de formation du composé final.

$\Delta G^\circ_{f.i}$ = " " " " " " initial.

Lors de la réaction, il s'établit un équilibre entre les deux phases liquides (le métal et la scorie) caractérisé par la constante
.../...

$$\text{d'équilibre } K = \frac{(U) (RX)}{(A) (UX)}$$

où

$$\boxed{\ln K = \frac{-\Delta G^{\circ} r.r}{RT}} \quad (\text{iii})$$

Donc plus $\Delta G^{\circ} r.r$ est grande (en valeur absolue), plus la constante d'équilibre K est grande et meilleure sera la réduction (ou le degré de réduction)

5 - Réduction du tétrafluorure d'uranium par le calcium.

5-1. Préparation du tétrafluorure d'uranium .

La méthode originelle de la préparation du tétrafluorure d'uranium était déjà connue lors du développement de la chimie de l'uranium .

Elle consiste à réduire des solutions de sel d'uranyle à l'état tétravalent et précipiter le tétrafluorure d'uranium par addition d'acide fluorhydrique. On utilise parfois la méthode électrolytique pour réduire le chlorure d'uranyle.

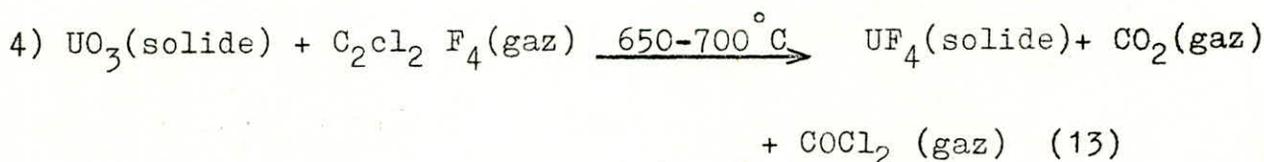
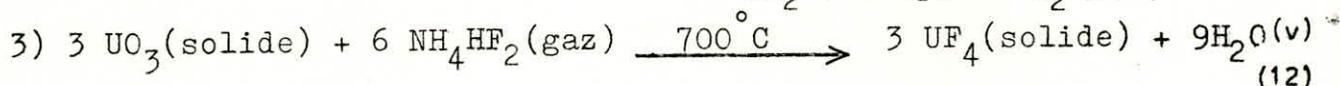
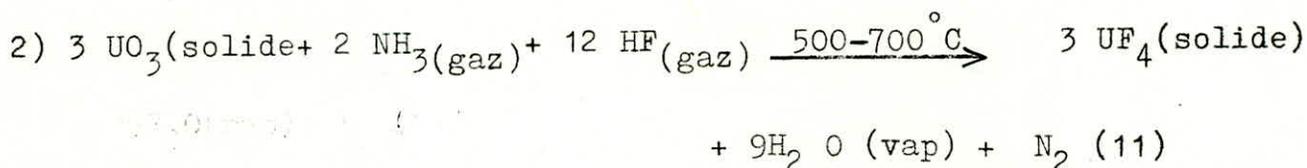
Dans tous les cas, les réactions finales peuvent se résumer à :



Pour obtenir un précipité d' UF_4 facilement filtrable (extractible), il est nécessaire d'ajouter un excès d'acide fluorhydrique, d'agiter très fortement et de passer la solution à ébullition .

Cependant, la méthode précédente et principale mise à part, il existe plusieurs autres méthodes de préparation de UF_4 (10,19,20). Elles consistent à transformer certains oxydes d'uranium en UF_4 à l'aide de réactifs fluorés. Ces dernières donnent un produit de meilleure qualité et sont plus économiques.

On en compte six dans l'industrie dont les réactions de base peuvent se résumer à :



5-2. Caractéristiques du tétrafluorure d'uranium (selvert)

Le tétrafluorure d'uranium anhydre (UF_4) est une substance sous forme de grains cristallins de couleur verte dont le point de fusion est de 960°C .

Dans l'air, UF_4 est stable jusqu'à 200°C mais au delà de cette température, il se décompose lentement suivant la réaction :



Ceci provoque une perte en uranium par volatilisation de UF_6 . En l'absence d'oxygène, UF_4 est non volatil à son point de fusion (6).

Il présente une structure monoclinique avec douze atomes par maille. Les liaisons entre les atomes sont ioniques avec un rayon de U^{4+} égal à $0,89 \text{ \AA}$.

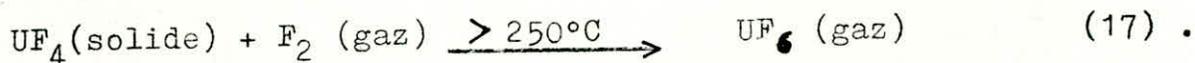
La densité théorique de UF_4 est évaluée à 6,70 mais en pratique, elle varie entre 6,43 et 6,95. Son poids volumique varie entre 1,5 et $3,5 \text{ g/cm}^3$.

Il est pratiquement insoluble dans l'eau ; sa solubilité à 20°C est de $1 \cdot 10^{-4}$ mole / litre (ou 0,004 % en poids) et de $4 \cdot 10^{-4}$ mole/litre à 60°C (approximativement égale à celle de CaF_2).

Certains acides contenant de l'oxygène (perchlorique, nitrique) dissolvent lentement UF_4 en donnant des ions uranyle (UO_2^{2+}). Par contre, les acides chlorhydrique, sulfurique et phosphorique ne réagissent pas avec UF_4 .

Le chlore a un effet très insignifiant sur UF_4 jusqu'aux températures comprises entre 500 et 675°C .

Le fluor réagit avec UF_4 au-delà de 250°C en donnant l'hexafluorure :



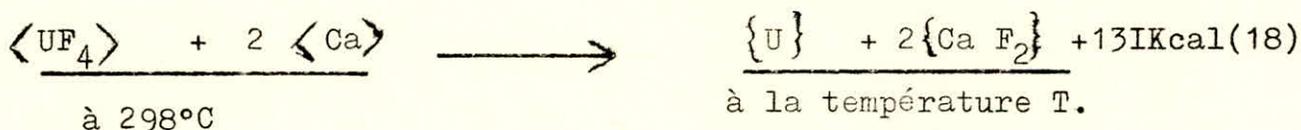
L'hydrogène pur réduit UF_4 en UF_3 à 1000°C .

L'uranium métallique en poudre très fine réduit également UF_4 en UF_3 à 1050°C .

Enfin, les métaux alcalins et alcalino-terreux, particulièrement Ca et Mg, réduisent UF_4 en U métallique.

5-3. Bases théoriques de la réduction.

La réaction de réduction de UF_4 par le Ca métallique



est pratiquement irréversible ($K_{1500^\circ C} = 6 \cdot 10^{15}$) et s'accompagne d'une libération d'énergie de 332 Kcal pour une charge d'un kilogramme en composition stoechiométrique.

L'enthalpie standard de formation de 2 moles de fluorure de calcium (CaF_2) est de - 584 000 cal, celle d'une mole de tétrafluorure d'uranium (UF_4) étant de - 453500 cal.

$$\Delta H^\circ_{\text{reaction}} = - 584\ 000 + 453\ 500 = - 130\ 500 \text{ cal.}$$

La variation d'enthalpie de réaction en fonction de la température peut être négligeable mais les chaleurs latentes des produits doivent être prises en considération puisque ces derniers sont chauffés au-dessus de leurs points de fusion.

$$(L_t + L_f)_{2CaF_2} = 2(1140 + 7100) = 16500 \text{ cal.}$$

$$(L_t + L_f)_U = 700 + 3700 = 4\ 400 \text{ cal.}$$

La chaleur disponible pour le chauffage du mélange sera donc:

$$\Delta H = (- 584\ 000 + 453\ 500) + (16500 + 4400)$$

$$\Delta H = - 109\ 600 \text{ cal.}$$

- Chaleur spécifique de U = 10 Cal. mole⁻¹. degré⁻¹.

- Chaleur spécifique de $Ca F_2$ = 25 Cal. mole⁻¹. degré⁻¹.

Ces données nous permettent de calculer la température atteinte au cours de la réaction en supposant que les éléments de départ se trouvent à la température ordinaire .

$$T = \frac{\Delta H \text{ disponible}}{\text{Chaleur spécifiques}} = \frac{109\,600}{10 + 2 \times 25} = \frac{109\,600}{60}$$

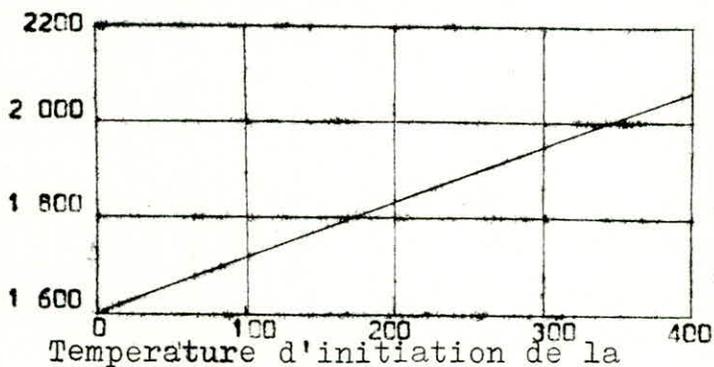
$$T = 1827 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

En fait, cette température est à considérer comme un maxima et par exemple, la réaction de réduction par le Ca n'amènera les produits finals qu'aux environs de 1500°C étant donné les pertes au cours de l'opération elle-même .

Il est évident donc que la chaleur dégagée par la réaction suffit non seulement à faire fondre les produits, mais aussi à les surchauffer même si la charge n'a pas été prèchauffée auparavant.

La relation entre la température maximum de la réaction(18) et sa température d'initiation, calculée sous des conditions adiabatiques, est indiquée sur la figure ci-dessous (10).

Température maximum de la réaction (°C)



Effet de la température
d'initiation de la réaction
(UF₄ + Ca) sur sa
température maximum .

En pratique, par exemple, si la charge est supérieure à 40 kilogrammes(22), le processus de réduction est assez proche des

.../...

Tableau de quelques valeurs thermodynamiques (3)

Substances	ΔH°_{298} (Kcal/mole)	ΔS°_{298} (Cal/mole)	Point de fusion θ_f (°C)	Chaleur laten- te de fusion L_f (Kcal/mole)	Point de transfor- mation θ_t (°C)	Chaleur laten- te de transfor- mation L_t (Kcal/mole)	Point d'ébul- lition θ_{eb} à 1 atm (°C)
<Ca>	0	0	843	$2,0 \pm 0,1$	464	0,06	1440
<Ca F ₂ >	$-291,5 \pm 2,2$	$16,45 \pm 0,1$	14 18	$7,1 \pm 0,1$	1151	$1,14 \pm 0,2$	25 10
<Ca O>	$-151,6 \pm 0,4$	$9,5 \pm 0,2$	26 15	19,0	-	-	3500
<U>	0	$12,02 \pm 0,1$	1130	$3,0 \pm 0,7$	$665 \div 770$	$0,70 \div 1,15$	4 135
<UF ₄ >	$-453,7 \pm 1,2$	$36,3 \pm 0,1$	960	10,2	-	-	1480

Enthalpie libre standard de
quelques réactions (3) .

Réactions	$\Delta G_T^0 = A + BT \log T + CT$ (calories)			± Kcal	Intervalle de temperature(°K)
	A	B	C		
$\langle UF_4 \rangle \longrightarrow \langle U \rangle + 2(F_2)$	448.500	-	- 67,4	-	298_ 1233
$\{UF_4\} \longrightarrow \langle U \rangle_s + 2(F_2)$	443.100	-	- 55,6	-	1233 - 1403
$\{UF_4\} \longrightarrow \{U\} + 2(F_2)$	-	-	-	-	1403 - 1730
$\langle CaF_2 \rangle_s \longrightarrow \langle Ca \rangle + (F_2)$	298 .300	7,7	- 64,4	5	298 - 1120
$\langle CaF_2 \rangle_l \longrightarrow \{Ca\} + (F_2)$	297 .600	16,9	- 98,35	6	1120 - 1424
$\langle CaF_2 \rangle_p \longrightarrow \{Ca\} + (F_2)$	285 .000	-	-35,0	7	1424 - 1756.

$\langle \rangle$: solide

$\{ \}$: liquide

$()$: gaz .

conditions adiabatiques; aussi, la séparation complète de l'uranium et de la scorie liquides se fait-elle sans préchauffage de la charge . Dans le cas d'une réduction à petite échelle, on observe cependant une perte de chaleur considérable, c'est pourquoi on a recours à un préchauffage pour assurer la bonne séparation des produits de la réaction .

5-3-1. Aspect thermique de la réduction (4).

Dans tous les processus de chauffage , réaction et refroidissement, le transfert de chaleur et la thermochimie jouent un rôle très important.

Il est commode dans ce cas de diviser la situation thermique en trois périodes :

- la période de préchauffage .
- la période de réaction .
- la période "après réaction ".

La période de préchauffage, qui commence juste après l'emplacement de la bombe dans le four et qui finit juste avant l'initiation de la réaction, répond à deux fonctions; la première est de relever une partie de la charge à une température suffisamment haute pour déclencher rapidement la réaction . La seconde fonction, qui est également la plus importante, est de chauffer suffisamment la charge entière pour s'assurer que la scorie produite soit bien fluide et permettre ainsi la ségrégation du métal par sédimentation.

Le temps de préchauffage peut varier considérablement.

La température moyenne de la charge au moment où la réaction

.../...

démarrage dépend de la durée de cette période de préchauffage, de la température du four, de la densité de la charge et des dimensions et différentes caractéristiques de la bombe .

Une forte densité de charge conduit à une meilleure conductibilité thermique et, finalement, à une meilleure pénétration de la chaleur dans le coeur de la charge avant que la surface n'atteigne la température de réaction. Par contre, une faible densité de charge possède une faible conductibilité thermique et provoque ainsi un démarrage prématuré de la réaction au niveau de la surface de la charge .

La période de réaction est relativement courte vue la rapidité de la réaction elle-même. Les conditions nécessaires au déclenchement de celle-ci sont déterminés par l'équilibre entre la vitesse de dégagement de chaleur (de la réaction) et la vitesse de perte de chaleur .

Enfin , la période "après-réaction" qui représente aussi bien le temps de dépôt des produits de la réaction à l'état liquide que le temps de leur refroidissement, à l'état solide, jusqu'à la température ambiante, dépend du transfert de chaleur en dehors de la bombe . La température du creuset de garnissage étant inférieure à celle des produits, ceux-ci commencent à se refroidir dès qu'ils sont en contact avec le creuset .

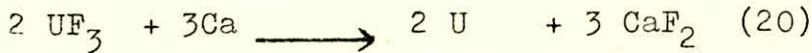
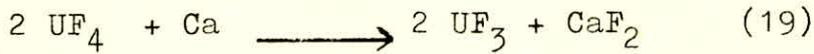
La vitesse de dépôt des produits ainsi que leur séparation est fonction de leur viscosité et de leur différence de densité.

5-3-2. Aspect chimique de la réaction .

La réduction de UF_4 par Ca passe, en fait, par une réaction intermédiaire qui donne UF_3 (10) qui sera réduit par la suite

.../...

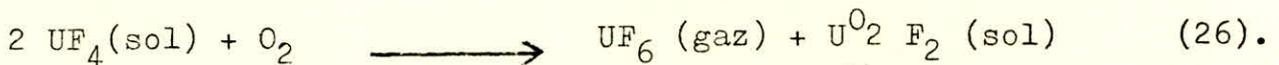
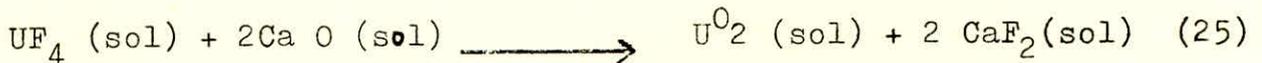
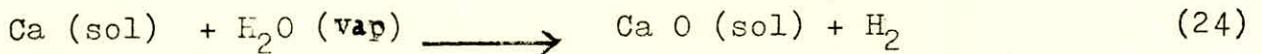
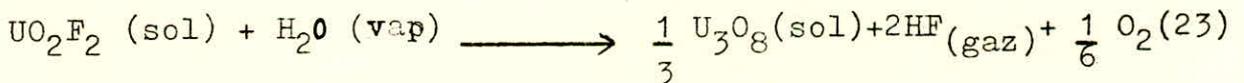
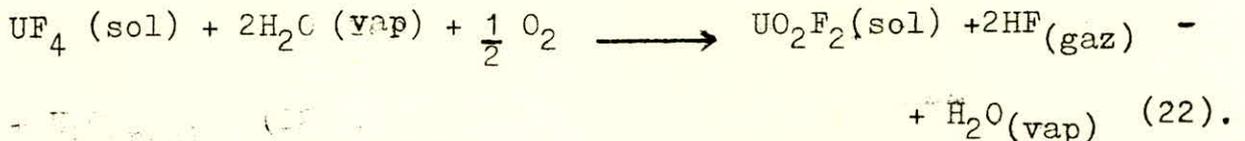
en U métallique :



Il est à noter également que d'autres réactions interviennent. Elles sont dues spécialement à la présence de certaines impuretés dans les matériaux de départ dont les plus importants sont :

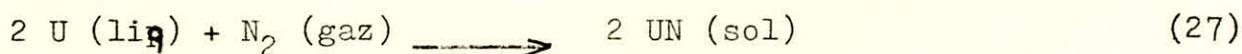
- l'humidité et l'oxyfluorure (UO_2F_2) présents dans UF_4 .
- l'azote et l'oxygène présents dans le calcium et l'atmosphère du réacteur .
- l'humidité et les gaz dissous dans le creuset de garnissage en graphite .

Ces mélanges réagissent avec la charge selon les réactions suivantes :



Ces réactions diminuent bien entendu le rendement de l'uranium de la réaction .

Le mélange d'azote dans le calcium et dans l'atmosphère du réacteur a un effet particulièrement nuisible . En effet, ce gaz réagit avec l'uranium liquide en donnant des nitrures :



En présence de carbone , les nitrures d'uranium sont convertis en oxycarbonitrures . Ces inclusions non métalliques se rassemblent à la tête du lingot et, de ce fait, réduisent le rendement.

5 - 4. Aspects technologiques de la réduction .

Comme la charge est sous forme de poudre, la distribution granulométrique du sel vert a une grande influence sur le rendement et la cinétique de la réaction. Il est préférable d'opter pour un UF_4 préparé par fluoration sèche (cf les 6 méthodes présentées précédemment) . Un tel produit a un poids volumique autour de $3,5 \text{ g/cm}^3$ et peut ainsi occuper tout le volume de la bombe.

Très actif, le calcium réagit vigoureusement avec l'oxygène et l'azote de l'air. Pour ce, certaines précautions doivent nécessairement être prises quant à son stockage.

Pour sa purification, le calcium doit subir une distillation et doit être stocké sous atmosphère de gaz inerte avant son utilisation .

Pour une réduction complète de UF_4 , un excès de Ca doit être introduit dans la charge. Cet excès dépend de la quantité de charge et varie généralement de 10 à 30 % de la composition stoechiométrique (23) .

La chaleur nécessaire pour amorcer la réaction est produite soit par chauffage électrique, soit par combustion d'un ruban de magnésium enduit d'une couche de thermitite (par exemple un mélange de peroxyde de magnésium et de sodium)(24).

Nota : Thermitite = mélange d'oxydes métalliques dégageant par combustion une vive chaleur .

5 - 5. Caractéristiques de la bombe .

En tenant compte du fait que le point d'ébullition du calcium (1440°C) est très peu différent du point de fusion de la scorie Ca F_2 (1418°C), la réaction de réduction de UF_4 doit se produire à une pression partielle de vapeur de Ca égale ou très légèrement supérieure à la pression atmosphérique . C'est pourquoi les réacteurs utilisés dans la réduction du sel vert par le calcium n'exigent pas une fermeture hermétique bien spéciale et, en principe, peuvent rester ouverts. Cependant, la réduction à petite échelle doit se faire dans un réacteur bien fermé d'où l'air est chassé par circulation de gaz inerte .

Le réacteur(ou bombe) est usiné avec un acier inoxydable ou un acier doux et doit être garni intérieurement d'un revêtement réfractaire chimiquement stable(sous les conditions opératoires) qui peut être soit de la chaux calcinée, soit de l'oxyde de magnésium, soit du graphite de très haute pureté.

Dans l'industrie la scorie (CaF_2) à très faible teneur en uranium obtenue lors de la réduction est souvent utilisée comme matériau de revêtement(Mg F_2 dans le cas d'une réduction par le magnésium).

Le grand avantage d'un tel revêtement est qu'aucune source d'impuretés étrangères n'est introduite dans la zone de réaction.

Les creusets en graphite sont particulièrement recommandés pour les expériences à petite échelle bien qu'ils soient utilisés aussi à l'échelle industrielle jusqu'à 200 Kg d'uranium. L'excellente conductibilité thermique du graphite combinée à sa bonne résistance au choc à chaud ne nécessite pas une couche très épaisse du garnissage comparativement au revêtement de Ca F_2 ou Mg F_2 .

Les revêtements en graphite accélèrent aussi bien le chauffage de la charge, avant la réaction, que le refroidissement des produits (U et Ca F_2), de sorte qu'on effectue une économie de temps considérable dans tout le cycle. De plus, le graphite ne contamine pas nécessairement l'uranium obtenu ; en effet, la quantité usuelle du carbone dans le produit final n'excède pas 200ppm (rappelons que la solubilité du carbone dans $\text{U-}\beta$ est de 0,002 % et dans $\text{U-}\gamma$ de 0,017 %).

Les oxydes de Ca et de Mg, aux très bonnes propriétés réfractaires, sont, eux, relativement chers.

De plus, étant hygroscopiques, ils exigent un contrôle très serré de l'échantillonnage et de la teneur en humidité.

L'épaisseur du revêtement affecte le taux de chaleur absorbée, le taux de chaleur perdue lors du refroidissement, le temps d'inflammation et la chaleur absorbée lors du préchauffage.

Comme résultat du contrôle de la chaleur totale absorbée et de la vitesse de refroidissement, un revêtement trop mince peut provoquer un chauffage inadéquat et un refroidissement trop rapide; ceci peut nous mener à une réduction incomplète et à une mauvaise

.../...

séparation des deux liquides. Il peut également ne pas offrir de protection à la bombe .

D'autre part, un revêtement trop épais ralentit considérablement le chauffage et , par conséquent, fausse la réaction pendant cette période de chauffe prolongée .

Le transfert de chaleur à l'intérieur et à l'extérieur de la bombe est l'un des facteurs fondamentaux affectant le rendement. Ceci s'explique par le fait que, plus le temps pendant lequel les produits de la réaction sont maintenus liquides est long, meilleur est le rendement (bonne séparation). Cette condition ne peut être satisfaite que si la chaleur est retenue pendant un temps assez long et dépend donc de l'épaisseur du garnissage et celle de la paroi de la bombe .

C H A P I T R E III

TRAVAIL EXPERIMENTAL

Dans ce chapitre seront traités les différents moyens et procédures expérimentaux .Il est divisé en 3 parties :

- Produits de départ
- Equipement expérimental
- Procédure expérimentale

1 - Produits de départ .

- Ce sont : - le tétrafluorure d'uranium(UF_4).
- le calcium métallique (Ca) .
 - le graphite .

1-1. Tétrafluorure d'uranium (sel vert)

Le tétrafluorure d'uranium utilisé dans cette expérience a été fourni par une firme espagnole " La Junta De Energia Nucleare". Pour vérifier la fiche de pureté présentée avec le produit, certaines analyses ont été faites dans le but de déterminer ses teneur en U total , en UF_4 , en $UO_2 F_2$ et en UO_2 . Il contient

- 75 % de U
- 98,3 % de UF_4
- 0,82 % de UO_2
- 0,43 % de $UO_2 F_2$

Le poids volumique du produit est de $3,2 \text{ g/cm}^3$.

1-1-1. Détermination de U total dans UF_4 . 26

La méthode réside en la conversion de UF_4 en $U_3 O_8$ par calcination à $1000^\circ C$, l'uranium total est calculé à partir de $U_3 O_8$ pesé .

.../...

Le mode opératoire consiste à :

- Peser un échantillon de UF_4 d'environ 1,5 g dans un creuset en platine préalablement nettoyé , calciné et taré.Placer le creuset sur un bec Meker et commencer la précalcination avec la flamme la plus faible .

- Augmenter la température de la flamme légèrement toutes les 15 minutes jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement noir.

- Mettre le creuset dans un four à moufle et calciner à $1000^\circ C$ pendant 1 heure .

- Retirer le creuset du four et le laisser refroidir dans un dessiccateur pendant au moins 20 minutes puis peser .

Le calcul de la teneur en uranium se fait suivant la formule:

$$U (\%) = \frac{84,8 \times A}{B}$$

où { A = masse de l'oxyde formé U_3O_8 (g)
 B = masse de l'échantillon de UF_4 (g)
 $84,8 = \% \text{ de U dans } U_3 O_8 = \frac{714,21}{842,21} \times 100.$

Essai	A (g)	B (g)	U (%) = $\frac{84,8A}{B}$
1	1,74 337	1,95294	75,70
2	1,39121	1,55963	75,64
3	1,56107	1,74752	<u>75,75</u>
			$U_{\text{moyen}} = 75,70 \%$

.../...

1-1-2. Détermination de UO_2 dans UF_4 . (26)

Le dioxyde d'uranium (UO_2) qui peut être présent est insoluble dans l'oxalate d'ammonium contrairement à UF_4 . L'échantillon de UF_4 est porté à ébullition dans une solution d'oxalate d'ammonium ; l'oxyde UO_2 insoluble est par la suite filtré et pesé .

Le mode opératoire consiste à :

- Peser un échantillon de UF_4 d'environ 1g au milligramme près dans un Erlenmeyer de 500 ml. Ajouter 10 g de $(NH_4)_2 C_2 O_4$ et 200 ml d'eau . Attacher le flacon à un condenseur à reflux. Faire bouillir énergiquement la solution pendant 1 heure ou jusqu'à dissolution de l'échantillon sur un bec Meker.

Lorsque l'ébullition cesse, vérifier bien la solution pour être certain qu'il ne reste pas de suspension solide avant de la refroidir .

-Filtrer à travers un verre fritté qui doit être lavé à l'eau à l'alcool éthylique à 95 % et à l'éther avant d'être pesé .

Laver le résidu insoluble dans l'oxalate d'ammonium également avec de l'eau , de l'alcool éthylique et l'éther, bien le sécher à l'air comprimé et peser .

La teneur en UO_2 est donnée par la formule :

$$UO_2(\%) = \frac{A}{B} \times 100.$$

où $\left\{ \begin{array}{l} A = \text{masse du résidu insoluble dans l'oxalate d'ammonium(g)} \\ B = \text{masse de l'échantillon de } UF_4 \text{ (g)} \end{array} \right.$

.../...

Essai	A (g)	B (g)	UO_2 (%) = $\frac{A}{B} \times 100$
1	0,00801	1,00019	0,80
2	0,00852	1,00228	0,85
3	0,00820	1,00030	0,82
			$UO_{2moyen} = 0,82 \%$

1-1-3. Determination de U^{4+} dans UF_4 . (26)

La totalité de l'uranium tétravalent (U^{4+}) se trouve sous forme de mélange de UO_2 et de UF_4 . Il est donc pratique , connaissant la teneur en UO_2 dans notre produit , de déterminer celle de UF_4 par simple différence .

L'échantillon de sel vert est dissous dans du sulfate cérique, UF_4 étant oxyde . Après dissolution complète de l'échantillon , l'excès de sulfate cérique est titré par une solution de sulfate d'ammonium ferreux .

Le mode opératoire consiste à :

- Peser un échantillon de UF_4 de 0,6000g et le transvaser dans un Erlenmeyer de 500 ml surmonté d'un goulot cône en verre dépoli. D'une burette de 100ml, y verser 50 ml de solution de $Ce(SO_4)_2$ (à 0,08N approximativement ; faite bouillir 54 g de sulfate cérique , 27 ml de H_2SO_4 et 300 ml d'eau et diluer à 0,08N).

Ajouter par la suite 75ml de H_2SO_4 , 25ml d'eau et quelques perles de pierre-ponce pour modérer l'ébullition .

Attacher le flacon à un condenseur à reflux et faire bouillir pendant 1 heure ou jusqu'à dissolution complète de l'échantillon.

.../...

- En fin d'ébullition , laver l'interieur du condenseur avant d'enlever le flacon qui sera refroidi dans un bac de glaçons jusqu'à la température ambiante . Titrer l'excès de $Ce (SO_4)_2$ avec une solution de $Fe (NH_4)_2 (SO_4)_2$ à 0,1 N immédiatement après l'addition de 1ml de H_3PO_4 à 85 % et de 2 à 3 gouttes d'indicateur Ferroïne à 0,025 M, jusqu'à apparition de la couleur rouge orangée.

- Les 50 ml de $Ce (SO_4)_2$ qui restent permettront de déterminer le volume de $Ce (SO_4)_2$ équivalent à 1 ml de $Fe (NH_4)_2 (SO_4)_2$.

La teneur en U^{4+} est exprimée par : $U^{4+}(\%) = \frac{(A-BC)D}{E} \times 100$

où A = volume de $Ce (SO_4)_2$ pour la dissolution de l'échantillon (ml).

B = volume de $Fe (NH_4)_2 (SO_4)_2$ ajouté pour doser l'excès du sulfate cérique (ml) .

C = volume de sulfate cérique équivalent à 1 ml de sulfate d'ammonium ferreux (ml).

D = masse théorique de U^{4+} neutralisée par 1ml de $Ce (SO_4)_2$ (g) .

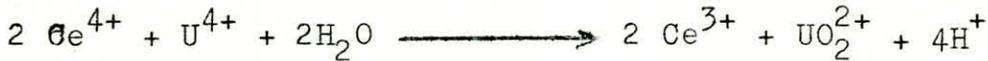
E = masse de l'échantillon de UF_4 (g) .

. Le facteur C est déterminé par dosage du sulfate cérique par le sulfate d'ammonium ferreux (indicateur Ferroïne) .

. Pour la détermination du facteur D , il faut connaître avec précision la normalité de la solution de $Fe(SO_4)_2 (NH_4)_2$ préparée (celle-ci peut être vérifiée par du nitrate cérique) pour déterminer également avec précision celle de la solution de sulfate cérique:

.../...

$$N(\text{Ce}^{4+}) = \frac{N(\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{Fe}^{2+})}{V(\text{Ce}^{4+})}$$



$$D = \frac{m_u}{2000} \quad \text{où} \quad m_u = \text{masse de U équivalente à 2000 ml de Solution de Ce}(\text{SO}_4)_2 \text{ de normalité } N(\text{Ce}^{4+}).$$

Essai	A(ml)	B(ml)	C(ml)	D(g)	E(g)	U ⁴⁺ (%)
1	60	7,55	1,3158	$8,998 \cdot 10^{-3}$	0,60025	75,05
2	60	7,30	1,3158	$8,998 \cdot 10^{-3}$	0,60025	75,55
3	75	18,90	1,3158	$8,998 \cdot 10^{-3}$	0,60020	$\frac{75,15}{3}$ U ⁴⁺ = 75,25 moyen

1-1-4. Determination de UF₄ dans UF₄

$$\frac{\text{UF}_4}{\text{U}^{4+}} = \frac{314,07}{238,07} = 1,319 .$$

$$\frac{\text{UF}_4}{\text{UO}_2} = \frac{314,07}{270,07} = 1,163 .$$

$$\text{UF}_4 (\%) = (1,319) A - (1,163) B .$$

$$\text{où} \begin{cases} A = \text{teneur en U}^{4+} = 75,25 \% \\ B = \text{teneur en UO}_2 = 0,82 \% . \end{cases}$$

Finalement , le calcul nous donne une teneur en UF₄ égale à 98,30 %.

.../...

1-1-5. Détermination de $UO_2 F_2$ dans UF_4 (26)

L'oxyfluorure d'uranyle ($UO_2 F_2$) est un composé soluble dans l'eau contrairement à UF_4 . L'échantillon de UF_4 est dissous dans l'eau et l'uranium soluble est déterminé, après filtration, par la méthode colorimétrique avec le peroxyde dans une solution alcaline. L'oxyfluorure d'uranyle est calculé à partir de l'uranium soluble trouvé .

Courbe d'étalonnage . (fig 1) .

Pour tracer cette courbe , il faut préparer une solution d'uranium standard - Peser 2,278 g de U_3O_8 ordinaire , ajouter 25 ml de HNO_3 et chauffer pour dissoudre le composé. Refroidir et diluer avec de l'eau jusqu'à 500 ml. Cette solution contient l'équivalent de 5 g de $UO_2 F_2$ par litre .

- Prendre des échantillons de 0; 5; 10; 15; 20 et 25 ml de la solution standard dans des béchers de 400 ml ; diluer jusqu'à 100 ml avec de l'eau et neutraliser avec NaOH .

- A chaque prise d'essai ajouter 0,5 g de peroxyde de sodium ($Na_2 O_2$) et diluer les solutions jusqu'à 250 ml avec de l'eau.

- Lire la densité optique de chaque prise d'essai à une longueur d'onde de 425 nm dans des cellules de 1 cm (contre un essai à blanc comme référence) .

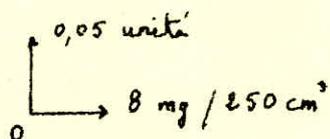
- Tracer la courbe d'étalonnage représentant la densité optique des solutions standards en fonction de la concentration en $UO_2 F_2$ (mg / 250 ml de solution) .

Mode opératoire .

- Broyer un échantillon de UF_4 d'environ 10 g. Peser 5g de cet échantillon dans un bécher de 150ml, ajouter 35 ml d'eau et agiter

.../...

Densité Optique.



{ Cuve de 1 cm
λ = 425 nm

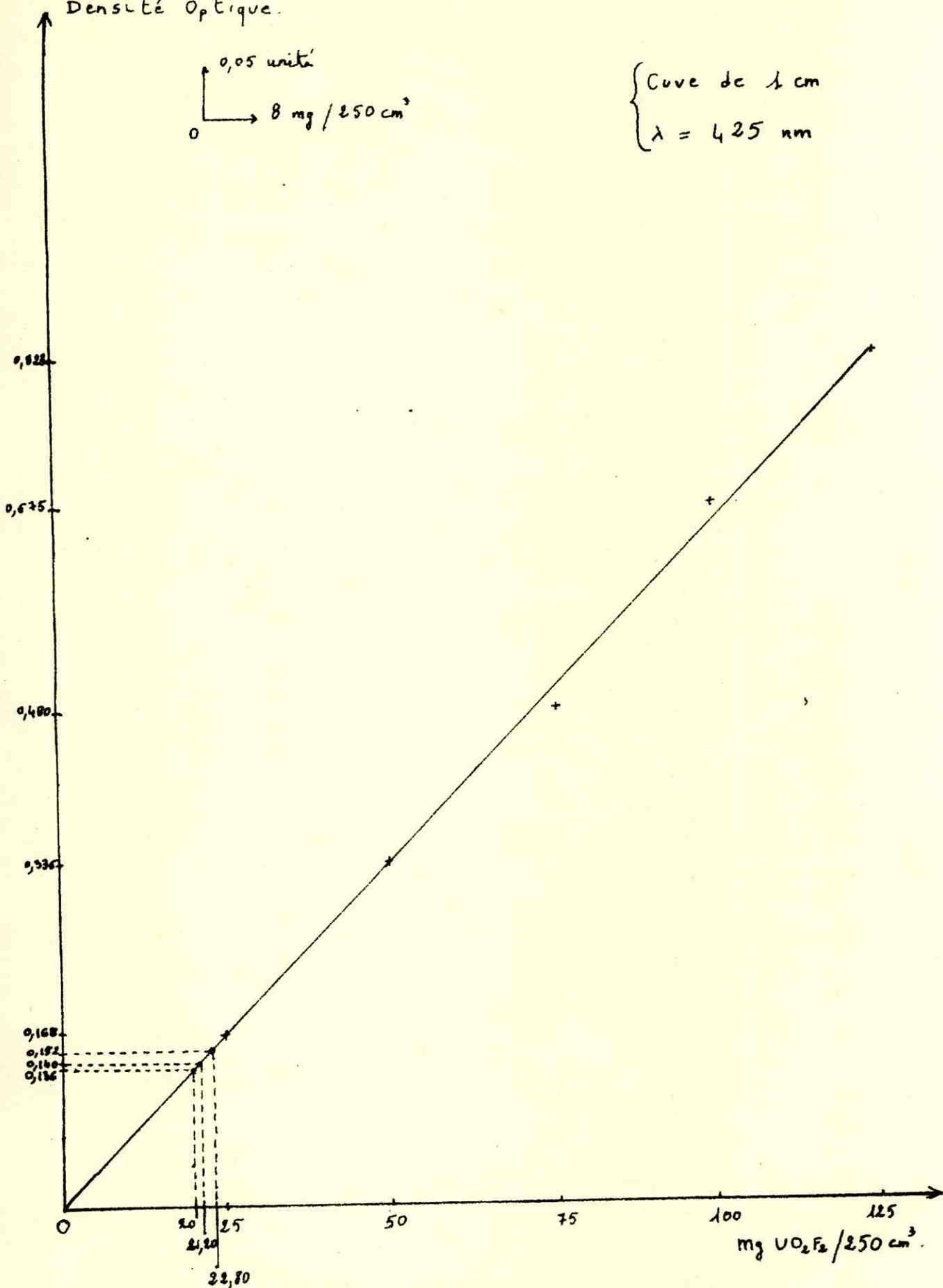


Fig 1: courbe d'étalonnage (dosage de U O₂ F₂ dans U F₄)

fortement pendant 5 minutes .

- Filtrer la solution à travers un verre fritté de porosité moyenne ,laver avec de l'eau et transvaser le filtra dans un bécher de 400ml.

- Ajouter 25 ml de HNO_3 (1 : 1) et 3 ml de H_2SO_4 concentré. Couvrir le bécher avec un verre à montre et chauffer jusqu'à réduire le volume de la solution de moitié après évaporation de H_2SO_4 ;

-Refroidir et laver le verre de montre et les parois du bécher avec de l'eau. Neutraliser avec NaOH et ajouter 5 ml en excès et 0,5g de Na_2O_2 .

Diluer la solution à 250ml et bien mélanger .

- Lire la densité optique (DO) à une longueur d'onde de 425 nanomètres dans des cellules de 1cm et déterminer la concentration en $\text{UO}_2 \text{F}_2$ (mg/ 250ml de solution) correspondante à partir de la courbe d'étalonnage .

$$\text{UO}_2 \text{F}_2 (\%) = \frac{A}{10 \times B}$$

où { A = concentration en $\text{UO}_2 \text{F}_2$ trouvée (mg/250ml)
 B = masse de l'échantillon de UF_4 (g)

Essai	Densité optique	A(mg/250ml)	B(g)	UO_2F_2 (%)
1	0,140	21,20	5,00222	0,424
2	0,152	22,80	5,00064	0,456
3	0,136	20,00	5,00035	0,400
				$\text{UO}_2\text{F}_2=0,43\%$ (moyen .)

1-1-5. Analyse granulométrique de UF₄.

Cette analyse a été faite après broyage du produit brut. La distribution granulométrique est donnée sur le tableau ci-dessous:

Distribution granulométrique de UF₄

Ouverture des maille (u)	Poids des fractions(g)	Poids des fractions(%)	Passé cumulé (%)
+ 250	120	10,00	90
- 250 +160	627,58	52,29	37,71
- 160 +125	231,58	19,29	18,42
- 125 +100	86,60	7,22	11,20
- 100 + 80	46,48	3,87	7,33
- 80 +63	51,58	4,30	3,03
- 63 + 50	13,50	1,13	1,90
- 50	<u>22,93</u>	<u>1,90</u>	
	1200,25	100,00	

La maille à travers laquelle nous avons 80 % de passé est déterminée sur la figure 2 .

1-1-6. Détermination de la surface spécifique de UF₄.

La surface spécifique a été déterminée à l'aide d'un AREA-mètre II qui est un appareil pour la mesure de surface spécifique de substances solides à fines particules par adsorption d'azote à la température de l'azote liquide selon la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller).

L'échantillon à étudier doit être débarrassé de son humidité dans une étuve de séchage puis balayé à l'azote afin d'éliminer

.../...

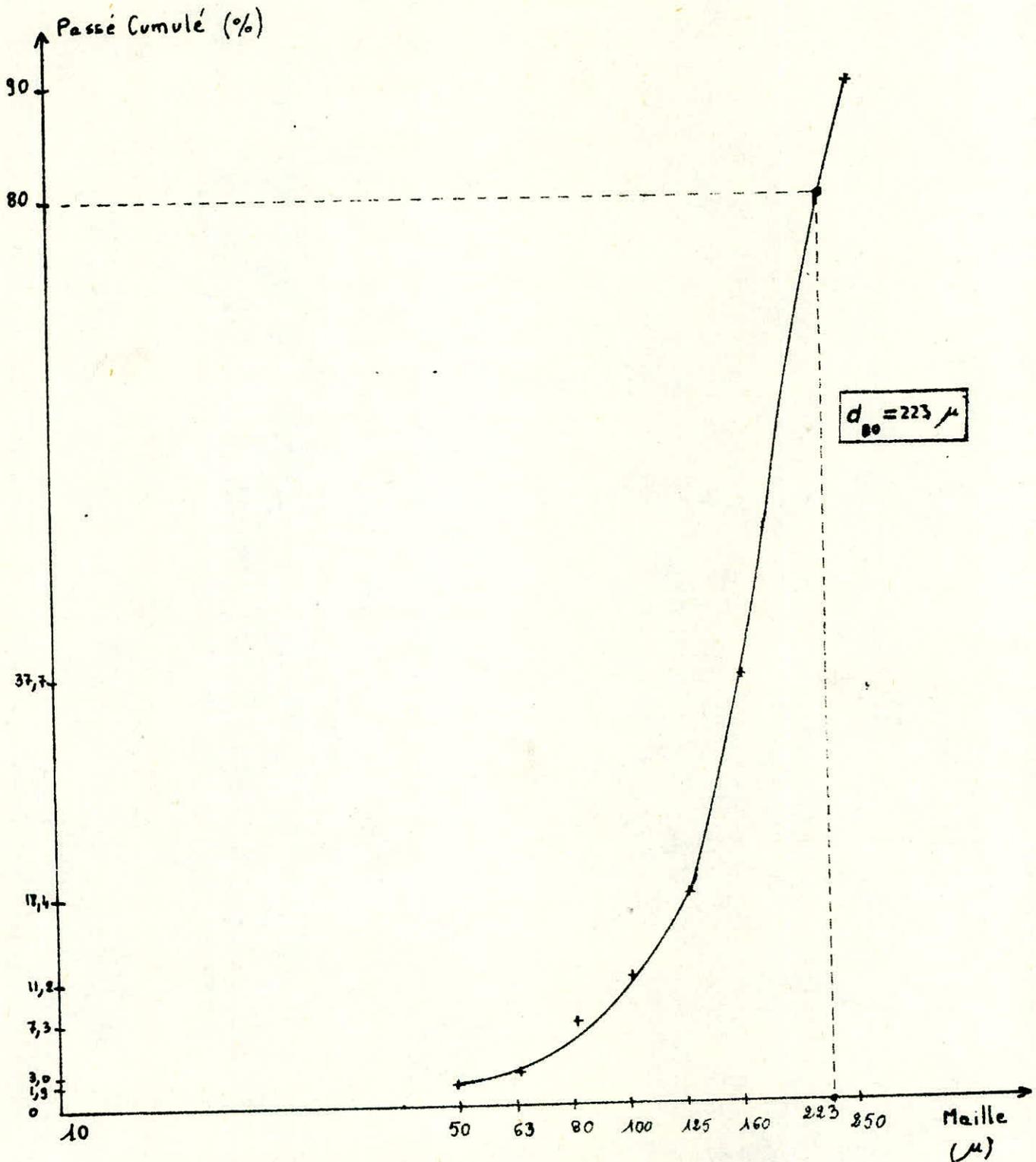


Fig 2: Distribution granulométrique de UF_4 après broyage.
Echelle semi-logarithmique.

les molécules étrangères qui ont fait l'objet d'une absorption préalable .

Le calcul nous a donné finalement une surface spécifique égale à $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

1.2. Calcium métallique .

Le calcium utilisé dans notre expérience est sous forme de granules ; il a été fourni par la firme anglaise "BDH Chemicals Ltd " . Sa pureté a été évaluée à 97 % de Ca et sa surface spécifique à environ $3 \text{ m}^2/\text{g}$ (déterminée par la méthode BET comme pour UF_4).

Détermination de la pureté du calcium

Le dosage complexométrique du calcium donne de très bons résultats avec le calcione (ou la calceine ou l'acide calconécarbonique) qui est un indicateur à la fois sensible et spécifique des ions calcium .

Le mode opératoire consiste à :

- Dissoudre un échantillon de Ca, préalablement pesé avec exactitude, dans de l'acide chlorhydrique dilué . La solution de Ca Cl_2 ainsi formée peut contenir jusqu'à 60 mg de Ca par 100 ml.

- Ajouter à la liqueur à analyser 2,5g d'hydroxyde de potassium solubilisé dans 10 ml d'eau (ou 5 ml de diéthylamine) pour précipiter le magnésium qui pourrait être présent et porter la pH à environ 12.

- Ajouter 5 à 10 gouttes de calcione en solution (préparé par dissolution de 0,2 g de calcione dans 50 ml de méthanol). Brasser énergiquement (à l'aide d'un agitateur magnétique) et titrer

.../...

jusqu'au virage du rouge lie-de vin au bleu pur avec une solution d'EDTA à 0,1 M .

Le calcul a été fait en sachant que 1 ml d'EDTA à 0,1 molaire équivaut à 4,008 mg de Ca.

La solution de Ca Cl₂ préparée contient 66,02g de Ca/100ml. Une prise d'essai de 10ml contiendra théoriquement donc 6,602 mg de Ca .

$$\text{Ca (\%)} = \frac{6,602 \text{ (mg)}}{m \text{ (mg)}} \times 100$$

Essai	Volume d'ETA à 0,1 M (ml)	Masse de Ca trouvée m (mg)	Teneur en Ca (%)
1	1,60	6,4128	97,13
2	1,61	6,4528	97,74
3	1,60	6,4128	97,13

1.3. Graphite .

Le graphite de pureté nucléaire a été utilisé dans cette expérience pour l'usinage des creusets, de leurs couvercles et des entretoises. Tous ces éléments ont été préculés, avant leur utilisation, sous atmosphère d'azote dans un four à environ 550°C pendant près de 2 heures .

2 - Equipement experimental .

Le matériel se résume à : un four à pot de recuit, une presse, une matrice pour le compactage à froid de la charge ainsi qu'une bombe de 1500g conçues et fabriquées au centre des Sciences et de la Technologie d'Alger .

.../...

2-1. Four à pot de recuit .

La puissance du four à pot de recuit (Heraeus) est de 32Kw et sa température maximum de 1100°C.

Le pot de recuit est en acier inoxydable et doit être protégé à chaque opération par une circulation de gaz inerte (azote par exemple).

Le four est muni d'un thermocouple de chauffe Ni Cr + Ni et d'un second thermocouple de même nature placé dans le pot de recuit qui mesure la température à 30 cm au-dessus du fond du pot; il peut être relié soit au tableau de commande soit à un enregistreur .

La photographie et le schéma du four sont présentés sur les figures 3 et 4 .

Comme le montre la figure 5 représentant le gradient thermique du four , le chauffage est quasi homogène.

2.2. La presse et la matrice

Le compactage de la charge ($UF_4 + Ca$) doit se faire à l'aide d'une presse hydraulique mais dans cette expérience, il a été fait à l'aide d'une d'une presse mécanique , seule disponible; sa force est de 600 kilonewtons (fig 6).

Une matrice en acier inoxydable a été usinée pour le compactage de la charge sous forme de pastilles de 7 cm de diamètre. La pression maximum est donc égale à 1560 Kg /cm² (fig 7)

Détermination de l'épaisseur du cylindre de la matrice .

Le jeu entre le poinçon de la matrice et la paroi interne du cylindre est de 0,5 mm .

.../...

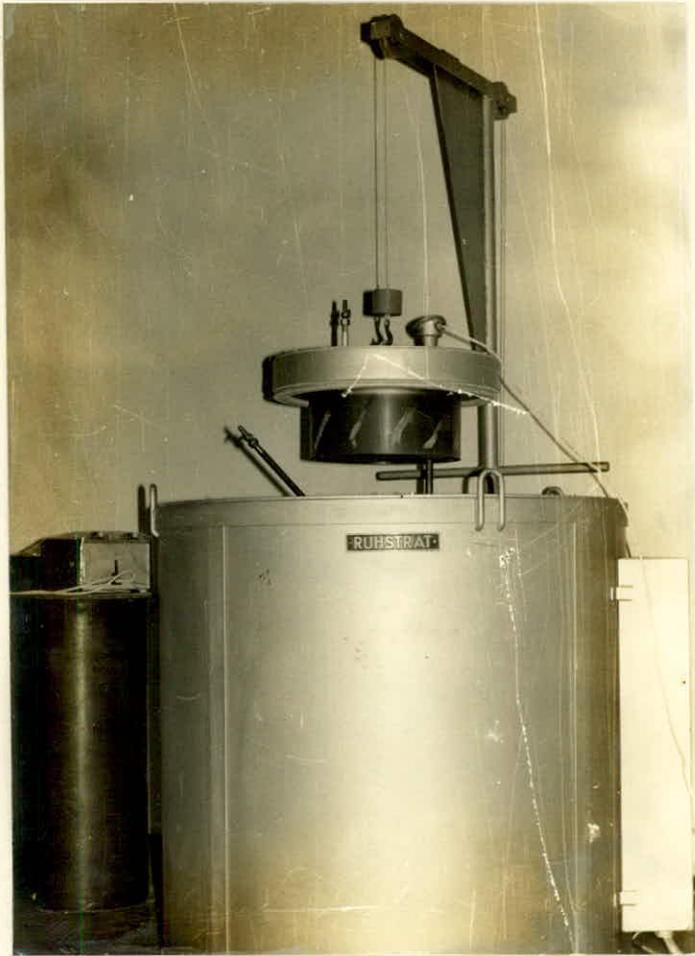


Fig 3 : Photographie du four

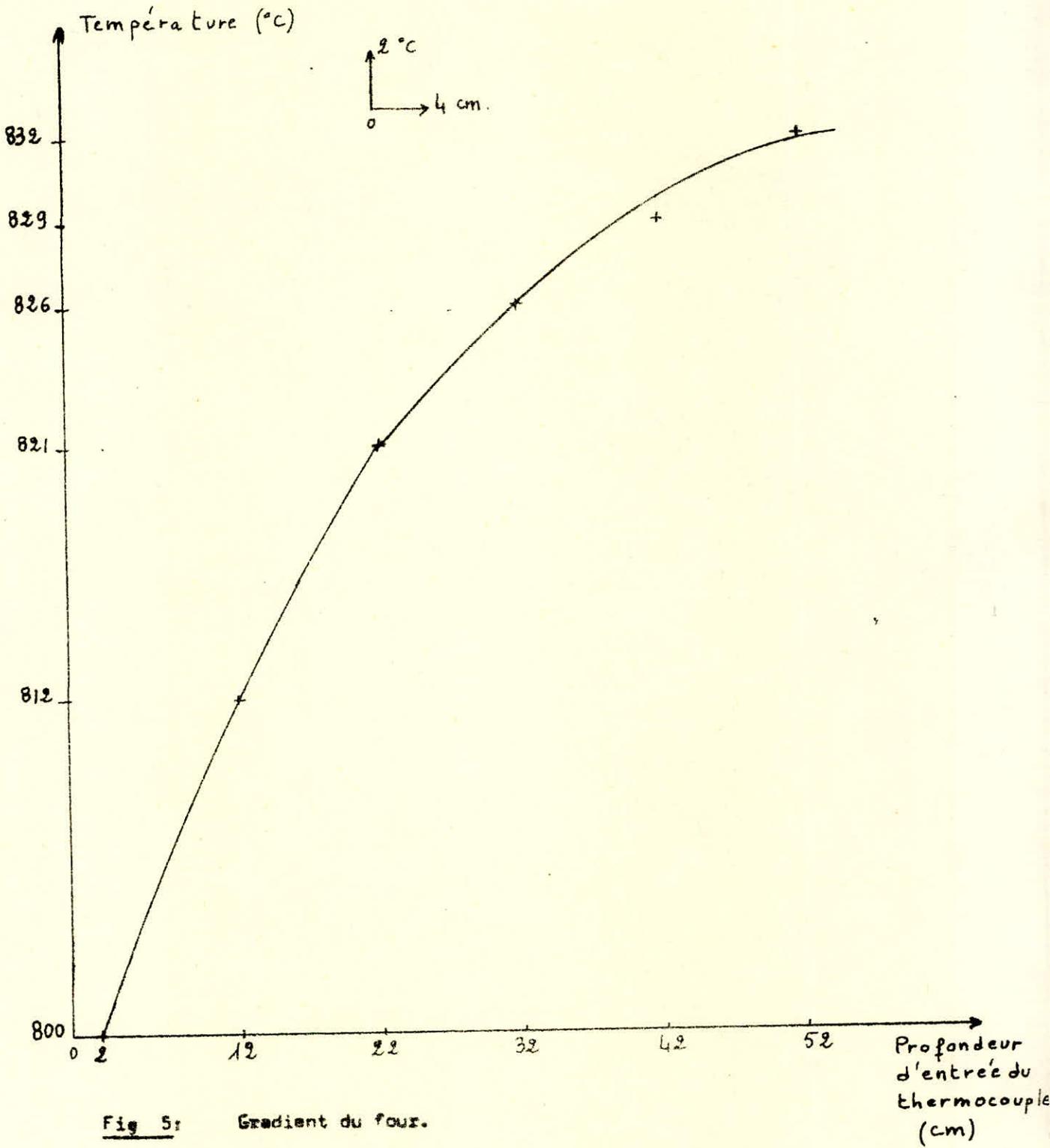


Fig 5: Gradient du four.

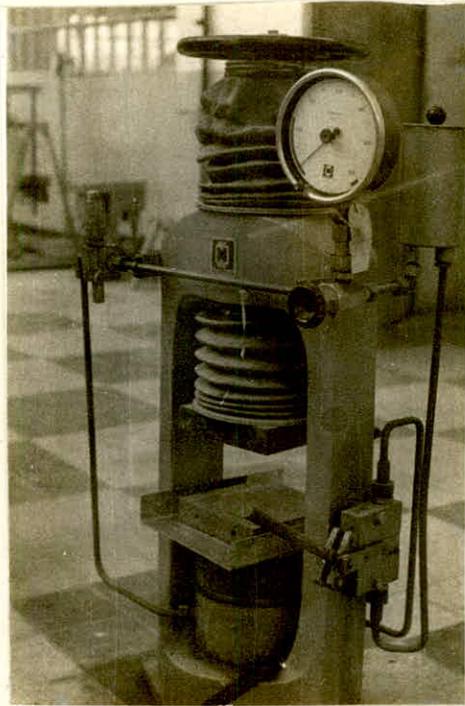


Fig6 : Photographie de la presse .



Fig7:

Photographies
de la
matrice de
compactage.



L'épaisseur de la paroi d'un cylindre assujetti à de fortes pressions internes est généralement calculée d'après la formule de LAME (29):

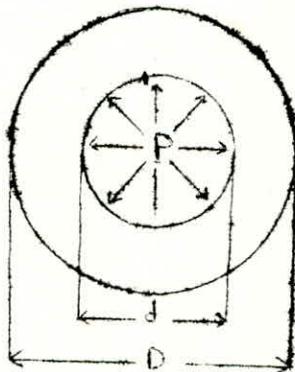
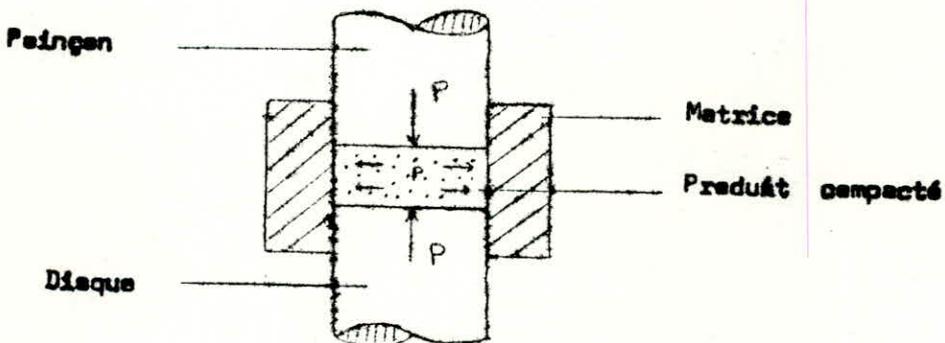
$$e = r \left(\sqrt{\frac{S + P}{S - P}} - 1 \right) \quad (i)$$

ou sous une forme simplifiée :

$$R = r \sqrt{\frac{S + P}{S - P}} \quad (ii)$$

avec

- e = épaisseur du cylindre .
- R = rayon extérieur du cylindre
- r = rayon intérieur du cylindre
- S = Pression admissible
- P = Pression à l'intérieur du cylindre (voir figure ci-dessous).



Pression interne agissant sur le cylindre de la matrice

.../...

Puisque la pression est uniforme dans le cas hydrostatique, elle peut être multipliée par le coefficient de Poisson dans le cas d'une compression de poudre métallique .

$$D = d \sqrt{\frac{S + uP}{S - uP}} \quad (\text{iii})$$

où

- u = coefficient de Poisson = 0,3
- P = Pression interne qui agit sur la paroi de la matrice (ou du cylindre)
- d = diamètre des pastilles
- D = diamètre extérieur du cylindre .

Cette formule (iii) n'est qu'une approximation puisqu'elle ne tient pas compte de certains facteurs tels que le rapport entre la hauteur de la matrice et celle du produit ou la distribution de la pression à l'intérieur du produit .

Dans notre cas , on a :

$$d = 7 \text{ cm .}$$

$$u = 0,3$$

$$P = \frac{60000}{38,48} = 1560 \text{ Kg/cm}^2.$$

Nous admettons que $S = 2100 \text{ Kg/cm}^2$ pour un acier inoxydable.

$$D = 7 \sqrt{\frac{2100 + 0,3 \times 1560}{2100 - 0,3 \times 1560}} = 8,78 \text{ cm .}$$

Il faut noter que la matrice utilisée dans notre expérience a un diamètre extérieur de 9,8cm , ce qui confère une bonne marge de sécurité .

.../...

2 - 3. La bombe de réduction .

Nous avons usiné une bombe en acier inoxydable de forme cylindrique et d'une capacité de 1500g . Ses caractéristiques géométriques sont (voir fig 9) :

- Hauteur 20 cm.
- Diamètre extérieur 9,8 cm ($\frac{H}{D} = 2 : 1$)
- Epaisseur de la paroi 0,6 cm.

Elle se ferme par un disque en acier inoxydable à l'aide de 6 boulons (voir fig 8).

Le creuset (diamètre extérieur 8,6 cm et diamètre intérieur 7 cm) est recouvert d'un disque en graphite de 1 cm d'épaisseur (diamètre 8,6 cm). Des entratoises également en graphite de 1 cm d'épaisseur et 7 cm de diamètre peuvent être placées dans le creuset (voir fig 8) .

3 - Procédure expérimentale .

En admettant que le sel vert contienne 100 % de UF_4 , pour une charge de 1500g avec un excès en calcium de 30 % par rapport à la stoechiométrie de la réaction de réduction , la composition du mélange est de 1126,29 g de UF_4 et 373,71 g de calcium .

La préparation de la bombe se fait comme suit :

Les quantités de UF_4 et de Ca exigées sont pesées et mélangées dans un mélangeur pour bien homogénéiser la charge; nous avons utilisé un mélangeur "Turbula Type T 2C " à mouvement tridimensionnel. Le mélange est par la suite divisé en 4 parties égales dont chacune est compactée, sous une force de 600 KN, sous forme de pastille

.../...



Fig 8 : Photographie de la bombe
et du creuset de graphite.

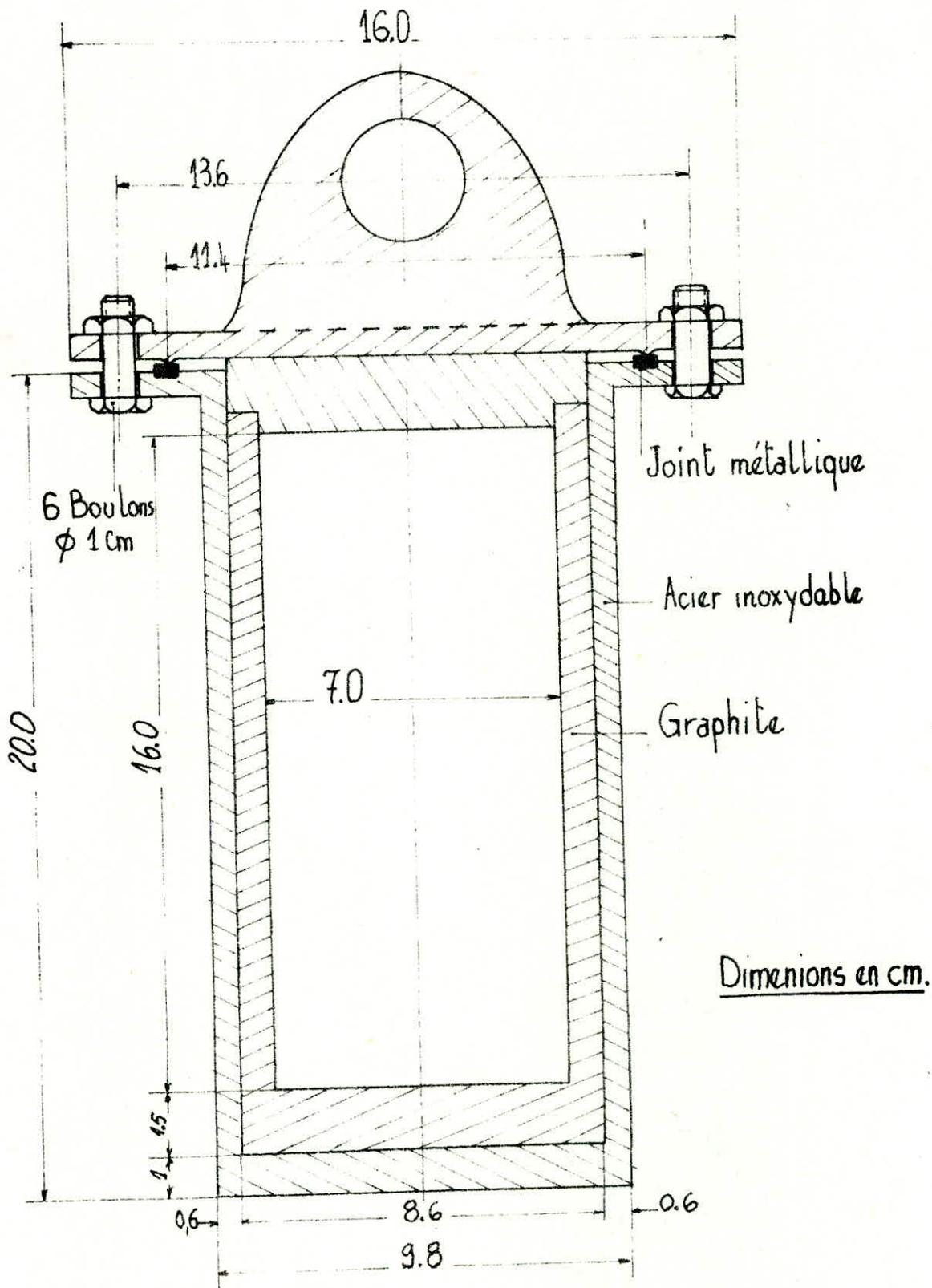


Fig. 9 - Schéma de la pompe

de 7 cm de diamètre et environ 3,5 cm d'épaisseur. Le creuset est chargé jusqu'au sommet en plaçant quelques entretoises au-dessus de la charge afin d'éliminer au maximum le vide qui se trouve entre cette dernière et le couvercle en graphite. On prend soin de bien presser à la main la dernière entretoise **pour** fermer de façon étanche et éviter, éventuellement, toute fuite de vapeur de Ca. Le creuset ainsi chargé est placé dans la bombe puis recouvert du couvercle en graphite. Une fois le couvercle en acier inoxydable mis, la bombe chargée est introduite dans le pot de recuit du four.

Il faut noter que le chargement de la bombe doit se faire dans une boîte à gants sous atmosphère d'Argon pour éviter toute entrée d'air et l'oxydation de la charge. Le four fonctionne également sous balayage d'Argon pour les mêmes raisons que précédemment, d'une part, et pour la protection du pot de recuit, d'autre part.

Le thermocouple de mesure est placé de telle façon qu'il soit en contact avec la paroi extérieure de la bombe. L'augmentation brutale de la température de cette paroi, due à l'exothermicité de la réaction, nous donne ainsi une indication sur la température d'initiation de la réaction et sur le temps de préchauffage.

C H A P I T R E IV

RESULTATS .

Nous avons réalisé deux essais de réduction calciathermique du tétrafluorure d'uranium dont le premier n'a pas réussi .

1 - Premier essai

1 - 1. Caractéristiques de la charge .

- Masse totale = 1557 g (1169 g UF_4 + 388g Ca)
- Hauteur = 14,30 cm.
- Densité = 2,83 g/cm³.

1 - 2. Conditions opératoires .

L'échec de cette première expérience s'explique par deux raisons :

- 1) Humidité absorbée par la charge .
- 2) Température et temps de chauffe insuffisants .

En effet , entre le moment où la charge a été compactée et l'expérience, il s'est écoulé une semaine pendant laquelle les précautions de conservation des pastilles à l'abri de l'air humide ont été insuffisantes ; ceci a entraîné l'oxydation du calcium et une si forte absorption d'eau par UF_4 que les pastilles se sont défaites partiellement.

De plus , l'expérience a été réalisée dans les conditions thermiques suivantes : chauffage préalable du four jusqu'à 450°C et maintien à cette température de l'ensemble pendant 18 heures; le résultat a été que l'enregistreur branché au thermocouple de mesure a effectivement indiqué toujours la même température de 450°C . Aucune variation de température n'ayant été notée , nous

.../...

avons conclu qu'il n'y a pas eu de réaction . Cette hypothèse a été d'ailleurs confirmée en partie par l'analyse de diffractions des rayons X des produits récupérés.

1 -3. Résultats

La figure 10 représente le diffractogramme d'un échantillon pris dans la partie supérieure du produit final considéré comme étant la scorie .

Les tableaux ci- dessous (tableaux 1) présentent les valeurs des distances réticulaires d_{hkl} calculées expérimentalement d'après le diffractogramme N° 1 (anticathode de Co ; $\lambda = 1,79 \text{ \AA}$) (Tab 1 -a) et celles données par les fiches ASTM (Tab 1 -b) pour les composés présents dans l'échantillon .

Tableau 1-a : Valeurs des d_{hkl} calculées d'après le diffractogramme N° 1

2θ (°)	d_{hkl} (Å) $\left(\frac{1,79}{2 \sin \theta} \right)$	Identification et plan de diffraction (hkl) .
29,85		Réflexion de la raie K_{β} sur le plan (111)
33	3,151	Ca F ₂ (111) et UO ₂ (111)
37,56	2,780	Ca O
38,25	2,732	UO ₂ (200)

.../...

40,90	2,561	U (110)
41,60	2,520	U (021)
42,40	2,475	U (002)
43,80	2,399	Ca O
46,30	2,277	U (111)
49,70		Reflexion de la raie K_{β} sur le
55,30	1,929	Ca F ₂ (220) et UO ₂ (220) <u>plan(220)</u>
60,30	1,781	U (112)
63,60	1,698	CaO (311) et UO ₂ (311)
65,90	1,646	CaF ₂ (311) et UO ₂ (311)
69,20	1,576	UO ₂ (222)

Tableau 1-b : Valeurs des d_{hkl} données par les fiches ASTM.

U _{1-x} O ₂			Ca F ₂			U		
d (Å)	$\frac{I_1}{I_0}$	hkl	d (Å)	$\frac{I_1}{I_0}$	hkl	d (Å)	$\frac{I_1}{I_0}$	hkl
3,090	100	111	3,153	94	111	2,93	8	020
2,686	50	200	1,931	100	220	2,56	70	110
1,900	50	220	1,647	35	311	2,52	100	021
1,62	40	311	1,366	12	400	2,48	55	002
1,54	20	222	1,253	10	331	2,28	60	111
						1,892	4	022
						1,783	45	112
						1,612	2	130
						1,534	30	131
						1,465	5	040
						1,440	16	023
						1,427	6	200
						1,405	4	041
						1,389	10	113

.../...

PL00482
 Avant p 57

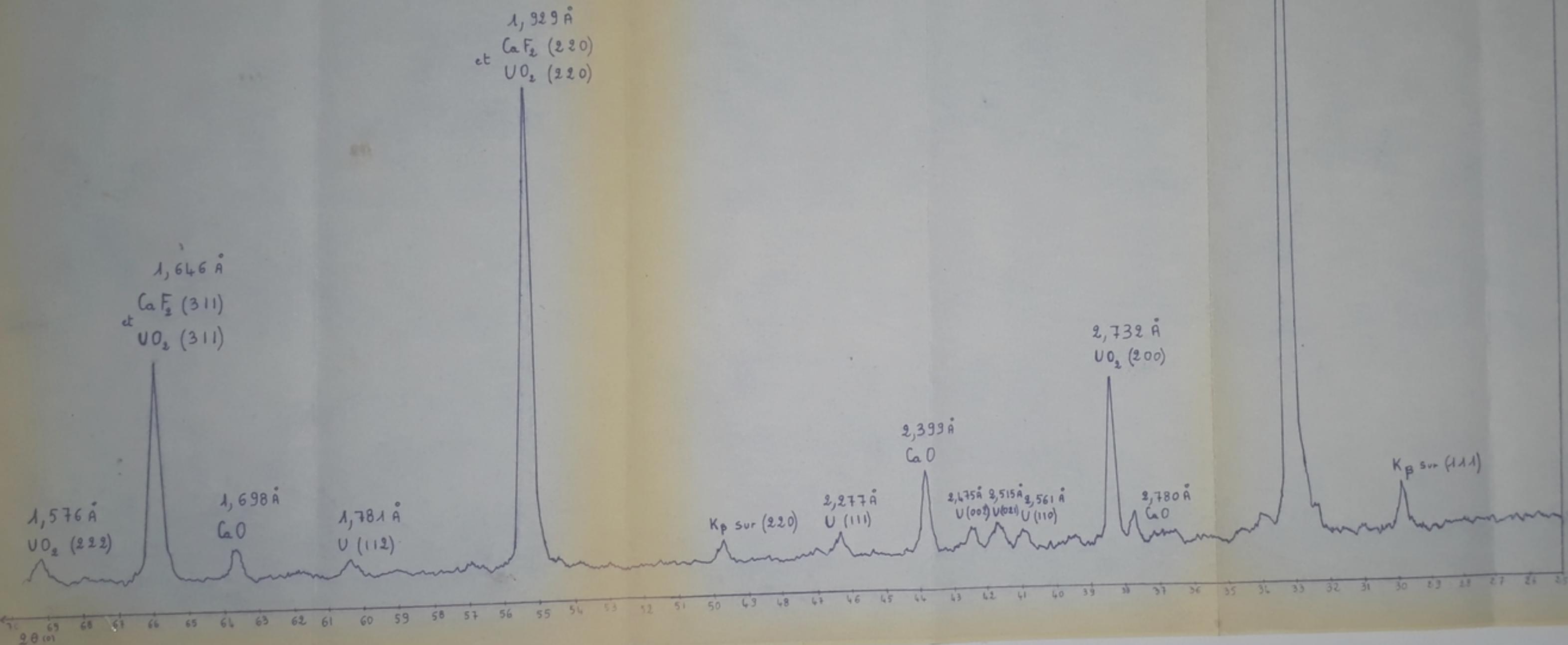


Fig 10:

Diagramme N° 1
 Score de l'expérience 1

↑ Intensité

Donc comme nous pouvons le constater, le produit est constitué en majeure partie de fluorure de calcium CaF_2 , de dioxyde d'uranium UO_2 et d'oxyde de calcium CaO .

La figure 11 représente le diffractogramme d'un échantillon pris dans la partie inférieure du produit et censé être le métal. Le tableau 2 donne, comme précédemment, les valeurs des d_{hkl} calculées d'après le diffractogramme N° 2.

Tableau 2 : Valeurs des d_{hkl} calculées d'après le diffractogramme N°2.

2θ (°)	d_{hkl} (Å)	Identification et plan de diffraction (hkl).
29,85		Réflexion de la raie K_{β} sur le plan (111)
33	3,151	CaF_2 (111) et UO_2 (111)
38,25	2,732	UO_2 (200)
40,90	2,561	U (110)
41,60	2,520	U (021)
42,40	2,475	U (002)
46,30	2,277	U (111)
49,70		Réflexion de la raie K_{β} sur le plan (220)
55,30	1,929	CaF_2 (220) et UO_2 (220)
60,30	1,781	U (112)
65,90	1,646	CaF_2 (311) et UO_2 (311)
69,20	1,576	UO_2 (222)

.../...

1-4. Conclusion .

Les analyses de diffraction des rayons X montrent qu'il n'y a pratiquement pas de différence entre la scorie et le métal . Les deux diffractogrammes (N° 1 et N° 2) indiquent la présence d'uranium métallique mais entrés faible quantité vue l'intensité des raies les plus caractéristiques (les 3 premières). On confirme ainsi qu'il n'y a pas eu de réaction ou, du moins, qu'il y a eu une très faible réaction.

2- Second essai .

2 -1. Caracteristiques de la charge .

- Masse totale = 1442 g (1083g UF_4 + 359g Ca)
- Hauteur = 13,05 cm.
- Densité = 2,87g/cm³.

2 - 2. Conditions opératoires .

Les pastilles de mélange (UF_4 + Ca) ont été immédiatement chargées dans la bombe et enfournées.

D'après F.M. HAGGAG (2) , le temps de préchauffage optimum pour une bombe de 1500g est d'environ 3 heures ; un temps de préchauffage trop long risquerait d'oxyder la charge et ne pourrait donc donner d'uranium métallique. Par contre , avec un temps de préchauffage trop court , la réaction ne se produirait qu'à l'extérieur de la charge, celle-ci n'ayant pas eu le temps d'être chauffée entièrement de façon uniforme jusqu'à la température de réaction. Pour un rendement maximum de la réduction calciothermique dans une bombe de 1500g, la température d'initiation a été de 740°C après un temps de préchauffage de 165 minutes (la température initiale du four étant de 450°C et la température maximum de la bomb

.../...

après la réaction étant 910°C).

En tenant compte de ces observations et des caractéristiques de notre four (vitesse unique de chauffe de $5^{\circ}\text{C}/\text{minute}$), nous avons fixé les conditions opératoires comme suit :

Enfournement de la bombe à la température ambiante et temps de préchauffage de 2 heures 30 minutes, donc voisin de l'optimum choisi dans la littérature. La température du four a été réglée par la suite à 920°C .

La figure 12 représente les courbes caractéristiques "température de chauffage - temps " du four (courbe B) et de la bombe (courbe A).

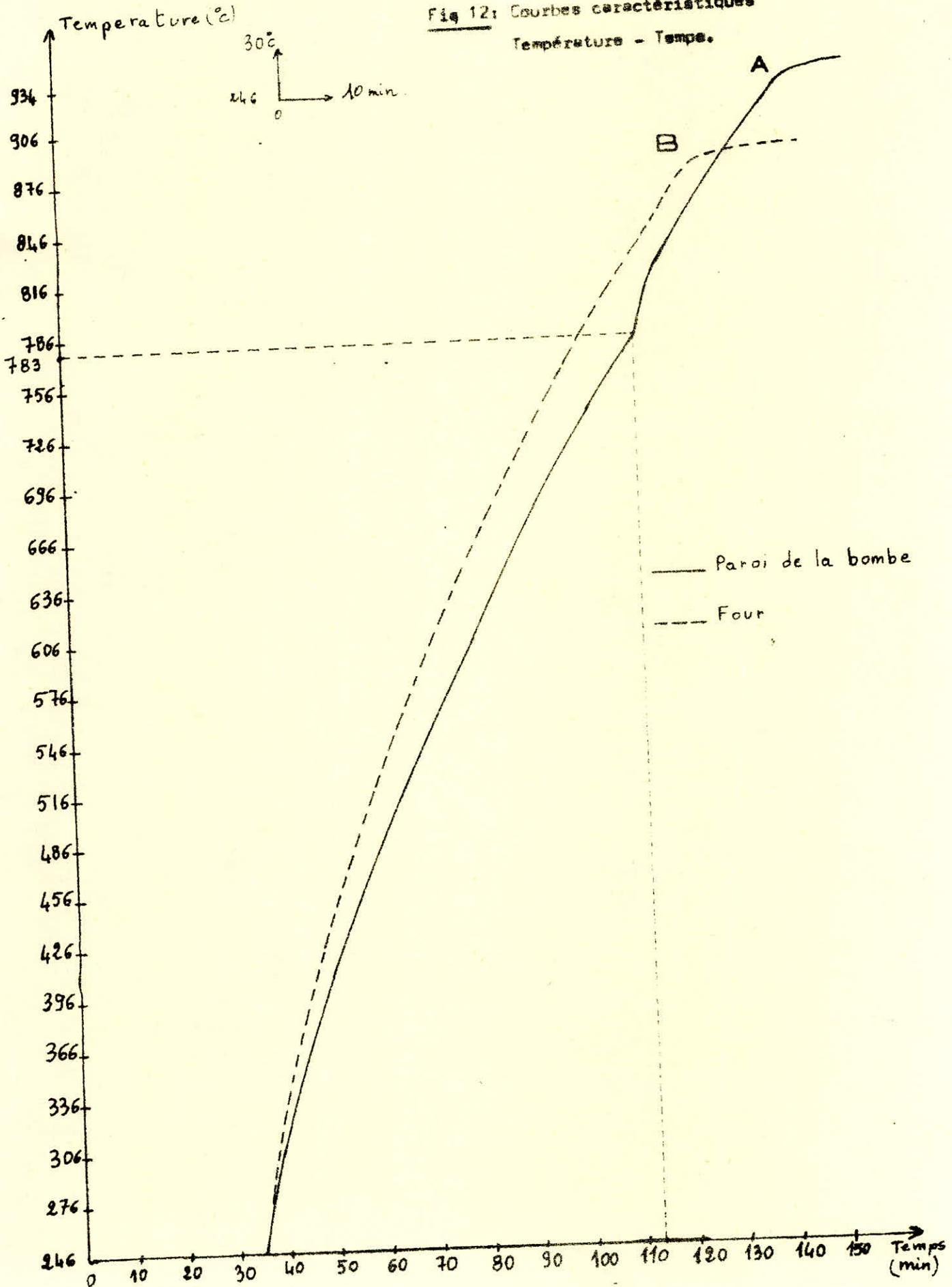
La courbe A présente une augmentation brutale de température à partir de 783°C , augmentation due à l'exothermicité de la réaction . Cette courbe nous donne donc une température d'initiation de 780°C et un temps de préchauffage de 113 minutes. Une fois la réaction initiée , la bombe a été maintenue dans le four pendant 40 minutes avant l'arrêt de celui-ci .Le four a été ouvert par la suite pour que la bombe puisse refroidir jusqu'à la température ambiante (durée environ une nuit).

Le produit de la réaction a été retiré du creuset resté intact et le métal , débarrassé mécaniquement de la scorie à coups de marteau. Le lingot a été nettoyé par la suite par immersion dans une solution à 40% d'acide nitrique à la température ambiante. pendant 1 à 2 minutes , rincé à l'eau puis à l'alcool éthylique et séché à l'air comprimé avant d'être pesé .

2 -3. Résultats .

Le lingot obtenu dans cet essai est bien sous forme compacte
.../...

Fig 12: Courbes caractéristiques
Température - Temps.



comme le montrent les 2 photographies (fig 13 et 14).

Bien que la séparation métal-scorie soit visible, il n'a pas été possible de débarasser entièrement le métal de la scorie. Le lingot présente une partie inférieure, entièrement métallique, et une partie supérieure constituée essentiellement de Ca F_2 bien cristallisée et consolidée par quelques particules d'uranium réparties en surface et sur les bords (indices d'une décantation non totale due à la formation éventuelle d'une croûte entre les deux substances qui gênerait le dépôt des dernières gouttes du métal liquide); ceci a empêché la séparation nette. La figure 13 et surtout la figure 14 qui représente la photo du lingot tronçonné longitudinalement et où l'on voit bien le vide entre scorie et métal, mettent bien en évidence ces observations.

2-3-1. Analyse par diffraction des rayons X.

Les figures 15 et 16, représentant les diffractogrammes de la scorie et du métal (bas du lingot) respectivement, montrent que la réaction a été pratiquement totale.

Les résultats et l'identification des différents éléments sont donnés sur les tableaux 3 et 4.

Tableau 3 - Valeurs des d_{hkl} calculées d'après le diffractogramme N° 3.

2θ (°)	d_{hkl} (Å)	Identification et plan de diffraction (hkl).
29,85		Réflexion de la raie K_{β} sur le plan (111)
33	3,151	CaF_2 (111) et UO_2 (111)

.../...



Fig 13 : Photographie du lingot produit



Fig 14 : Photographie de la coupe
du lingot

37,56	2,780	CaO.
38,25	2,732	UO ₂ (200)
43,80	2,399	CaO
49,70		Réflexion de la raie K _β sur le plan (220)
55,30	1,929	CaF ₂ (220) et UO ₂ (220)
63,60	1,698	CaO .
65,90	1,646	CaF ₂ (311) et UO ₂ (311)
69,20	1,576	UO ₂ (222)

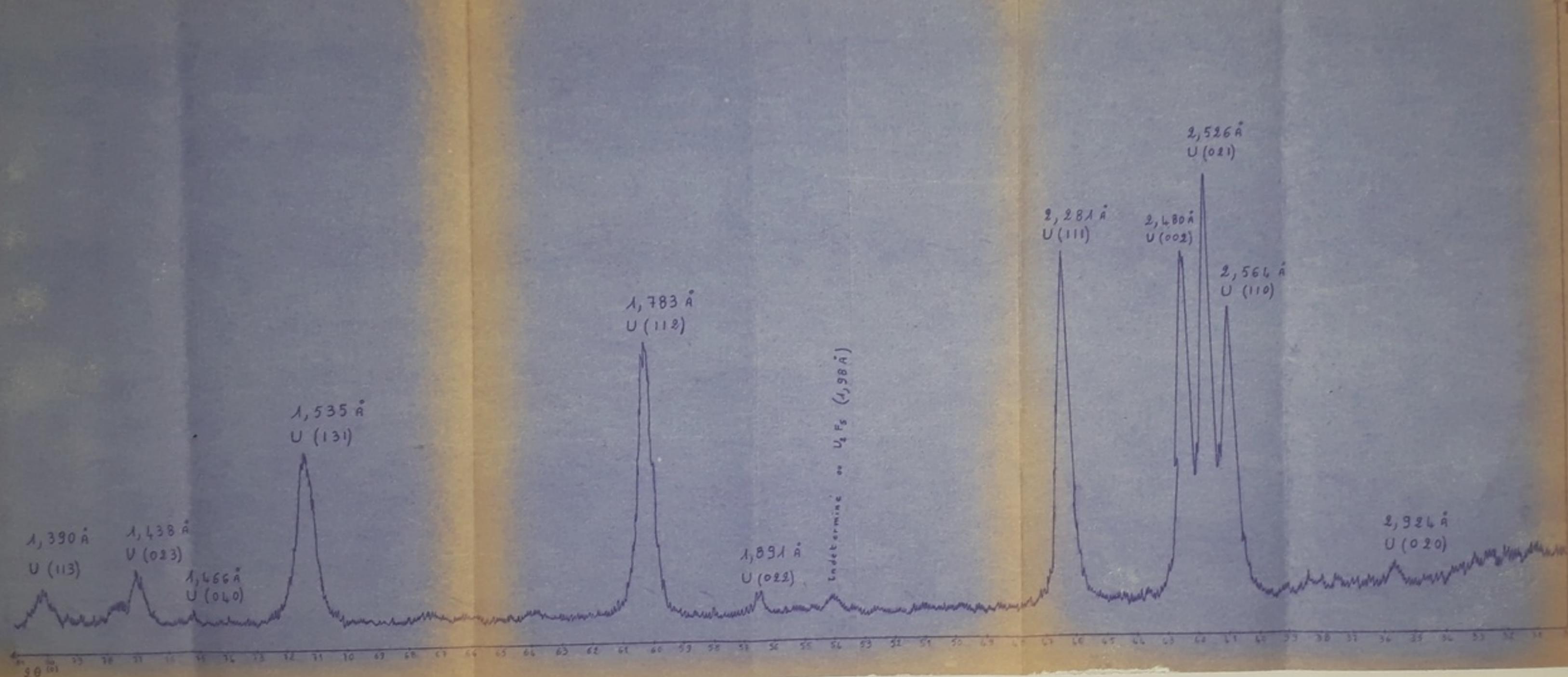
Tableau 4 - Valeurs des d_{hkl} calculée d'après le diffractogramme

N° 4 .

2θ (°C)	d_{hkl} (Å)	Identification et plan de diffraction(hkl).
35,65	2,924	U (020)
40,85	2,564	U (110)
41,50	2,526	U (021)
42,30	2,480	U (002)
46,20	2,281	U (111)
54,1	1,968	Non identifiée ou U ₂ F ₅ (1,98 Å)
56,50	1,891	U (022)
60,25	1,783	U (112)
71,30	1,735	U (131)
75,20	1,466	U (040)
77	1,438	U (023)
80,10	1,390	U (113)

.../...

PLOU Avant p 68 (1)



P600482 Avant p. 68(2)

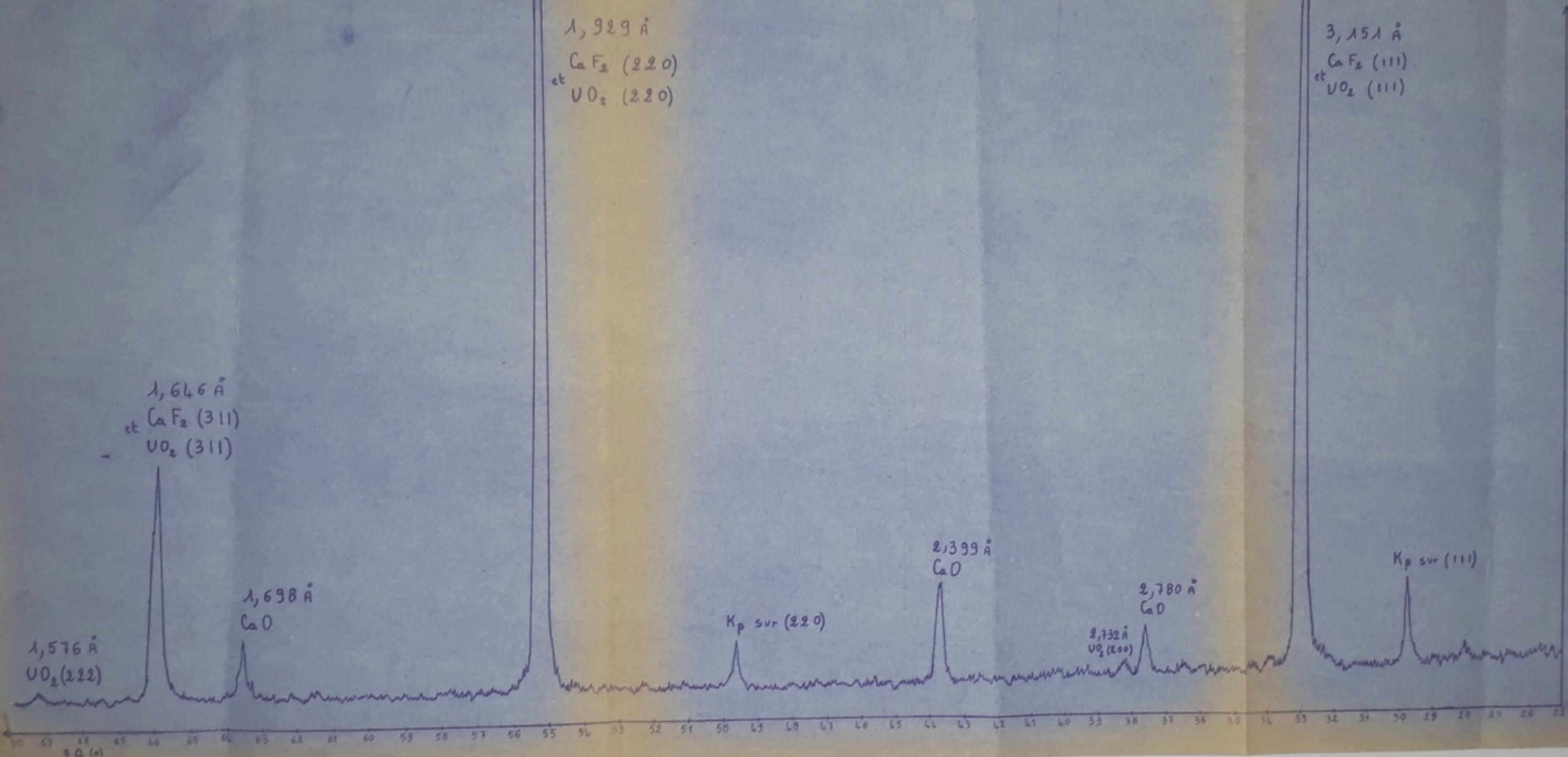


Fig 15:
 Diagramme N°3
 Scorie de l'expérience 2

2-3-2. Microstructure .

L'examen microscopique de la structure de l'uranium est dominé par deux propriétés essentielles de ce métal, la structure anisotrope de l'uranium α orthorhombique et sa réactivité particulière vis-à-vis de l'oxygène . La méthode d'examen en lumière polarisée est basée donc sur l'anisotropie de l'uranium α .

Les échantillons polis ont été attaqués par une solution d'acide nitrique et d'acide acétique pour former une couche d'oxyde.

La figure 17 représente la structure d'un échantillon étalon qui a subi un recuit d'homogénéisation auparavant .

La figure 18, représentant la structure d'un échantillon du lingot produit , ne met pas en évidence la propriété d'anisotropie de l'uranium α mais présente plutôt une structure de solidification, l'échantillon n'ayant pas subi de recuit d'homogénéisation .

2-3-4. Calcul du rendement .

L'un des résultats les plus importants à connaître est le rendement dont le calcul se fait selon la formule suivante :

$$R_{dt} (\%) = 100 \times \frac{\text{Masse vraie de U métal dans le lingot}}{(0,758) (\text{Masse de UF}_4) (\text{Pureté de UF}_4)}.$$

$$\text{où } \left\{ \begin{array}{l} 0,758 = \frac{U}{UF_4} = \frac{238,07}{314,07} \\ \text{Masse de UF}_4 = 1083 \text{ g} \\ \text{Pureté de UF}_4 = 98,30 \text{ \%} . \end{array} \right.$$

Cette équation tient compte de la présence des inclusions dans le lingot . En déterminant la densité des inclusions et celle du lingot, on peut calculer la vraie masse de U métal contenu dans le lingot.

.../...



Fig 17 : Microstructure d'un échantillon étalon d'Uranium. (x100)

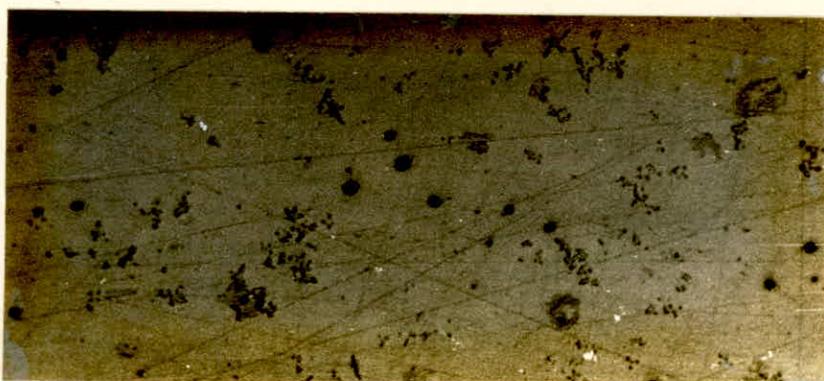


Fig 18 : Microstructure de l'Uranium produit. (X 100)

a) Determination de la vraie masse de U métal .

$$\rho_{\text{lingot}} = \frac{M_1 + M_2}{V_1 + V_2} \quad (\text{i})$$

où ρ_{lingot} = densité du lingot produit .

M_1 = masse vraie de U métal .

M_2 = masse des inclusions .

V_1 = volume de U métal .

V_2 = volume des inclusions .

$$\rho_{\text{lingot}} = \frac{1 + \frac{M_2}{M_1}}{\frac{V_1}{M_1} + \frac{M_2}{M_1}} = \frac{1 + x}{\frac{1}{\rho_1} + \frac{x}{\rho_2}} \quad (\text{ii})$$

où ρ_1 = densité de U métal = 19,05g/cm³.

ρ_2 = densité des inclusions .

$$x = \frac{M_2}{M_1}$$

$$x = \frac{1 - \frac{\rho_{\text{lingot}}}{\rho_1}}{\frac{\rho_{\text{lingot}}}{\rho_2} - 1} = \frac{M_2}{M_1} \quad (\text{iii})$$

De l'équation (iii), on peut tirer la valeur de x puisque ρ_{lingot} peut être déterminée et ρ_2 estimée .

Après nettoyage et séchage du lingot ,sa densité a été déterminée à l'aide d'une balance hydrostatique :

$$\rho_{\text{lingot}} = 10,5029 \text{ g/cm}^3.$$

.../...

Quant à l'estimation de la densité des inclusions, elle dépend de certains facteurs tels que la couleur de la scorie, l'état de surface du lingot indiquant ainsi le degré de séparation entre U métal et la scorie, l'observation microscopique de quelques échantillons. En tenant compte de ces considérations, dans notre cas la seule inclusion est constituée de fluorure de calcium CaF_2 qui est restée collée au lingot (fig 13 et 14) et dont la densité est égale à $3,18\text{g/cm}^3$.

Donc finalement :

$$x = \frac{1 - \frac{10,5029}{19,05}}{\frac{10,5029}{3,18} - 1} = \frac{0,4487}{2,3028}$$

$$x = 0,195$$

Soit M la masse totale du lingot .

$$M = M_1 + M_2 = (1 + x) M_1 .$$

$$\text{D'où : } M_1 = \frac{M}{1 + x} .$$

Avant de mesurer sa densité, le lingot a été pesé, ce qui nous a donné une masse de 902g.

$$M_1 = \frac{902}{1 + 0,195} = 754,81 \text{ g} .$$

b) Calcul du rendement en uranium .

$$R^{\text{dt}} (\%) = 100 \times \frac{M_1}{(0,758) (\text{masse de } \text{UF}_4) (\text{Pureté de } \text{UF}_4)}$$

.../...

$$= 100 \times \frac{754,81}{(0,758)(1083) (0,983)}$$

$$\boxed{R_{dt} = 93 \% .}$$

Remarque : D'après F.M. HAGGAG (2), pour une erreur de 1g/cm^3 sur l'estimation de la densité des inclusions, le rendement diminue d'environ 3 %, ce qui est acceptable.

c) Calcul du vrai rendement en U métal.

Masse de $\text{UF}_4 = 1083 \text{ g}$, ce qui équivaut à $820,93 \text{ g}$ d'uranium.

$M_1 =$ vrai masse de U métal dans le lingot.

$$R_{dt} \text{ métal } (\%) = 100 \times \frac{M_1}{820,93} = 100 \times \frac{754,81}{820,93} = 91,9 \%$$

$$\boxed{R_{dt} \text{ métal} = 91,9 \% .}$$

La comparaison de ces deux rendements nous permet de dire que pratiquement tout l'uranium contenu dans le produit de départ est passé sous forme de métal et par conséquent, la teneur en uranium composé (notamment UO_2) reste très faible (1,1 % d'uranium est passé ou resté sous forme de UO_2).

CHAPITRE V

C O N C L U S I O N

L'objectif de ce travail a été d'acquérir une formation théorique à travers l'étude bibliographique et une bonne maîtrise de tous les problèmes pouvant être rencontrés dans la mise en oeuvre pratique de l'opération de réduction du tétrafluorure d'uranium ainsi que celle du matériel utilisé dans les différentes analyses chimiques et physico-chimiques (RX, métallographie ...).

La première partie a été consacrée aux analyses préliminaires des produits de départ pour évaluer leur pureté et voir s'ils répondent bien aux données bibliographiques.

Les résultats publiés dans la littérature nous ont permis de prévoir à priori certaines conditions théoriques optimales en vue de réduire le nombre d'expériences par manque de temps dans le cadre de la préparation de ce mémoire de fin d'études.

Dans une seconde partie, ces conditions ont été traduites d'emblée en deux expériences effectives dont une seulement a été positive; pour cela, il a fallu d'abord maîtriser les équipements expérimentaux tels que la presse et le four, ainsi que les problèmes d'usinage de la bombe des creusets et de la matrice.

Ceci nous a conduit à un résultat appréciable qui est la production d'un lingot d'uranium à partir d'une charge relativement importante (1500 g) avec un bon rendement (93%). Ce résultat est exemplaire et perfectible dans un autre cadre de perspectives :

- Etudes plus approfondies de tous les paramètres qui interviennent dans la calciothermie (géométrie de la bombe, composition de la charge, temps de préchauffage, cinétique de chauffe et de refroidissement du four, problèmes de décantation ...).
- Etudes des conditions optimales locales de l'extension à la fabrication de lingots à plus grande échelle.

APPENDICE 2
Précaution à prendre - Sécurité
=====

Le tétrafluorure d'uranium en poudre présente une vraie source de contamination, la quantité maximum pour le corps humain est de 14 mg d'uranium (insoluble).

Pour ce, certaines précautions sont à prendre:

- 1- Le port d'une blouse et de gants pendant la manipulation de produits radioactifs ainsi que celui d'un masque lors de la manipulation des poudres est obligatoire.
- 2- Toute opération de manipulation des poudres (broyage, tamisage etc...) doit se faire sous une hotte ou dans une boîte à gants avec ventilation.
- 3- Il est plus sûr de protéger la matrice d'un mur métallique lors du compactage du produit sous de fortes pressions car elle risque d'exploser. Le four doit également être entouré d'un mur de béton à cause des risques d'explosion de la bombe lorsque le chauffage est trop brutal.
- 4- Le port d'un compteur ou d'un film est obligatoire pour le dosage et le contrôle de la contamination.

Références bibliographie

- 1-V.S YEMEL'YANOV and A.I YEVSTYUKHIN, "The metallurgy of Nuclear Fuel ", Pergamon press, New York, (1969).
- 2-F.M. HAGGAG , "Studies on Production of Uranium Metal and its Metallurgical Properties", B.Sc, Nuclear Engineering, (1970).
- 3-O. KABASHEWSKI and C.B. ALCOCK, "Metallurgical Thermo-Chemistry" -5th -Edition.
- 4-K.O . BEATTY , Jr, and C.B. MAGOTEAUX, "Thermal conditions in the Bomb Reduction of UF₄ to Metal", AEC. Research and Development Report.
- 5-D.I MENDELEEV , "The Fundamentals of Chemistry" -13th edn.
- 6-J.J. KARTZ and E.RABINOWITCH , "The Chemistry of Uranium" , (1961).
- 7-A.N. HOLDEN, "The Physical Metallography of Uranium", (1958).
- 8-GMELINS , "Handbuch der Organischen Chemie", Uran und Isotope, System Number 55 (1936).
- 9-Nuclear Reactors. Vol 2, Nuclear Reactor Engineering, Published by USAEC, (1955).
- 10-C.D. HARRINGTON and A.RUEHLE, "Uranium Production Technology, (1959).
- 11-G.P. SMITH , "Atomic Energy for Peaceful Purposes".
- 12-B.J. BLUMENTHAL , "Nucl Mat" , 2 ; 3 ; 197 , (1960).
- 13-C. ZIMMERMANN , "Ann.Chim" , 216 ; 14 , (1883).
- 14-H. MOISSAN, "Ann.Chim.Phys." , 7 , N°9 , 264 (1896)
- 15-Z. JANDER , "Anorg und Allgem.Chem." 136 ; 321 (1924).
- 16- BOTOLFSON, Bull. Soc. Chim. FRANCE, 4, N° 45, 626 (1929)
- 17- J. GOGGINS and J. CRONIN, Ind. Eng. Chem. 18, 114 (1926)
- 18 - F. DRIGGS and W. LILLIENDAHL, Ind. Eng Chem. 22, 516 (1930).
- 19 - V.B. SHEVCHENKO and B.N. SUDARIKOV, The Technology of Uranium, Gosatomizdat (1961).
- 20 - N.P. GALKIN et Al., The Chemistry and Technology of the Fluorine Compounds of Uranium, Gosatomizdat (1961).
- 21 - J.H. BUDDERY and H.J. HEDGER, Progress, London, (1956).

- 22 - Ya. M. STERLIN " The Metallurgy of Uranium ", Gosatomizdat, (1962).
- 23 - GRAINGER. Ibid.
- 24 - Ibid, Page 192.
- 25 - Nuclear Reactors Materials, (1963).
- 26 - C.J. RODDEN. " Current Procedures for the analysis of U^{O_3} , UF_4 and UF_6 ",
Published by U S A E C .
- 27 - E. PELIGOT, " Ann. Chem. et Phys. ," 4, 17, 368 (1841)
- 28 - Méthodes d'analyses complexométriques par les Titriplex (MERCK).
- 29 - G.G. GOETZEL, " Treatise on Powder Metallurgy ", Vol. 1, " Technology of Metal
Powders and their Products ", Interscience Publishers, Inc., New York, P. 359
(1949).
- 30 - J.B. HOAG, " Nuclear Reactor Experiments ", D. Van Nostrand Co., New York
(1958).

