



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2011/12/23
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2012/07/05
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2019/05/07
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2013/06/19
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2011/073999
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2012/089684
(30) Priorité/Priority: 2010/12/28 (FR1061319)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C22C 43/00* (2006.01),
B22F 1/00 (2006.01), *C22B 60/02* (2006.01),
C22C 1/00 (2006.01), *C22C 38/12* (2006.01),
G21C 3/60 (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
ALLENOU, JEROME, FR;
CHAROLLAIS, FRANCOIS, FR;
BROTHIER, MERYL, FR;
ILTIS, XAVIERE, FR;
...

(73) Propriétaires/Owners:
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX
ENERGIES ALTERNATIVES, FR;

(54) Titre : POUDRE D'UN ALLIAGE A BASE D'URANIUM ET DE MOLYBDENE UTILE POUR LA FABRICATION DE
COMBUSTIBLES NUCLEAIRES ET DE CIBLES DESTINEES A LA PRODUCTION DE RADIOISOTOPES
(54) Title: URANIUM- AND MOLYBDENUM-BASED ALLOY POWDER THAT CAN BE USED FOR THE PRODUCTION
OF NUCLEAR FUEL AND TARGETS INTENDED FOR THE PRODUCTION OF RADIOISOTOPES

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention se rapporte à une poudre d'un alliage à base d'uranium et de molybdène en phase ? métastable, qui est formée de particules qui présentent un indice d'élongation au moins égal à 1,1, une valeur de porosité fermée non nulle et qui sont composées de grains ayant une teneur en molybdène dont les variations au sein d'un même grain sont au plus de 1% massique. Elle se rapporte également à un procédé permettant de préparer cette poudre d'alliage ainsi qu'à l'utilisation de ladite poudre pour la fabrication de combustibles nucléaires et de cibles pour la production de radioisotopes. Applications: Fabrication de combustibles nucléaires, notamment pour réacteurs nucléaires expérimentaux; fabrication de cibles pour la production de radioisotopes, notamment pour l'industrie médicale.

(72) **Inventeurs(suite)/Inventors(continued):** TOUGAIT, OLIVIER, FR; PASTUREL, MATHIEU, FR; NOEL, HENRI, FR

(73) **Propriétaires(suite)/Owners(continued):**UNIVERSITE DE RENNES 1, FR;
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, FR

(74) **Agent:** ROBIC

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
5 juillet 2012 (05.07.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/089684 A3(51) Classification internationale des brevets :
C22C 43/00 (2006.01) C22B 60/02 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01)(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2011/073999(22) Date de dépôt international :
23 décembre 2011 (23.12.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1061319 28 décembre 2010 (28.12.2010) FR(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : COM-
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX
ENERGIES ALTERNATIVES [FR/FR]; 25 rue Leblanc,
Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR). UNIVER-
SITE DE RENNES 1 [FR/FR]; 2 rue Thabor, F-35065
Rennes (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RE-
CHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel
Ange, F-75016 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : ALLENOU,
Jérôme [FR/FR]; Kerberlu, F-22800 Le Vieux Bourg
(FR). CHAROLLAIS, François [FR/FR]; 565 Chemin du
Marderic, F-84530 Villelaure (FR). BROTHIER, Méryl
[FR/FR]; 380 avenue Ravanasse, Villa n°10, F-13090 Aix-
en-Provence (FR). ILTIS, Xavière [FR/FR]; 23 Quartier
Parrin, F-04860 Pierrevet (FR). TOUGAIT, Olivier
[FR/FR]; 39 rue Alain Bouchart, F-35000 Rennes (FR).
PASTUREL, Mathieu [FR/FR]; La Roche, F-35440
Montreuil sur Ille (FR). NOEL, Henri [FR/FR]; 1 rue du
Clos Corbin, F-35235 Thorigné Fouillard (FR).(74) Mandataire : ILGART, Jean-Christophe; Brevaux, 95
rue d'Amsterdam, F-75378 Paris Cedex 8 (FR).(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

(88) Date de publication du rapport de recherche internatio-
nale :

27 septembre 2012

(54) Title : URANIUM- AND MOLYBDENUM-BASED ALLOY POWDER THAT CAN BE USED FOR THE PRODUCTION OF NUCLEAR FUEL AND TARGETS INTENDED FOR THE PRODUCTION OF RADIOISOTOPES

(54) Titre : POUDRE D'UN ALLIAGE A BASE D'URANIUM ET DE MOLYBDENE UTILE POUR LA FABRICATION DE COMBUSTIBLES NUCLEAIRES ET DE CIBLES DESTINEES A LA PRODUCTION DE RADIO-ISOTOPES

(57) Abstract : The invention relates to a powder of a metastable γ phase uranium- and molybdenum-based alloy, which is formed by particles having an elongation index at least equal to 1.1 and a non-zero closed porosity value and comprising grains having a molybdenum content that varies within a single grain by at most 1 mass%. The invention also relates to a method for preparing said alloy powder, as well as to the use thereof for the production of nuclear fuel and targets for the production of radioisotopes. The invention is suitable for use in the production of nuclear fuel, such as for experimental nuclear reactors, and in the production of targets intended for radioisotopes, such as for the medical industry.(57) Abrégé : L'invention se rapporte à une poudre d'un alliage à base d'uranium et de molybdène en phase γ métastable, qui est formée de particules qui présentent un indice d'élongation au moins égal à 1,1, une valeur de porosité fermée non nulle et qui sont composées de grains ayant une teneur en molybdène dont les variations au sein d'un même grain sont au plus de 1% massique. Elle se rapporte également à un procédé permettant de préparer cette poudre d'alliage ainsi qu'à l'utilisation de ladite poudre pour la fabrication de combustibles nucléaires et de cibles pour la production de radioisotopes. Applications: Fabrication de combustibles nucléaires, notamment pour réacteurs nucléaires expérimentaux; fabrication de cibles pour la production de radioisotopes, notamment pour l'industrie médicale.

WO 2012/089684 A3

**POUDRE D'UN ALLIAGE A BASE D'URANIUM ET DE MOLYBDENE
UTILE POUR LA FABRICATION DE COMBUSTIBLES NUCLEAIRES ET
DE CIBLES DESTINEES A LA PRODUCTION DE RADIOISOTOPES**

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

5 La présente invention se rapporte à une
poudre d'un alliage à base d'uranium et de molybdène en
phase γ métastable et, en particulier d'un alliage
binaire UMo ou d'un alliage ternaire UMoX où X
représente un métal autre que l'uranium et le
10 molybdène.

Elle se rapporte également à un procédé
permettant de préparer cette poudre d'alliage ainsi
qu'aux utilisations de cette poudre.

Une telle poudre d'alliage est, en effet,
15 propre à entrer dans la constitution de combustibles
nucléaires et, notamment, de combustibles pour
réacteurs nucléaires expérimentaux, plus connus sous le
sigle MTR (de « **M**aterial **T**esting **R**eactor »), tels que
le Réacteur Jules Horowitz (RJH) du CEA Cadarache, le
20 Réacteur à Haut Flux (RHF) de l'Institut Laue-Langevin
ou encore le réacteur à haut flux neutronique BR-2 du
site de Mol en Belgique.

Elle est également susceptible d'entrer
dans la constitution de cibles pour la production de
25 radioisotopes, notamment pour l'industrie médicale.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

Jusque dans les années 1950, les combustibles dédiés aux MTR étaient essentiellement constitués d'alliages d'uranium et d'aluminium
5 présentant une teneur massique en uranium 235 de 93% pour une charge spécifique de 1,2 g d'uranium par cm^3 .

A partir de 1977 et sous l'impulsion des Etats-Unis d'Amérique, un programme visant à réduire les risques de prolifération des armes nucléaires et,
10 donc, à abaisser le taux d'enrichissement en uranium des combustibles dédiés aux MTR a été mis en place au niveau international. Il s'agit du programme RERTR (de « **R**educed **E**nrichment for **R**esearch and **T**est **R**eactor »).

Dès lors, la mise au point de nouveaux
15 alliages d'uranium qui soient capables de servir de combustibles nucléaires dans des MTR tout en présentant une teneur massique en uranium 235 ne dépassant pas 20%, a donné lieu à de nombreuses études.

Ont ainsi été notamment étudiés les
20 alliages à base d'uranium et de silicium et les alliages à base d'uranium et de molybdène. Ce dernier type d'alliage est celui qui présente les propriétés les plus intéressantes puisqu'il permet notamment d'atteindre une charge spécifique de 8,5 g d'uranium
25 par cm^3 d'âme combustible alors que cette charge n'est au mieux que de 4,8 g d'uranium par cm^3 pour les siliciures d'uranium.

A ce jour, trois types de poudres d'alliages d'uranium et de molybdène en phase γ
30 métastable ont été proposés, à savoir : des poudres obtenues par « *fusion-atomisation* », des poudres

obtenues par « *fusion-fragmentation mécanique* » et des poudres obtenues par « *fusion-fragmentation chimique* ».

Les poudres obtenues par « *fusion-atomisation* », dont la préparation est notamment
5 décrite dans le brevet français n° 2 777 688 **[1]**, le brevet américain n° 5,978,432 **[2]** et la demande de brevet japonais n° 55-054508 **[3]**), sont composées de particules qui sont, d'une part, sphériques ou quasi
sphériques (c'est-à-dire que le rapport entre leur
10 dimension maximale ($D_{\max}$) et leur dimension minimale ($D_{\min}$) est inférieur à 1,1) et, d'autre part, dénuées de porosité intraparticulaire (sauf défaut de fabrication).

Or, il n'est pas souhaitable que les
15 particules d'une poudre d'un alliage d'uranium et de molybdène, qui est destinée à entrer dans la constitution de combustibles nucléaires, soient sphériques ou quasi sphériques car cela peut induire une ségrégation de particules fissiles au cours du
20 laminage auquel sont soumis les éléments combustibles lors de leur fabrication, tout comme il n'est pas souhaitable que ces particules soient dénuées de porosité, une telle porosité étant, en effet, nécessaire pour assurer la présence dans les
25 combustibles de réservoirs tampons pour les gaz de fission, propres à augmenter la capacité de ces combustibles à retenir ces gaz en situation d'irradiation et, partant, à retarder l'apparition d'un gonflement desdits combustibles.

30 Au surplus, les particules de ces poudres sont composées de grains dont la teneur en molybdène

diffère du centre à la périphérie de ces grains (J.S. Lee et al., *Journal of Nuclear Materials*, 306, 147-152, 2002 [4]), et sont recouvertes d'une mince couche d'oxyde dont l'adhérence est faible. (J.M. Park et al.,
5 *Journal of Nuclear Materials*, 397, 27-30, 2010 [5]).

Les poudres obtenues par « *fusion-fragmentation mécanique* » sont composées de particules dont la forme et les dimensions sont non définies et non maîtrisées et qui sont, comme les particules des
10 poudres précédentes, dénuées de porosité intraparticulaire (sauf, là encore, défaut de fabrication). Ces particules présentent de plus une microstructure granulaire à fort taux d'écrouissage. Or, une telle microstructure est *a priori* instable et susceptible
15 d'évoluer fortement en situation d'irradiation.

Quant aux poudres obtenues par « *fusion-fragmentation chimique* », elles sont également composées de particules dont la forme et les dimensions sont non définies et non maîtrisées et qui sont
20 également dénuées de toute porosité intragranulaire. De plus, ces poudres ne peuvent être que des poudres d'alliages binaires UMo, c'est-à-dire strictement composés d'uranium et de molybdène, car les procédés par « *fusion-fragmentation chimique* » ne permettent pas
25 d'obtenir des poudres d'alliages ternaires UMoX dans lesquels l'élément X est réparti de manière homogène.

Compte tenu de ce qui précède, les Inventeurs se sont donc fixé pour but de fournir une poudre d'un alliage à base d'uranium et de molybdène en
30 phase γ métastable qui, d'une manière générale, soit exempte de tous les inconvénients présentées par les

poudres d'alliages à base d'uranium et de molybdène proposées à ce jour.

Plus particulièrement, les Inventeurs se sont fixé pour but de fournir une poudre d'un alliage à
5 base d'uranium et de molybdène en phase γ métastable dont les particules présentent des caractéristiques, notamment de forme, de porosité intragranulaire et d'homogénéité de répartition du molybdène, propres à faciliter la fabrication de combustibles nucléaires à
10 partir de cette poudre et à optimiser le comportement de ces combustibles en situation d'irradiation et, en particulier, leur capacité à retenir les gaz de fission.

Ils se sont également fixé pour but que
15 cette poudre d'alliage puisse aussi bien être une poudre d'un alliage ternaire UMoX, voire d'un alliage composé d'un nombre de métaux supérieur à 3, qu'une poudre d'un alliage binaire UMo.

Ils se sont en outre fixé pour but que
20 cette poudre d'alliage puisse être fabriquée par un procédé qui soit relativement simple à mettre en œuvre et ait un coût compatible avec une exploitation à une échelle industrielle.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

25 Ces buts et d'autres encore sont atteints par la présente invention qui propose, en premier lieu, une poudre d'un alliage comprenant de l'uranium et du molybdène en phase γ métastable, laquelle poudre est formée de particules qui présentent un indice
30 d'élongation au moins égal à 1,1, une valeur de

porosité fermée non nulle et qui sont composées de grains ayant une teneur en molybdène dont les variations au sein d'un même grain sont au plus de 1% massique.

5 Dans ce qui précède et ce qui suit, on entend par « *indice d'élongation* » d'une particule, aussi appelé paramètre d'élongation, le rapport du diamètre de Féret maximal au diamètre de Féret minimal de cette particule.

10 A cet égard, on rappelle que le diamètre de Féret maximal, noté D_{Fmax} , d'une particule correspond à la distance existant entre deux tangentes parallèles à des côtés opposés de cette particule tandis que le diamètre de Féret minimal, noté D_{Fmin} , d'une particule
15 correspond donc à la distance minimale existant entre deux tangentes parallèles à des côtés opposés de cette particule.

Les diamètres de Féret maximal et minimal et, donc, l'indice d'élongation des particules de la
20 poudre d'alliage selon l'invention peuvent notamment être déterminés à partir d'images de microscopie électronique ou optique en suivant la méthodologie décrite par C. Souchier dans « *Analyse d'images* », in *Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse Chimique et*
25 *Caractérisation*, P855, 1-18, 1998 [6].

Par ailleurs, on entend par « *porosité fermée* » d'une particule, aussi appelée porosité occluse, l'ensemble des pores que comporte cette particule et qui sont occlus dans l'alliage constituant
30 la particule, c'est-à-dire qui ne débouchent pas à la surface de la particule.

La valeur de la porosité fermée des particules de la poudre d'alliage selon l'invention peut notamment être déterminée à partir d'images obtenues en microscopie électronique à balayage, en
5 coupes polies, conformément à la norme ASTM E1245-03.

Quant aux variations de la teneur en molybdène (ou de tout autre élément métallique) au sein d'un grain, elles peuvent notamment être déterminées en soumettant ce grain à une analyse par microscopie
10 électronique à balayage couplée à une analyse par spectrométrie à dispersion d'énergie.

Conformément à l'invention, l'indice d'élongation des particules de la poudre d'alliage est, de préférence, au plus égal à 2, les Inventeurs ayant, en effet constaté, qu'un indice d'élongation compris
15 entre 1,1 et 2 permet de conférer à des combustibles, qui sont fabriqués sous forme de plaques à partir de cette poudre d'alliage, une porosité interparticulaire importante, de l'ordre de 3 à 10% (v/v) et ce, sans
20 affecter pour autant le comportement au laminage de la poudre d'alliage.

Or, une telle porosité interparticulaire est extrêmement intéressante puisqu'elle va, comme la porosité intraparticulaire (c'est-à-dire la porosité
25 fermée des particules), assurer le rôle de réservoirs tampons pour les gaz de fission en situation d'irradiation et augmenter ainsi la capacité de rétention des gaz de fission des combustibles.

Conformément à l'invention, la valeur de la porosité fermée des particules de la poudre d'alliage
30 est préférentiellement au plus égale à 5% (v/v) et

cette porosité est avantageusement constituée de pores fermés dont la taille est au plus égale à 3 μm .

Dans ce qui précède et ce qui suit, on entend par « *taille* » d'un pore fermé, le diamètre équivalent de ce pore tel que déterminé à partir d'images de microscopie électronique ou optique en suivant la méthodologie décrite dans la référence [6] précitée.

De préférence, la poudre d'alliage est formée de particules dont les dimensions (telles que déterminées par diffraction laser) vont de 20 à 100 μm .

Conformément à l'invention, la poudre d'alliage est de préférence :

- une poudre d'un alliage binaire UMo, c'est-à-dire d'un alliage uniquement constitué d'uranium et de molybdène, auquel cas le molybdène représente préférentiellement de 5 à 15% massiques et, mieux encore, de 7 à 10% massiques de cet alliage ; ou
- une poudre d'un alliage ternaire UMoX dans lequel X représente un métal différent de l'uranium et du molybdène, propre à améliorer encore le comportement d'un combustible nucléaire sous irradiation, auquel cas le molybdène représente préférentiellement de 5 à 15% massiques et, mieux encore, de 7 à 10% massiques de cet alliage tandis que X, qui peut notamment être du titane, du zirconium, du chrome, du silicium, du niobium, du platine, de l'étain, du bismuth, du ruthénium ou du palladium, représente typiquement au plus 6% massiques de l'alliage et, mieux encore, au plus 4% massiques dudit alliage.

La poudre d'alliage selon l'invention peut notamment être préparée par un procédé qui comprend :

- a) la mise en contact d'au moins un premier réactif choisi parmi les oxydes d'uranium et leurs mélanges, les fluorures d'uranium et leurs mélanges, avec un deuxième réactif consistant en du molybdène et un troisième réactif consistant en un métal réducteur, les premier, deuxième et troisième réactifs se présentant sous une forme divisée ;
- b) la réaction à une température au moins égale à la température de fusion du troisième réactif et sous une atmosphère inerte, des réactifs ainsi mis en contact, moyennant quoi cette réaction conduit à la formation de l'alliage comprenant de l'uranium et du molybdène sous la forme d'une poudre dont les particules sont recouvertes d'une couche d'un oxyde ou d'un fluorure du métal réducteur ;
- c) le refroidissement de la poudre ainsi formée à une vitesse au moins égale à 450°C/heure ; et
- d) l'élimination de la couche d'oxyde ou de fluorure du métal réducteur qui recouvre les particules de la poudre de l'alliage comprenant de l'uranium et du molybdène.

Aussi, l'invention a-t-elle également pour objet un procédé tel que défini ci-dessus.

Dans ce procédé, le premier réactif est, de préférence, un oxyde d'uranium dans lequel le nombre d'oxydation de l'uranium va de 4 à 6, c'est-à-dire un dioxyde d'uranium (UO_2), un trioxyde d'uranium (UO_3), un sesquioxyde d'uranium (U_3O_8), un tétraoxyde d'uranium

(U₄O₉) ou un mélange de ceux-ci, que l'on utilise sous la forme d'une poudre.

Il peut, toutefois, également s'agir d'un fluorure d'uranium tel qu'un tétrafluorure d'uranium ou
5 d'un mélange de fluorures d'uranium, se présentant également sous la forme d'une poudre.

Sachant que les dimensions des particules du premier réactif ont un impact sur la granulométrie de la poudre d'alliage qui se forme à l'étape b) et que
10 l'on préfère que les particules de cette poudre d'alliage aient des dimensions (telles que déterminées par diffraction laser) allant de 20 à 100 µm, on utilise, de préférence, une poudre d'oxyde d'uranium dont les particules ont des dimensions (telles que
15 déterminées par diffraction laser) allant de 1 à 100 µm et, mieux encore, de 5 à 50 µm.

Pour ce faire, la poudre d'oxyde d'uranium peut être soumise, préalablement à son utilisation, à un ou plusieurs tamisages permettant d'éliminer les
20 particules de dimensions trop faibles ou trop élevées.

Par ailleurs, la poudre d'oxyde d'uranium peut également être soumise, préalablement à son utilisation, à un traitement du type étuvage, destiné à la débarrasser des éventuelles espèces chimiques (eau,
25 oxyhydrates, ...) susceptibles de se trouver à la surface des particules de cette poudre et/ou à un traitement thermique tel qu'un traitement à une température de 600 à 1000°C, sous une atmosphère réductrice telle qu'une atmosphère composée d'un mélange d'argon et
30 d'hydrogène, pour ramener la teneur en oxygène de cette poudre à la stœchiométrie par rapport à l'uranium.

De manière particulièrement préférée, le premier réactif est une poudre de dioxyde d'uranium, dont la teneur en uranium 235 représente, de préférence, de 1 à 20% atomiques de la teneur totale en uranium de cette poudre, et que l'on a éventuellement préalablement traitée de manière à ce que son rapport stœchiométrique U/O soit égal à 2 ou sensiblement égal à 2.

Le deuxième réactif, à savoir le molybdène est aussi, de préférence, utilisé sous la forme d'une poudre.

Là également, dans la mesure où les dimensions des particules de cette poudre ont un impact sur la granulométrie de la poudre d'alliage qui se forme à l'étape b), la poudre de molybdène est, de préférence, formée de particules dont les dimensions (telles que déterminées par diffraction laser) sont au plus égales à 250 μm et, mieux encore, vont de 5 à 150 μm .

Quant au troisième réactif, à savoir le métal réducteur, il est avantageusement choisi parmi les métaux alcalins (lithium, sodium, potassium, rubidium, césium et francium) et les métaux alcalino-terreux (béryllium, calcium, magnésium, strontium, baryum et radium).

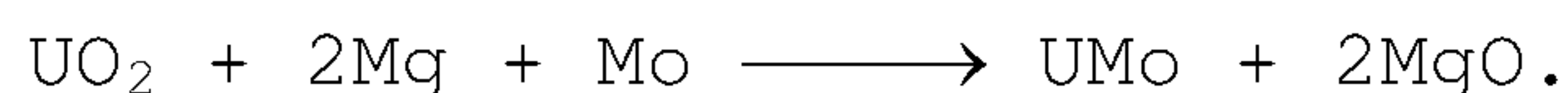
Plus spécifiquement, on préfère que le troisième réactif soit un métal alcalino-terreux et, notamment, du magnésium ou du calcium, que l'on utilise soit sous la forme d'une poudre soit sous la forme de copeaux ou de tournures.

Conformément à l'invention, l'étape a) peut être réalisée en procédant à un simple mélange des premier, deuxième et troisième réactifs et en introduisant ensuite ce mélange dans l'enceinte de réaction dans laquelle il est prévu d'effectuer l'étape b). Auquel cas, le mélange des trois réactifs est, de préférence, effectué dans un mélangeur à poudres du type Turbula™, permettant de mélanger de façon intime des poudres de densité et de granulométrie différentes sans induire une agglomération des particules formant ces poudres et, partant, une modification de leur granulométrie.

En variante, l'étape a) peut également être réalisée en déposant dans l'enceinte de réaction au moins une couche de pastilles constituées d'un mélange homogène des premier et deuxième réactifs (que l'on aura préalablement préparées, par exemple, en mélangeant ces deux réactifs dans un mélangeur à poudres du type Turbula™, puis en soumettant le mélange résultant à une compression uniaxiale) et au moins deux couches du troisième réactif, la couche de pastilles étant intercalée entre les deux couches du troisième réactif.

Dans tous les cas, les premier, les deuxième et troisième réactifs sont, de préférence, mis en contact dans des proportions permettant d'obtenir, à l'issue de l'étape b), une poudre d'un alliage présentant une teneur en molybdène conforme à celle désirée mais dans laquelle il n'y a plus d'uranium présent sous la forme d'oxyde ou de fluorure.

Ainsi, par exemple, dans le cas où le premier réactif est du dioxyde d'uranium tandis que le troisième réactif est du magnésium, la réaction qui se déroule à l'étape b) peut s'écrire selon le schéma
5 simplifié suivant:



Pour obtenir une poudre d'un alliage présentant une teneur massique en molybdène de 10%, on utilisera donc 1,22 g de dioxyde d'uranium et 0,12 g de
10 molybdène et une quantité de magnésium au moins équivalente à la quantité théorique de magnésium qui est nécessaire pour réduire la totalité du dioxyde d'uranium (soit, dans le cas de la réaction mentionnée ci-dessus, 2 moles de magnésium pour 1 mole de dioxyde
15 d'uranium).

Pour s'aménager une marge de sécurité et s'assurer d'une réduction totale du dioxyde d'uranium, il est possible d'utiliser un excès de magnésium correspondant au plus à deux fois la quantité théorique
20 de magnésium nécessaire. Dans l'exemple précédent, la masse de magnésium susceptible d'être utilisée est alors de 0,4391 g de magnésium.

Conformément à l'invention, l'étape b) est, de préférence, réalisée dans une enceinte de réaction
25 en molybdène pour éviter que la poudre d'alliage que l'on souhaite préparer ne soit contaminée par des éléments, notamment métalliques, provenant du matériau de cette enceinte.

Comme précédemment indiqué, l'étape b) est
30 réalisée à une température égale ou supérieure à la température de fusion du troisième réactif, ce qui

signifie que cette température sera, par exemple, au moins de 650°C si le troisième réactif est du magnésium et au moins de 842°C si le troisième réactif est du calcium.

5 En fait, dans le cadre de l'invention, on préfère que l'étape b) soit réalisée à une température égale ou supérieure à 900°C tout en étant inférieure à la température de fusion de l'alliage comprenant de l'uranium et du molybdène.

10 Typiquement, la température utilisée à l'étape b) va de 950 à 1150°C, une température idéale étant, par exemple, de 1100°C.

 Par ailleurs, on préfère que cette température soit atteinte progressivement. Aussi,
15 l'étape b) comprend-t-elle une montée en température, avantageusement de 50 à 200°C/heure.

 On préfère de plus que l'étape b) soit réalisée sous une pression d'au plus 1 bar d'un gaz inerte ou d'un mélange de gaz inertes comme, par
20 exemple, de l'argon ou un mélange d'azote et d'argon.

 La durée de l'étape b) dépend de la température utilisée à cette étape et de la vitesse à laquelle cette température est atteinte. Ainsi, par
exemple, à montée de température équivalente, 48 heures
25 seront nécessaires pour une réaction effectuée à 950°C tandis que 24 heures suffiront pour une réaction effectuée à 1100°C.

 Comme précédemment indiqué, l'étape c), qui est destinée à figer l'alliage en phase γ métastable,
30 est réalisée en utilisant une vitesse de refroidissement égale ou supérieure à 450°C/heure.

Pour ce faire, l'enceinte de réaction est, de préférence, refroidie par immersion dans un fluide caloporteur, par exemple dans un bain d'eau ou dans un bain d'huile du type huile de silicone, maintenu à
5 température ambiante ou à une température inférieure à celle-ci.

Quant à l'étape d), elle est, par exemple, réalisée par dissolution de la couche d'oxyde ou de fluorure du métal réducteur qui recouvre les particules
10 de la poudre d'alliage (ainsi que l'excès de métal réducteur si celui-ci a été utilisé en excès), par exemple en traitant la poudre d'alliage par une phase aqueuse acide telle qu'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, ou par une phase organique comprenant un
15 ou plusieurs solvants comportant des groupes hydrogénés.

Il est à noter que, pour préparer une poudre d'un alliage ternaire UMoX, voire d'un alliage composé de plus de trois métaux, par le procédé qui
20 vient d'être décrit, il suffit d'ajouter le métal X et, le cas échéant, le ou les autres métaux supplémentaires, sous une forme divisée, aux réactifs utilisés au cours de l'étape a), cet ajout pouvant notamment se faire en utilisant ce ou ces métaux sous
25 une forme dans laquelle il(s) est (sont) déjà allié(s) au molybdène.

Compte tenu des caractéristiques présentées par les particules de la poudre d'alliage selon l'invention, cette poudre est de nature à faciliter de
30 façon très significative la fabrication de combustibles nucléaires, notamment en minimisant les risques de

déstabilisation de l'alliage et de ségrégation lors de la fabrication de ces combustibles, et à optimiser le comportement des combustibles en situation d'irradiation, notamment en augmentant leur capacité à
5 retenir les gaz de fission, ce qui permettra de retarder leur gonflement.

Aussi, l'invention a-t-elle encore pour objet l'utilisation d'une poudre d'un alliage comprenant de l'uranium et du molybdène en phase γ
10 métastable telle que précédemment définie, pour la fabrication d'un combustible nucléaire et, en particulier, d'un combustible destiné à des MTR.

Typiquement, dans le cadre de cette fabrication et comme bien connu dans l'état de la
15 technique, la poudre de l'alliage comprenant de l'uranium et du molybdène en phase γ métastable est mélangée à une poudre d'aluminium ou d'un alliage à base d'aluminium pour constituer l'âme combustible puis, ce mélange est soumis à un laminage qui permet à
20 la fois de le mettre sous forme de plaques et de le gainer.

L'invention a, en outre, pour objet l'utilisation d'une poudre d'un alliage comprenant de l'uranium et du molybdène en phase γ métastable telle
25 que précédemment définie, pour la fabrication de cibles destinées à la production de radioisotopes.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront du complément de description qui suit, qui se rapporte à des exemples de préparation
30 de poudres d'un alliage binaire UMo et d'un alliage

ternaire UMoTi selon l'invention et qui se réfère aux figures annexées.

Il va de soi que ces exemples ne sont donnés qu'à titre d'illustrations de l'objet de l'invention et ne constituent en aucun cas une limitation de cet objet.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1 représente le diffractogramme de rayons X d'une poudre d'un alliage binaire UMo selon l'invention (courbe A) ainsi que celui d'une poudre d'un alliage binaire UMo en phase γ métastable de référence (fiche JCPDS - courbe B).

La figure 2 représente une image prise au microscope électronique à balayage, à un grossissement de 313, de la poudre de l'alliage binaire UMo selon l'invention dont le diffractogramme de rayons X est représenté sur la figure 1, en section polie.

Les figures 3A, 3B et 3C représentent des images prises au microscope électronique à balayage, à des grossissements respectivement de 2500 (figure 3A), 4000 (figure 3B) et 6322 (figure 3C), de particules de la poudre de l'alliage binaire UMo montrée sur la figure 2 et sur lesquelles sont signalés par des flèches noires les pores fermés que comportent ces particules.

La figure 4 représente une image prise au microscope électronique à balayage, à un grossissement de 5000, d'une particule de la poudre de l'alliage binaire UMo montrée sur la figure 2 et sur laquelle sont indiqués les différents pointés (notés de 1 à 10)

au niveau desquels a été réalisée une analyse par spectrométrie à dispersion d'énergie (volume élémentaire d'un pointé : $1 \mu\text{m}^3$).

La figure 5 représente une image prise au microscope électronique à balayage, à un grossissement de 100, d'une poudre d'un alliage ternaire UMoTi selon l'invention.

La figure 6 représente une image prise au microscope électronique à balayage, à un grossissement de 5000, d'une particule de la poudre de l'alliage ternaire UMoTi montrée sur la figure 5 et sur laquelle sont indiqués les différents pointés (notés de 1 à 3) au niveau desquels a été réalisée une analyse par spectrométrie à dispersion d'énergie (volume élémentaire d'un pointé : $1 \mu\text{m}^3$).

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE MISE EN ŒUVRE PARTICULIERS

Exemple 1 : Préparation d'une poudre d'un alliage binaire UMo selon l'invention

On prépare 100 g d'une poudre d'un alliage binaire UMo à 10% massique de molybdène de la façon suivante.

On fabrique, tout d'abord, des pastilles mesurant 12 mm de diamètre sur 2 mm d'épaisseur d'un mélange homogène U/Mo.

Pour ce faire, on mélange 102,1 g d'une poudre d' UO_2 ($\text{U/O} \sim 2$), dont les particules ont des dimensions (telles que déterminées par diffraction laser) allant de 1 à $50 \mu\text{m}$, avec 10 g d'une poudre de molybdène, dont les particules (telles que mesurées par diffraction laser) ont des dimensions allant de 1 à

150 μm , dans un mélangeur Turbula™ pendant 20 minutes et à une vitesse de 45 cycles/minute. Puis, on soumet ce mélange à une compression uniaxiale en appliquant une contrainte de 100 MPa.

5 Après quoi, on dépose dans un creuset en molybdène des couches de pastilles UO_2/Mo et des couches de copeaux de magnésium dont la plus grande dimension va de 1 à 3 mm, de sorte à former un empilement dans lequel chaque couche de pastilles
10 UO_2/Mo est intercalée entre deux couches de copeaux de magnésium.

On ferme ce creuset de façon étanche sous une légère pression, inférieure à 1 bar, d'argon. Puis, on le place dans un four que l'on chauffe à la vitesse
15 de 150°C/heure jusqu'à atteindre la température de 1100°C. On laisse ensuite le creuset dans le four à cette température de sorte que le temps de séjour du creuset dans le four soit au total de 24 heures.

A l'issue de ce traitement, on refroidit le
20 creuset à une vitesse de 1000°C/heure en le plongeant dans un bain d'eau à température ambiante.

On récupère la poudre contenue dans le creuset et on la traite par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 3,7% à hauteur de 50 mL de
25 solution par gramme de poudre. Après décantation, on recueille la poudre par filtration, on la lave à l'eau distillée et on la sèche. On effectue cette même opération 3 fois 30 minutes.

On obtient ainsi 100 g d'une poudre d'un
30 alliage UMo dont les particules sont totalement épurées en magnésium et en oxyde de magnésium.

Des analyses par diffractométrie de rayons X et par microscopie électronique à balayage (MEB) montrent que cette poudre se caractérise par des particules :

- 5 - dans lesquelles l'alliage est à 100% en phase cubique centrée, c'est-à-dire en phase γ métastable, avec un paramètre de 3,417 Å (cf. les diffractogrammes de rayons X illustrés sur la figure 1) ;
- 10 - dont les dimensions sont comprises entre 20 et 100 μm (cf. figures 2, 3A, 3B et 3C) ;
 - qui présentent un indice ou paramètre d'élongation (tel que déterminé à partir d'images MEB, telles que celles montrées sur les figures 2, 3A, 3B et
 - 15 3C, par la méthodologie décrite dans la référence **[6]** précitée) qui est compris entre 1,1 et 2 ;
 - qui présentent des pores fermés dont la taille (c'est-à-dire le diamètre équivalent tel que déterminé à partir d'images MEB, telles que celles
 - 20 montrées sur les figures 3A, 3B et 3C, par la méthodologie décrite dans la référence **[6]** précitée) ne dépasse pas 3 μm ; et
 - dont la porosité fermée (telle que déterminée à partir d'images MEB, telles que celles
 - 25 montrées sur les figures 3A, 3B et 3C, conformément à la norme ASTM E1245-03) ne représente pas plus de 5% du volume total de ces particules.

Par ailleurs, une analyse d'une particule par MEB couplée à une analyse par spectrométrie à

30 dispersion d'énergie (EDS) donne, pour les 10 pointés

(notés de 1 à 10 - volume élémentaire d'un pointé : $1 \mu\text{m}^3$) montrés sur la figure 4, les teneurs massiques en uranium et en molybdène qui sont présentées dans le tableau I ci-après.

5

Tableau I

Pointés	U (% massique)	Mo (% massique)
1	86,84	13,16
2	86,77	13,23
3	86,63	13,37
4	87,91	12,09
5	87,08	12,92
6	86,72	13,28
7	86,57	13,43
8	87,56	12,44
9	87,32	12,68
10	86,38	13,62
Moyenne $\pm$ écart-type	86,98 $\pm$ 0,48	13,02 $\pm$ 0,48

Comme le montre ce tableau, la variation de la teneur en molybdène est inférieure à 1% massique.

Exemple 2 : Préparation d'une poudre d'un alliage ternaire UMoTi selon l'invention

On prépare 100 g d'une poudre d'un alliage ternaire UMoTi à 9% massique de molybdène et à 1% massique de titane en suivant le même protocole opératoire que celui décrit dans l'exemple 1 ci-avant, à ceci près que l'on utilise 9 g de molybdène et 1 g de

titane, la quantité de magnésium utilisée étant comme précédemment d'environ 37 g.

La figure 5 montre une image prise au microscope électronique à balayage de la poudre de l'alliage UMoTi ainsi obtenue.

Une analyse d'une particule de cette poudre par MEB couplée à une analyse par EDS donne, pour les 3 pointés (notés de 1 à 3 - volume élémentaire d'un pointé : $1 \mu\text{m}^3$) montrés sur la figure 6, les teneurs massiques en uranium, en molybdène et en titane qui sont présentées dans le tableau II ci-après.

Tableau II

Pointés	U (% massique)	Mo (% massique)	Ti (% massique)
1	92,4	6,24	1,72
2	91,95	6,10	1,95
3	92,16	6,07	1,77
Moyenne ± écart-type	92,05 ± 0,09	6,14 ± 0,07	1,81 ± 0,10

Ce tableau montre que, non seulement la répartition du molybdène est très homogène mais que celle du titane l'est également.

REFERENCES CITEES

- [1] FR 2 777 688
- [2] US 5,978,432
- [3] JP 55-054508
- [4] J.S. Lee et al., *Journal of Nuclear Materials*, 306, 147-152, 2002

[5] J.M. Park et al., *Journal of Nuclear Materials*, 397, 27-30, 2010

[6] C. Souchier, « *Analyse d'images* », in *Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse Chimique et*
5 *Caractérisation*, P855, 1-18, 1998

REVENDICATIONS

1. Poudre d'un alliage comprenant de l'uranium et du molybdène en phase γ métastable, qui est formée de particules qui
5 présentent un indice d'élongation au moins égal à 1,1, une valeur de porosité fermée non nulle, et qui sont composées de grains ayant une teneur en molybdène dont les variations au sein d'un même grain sont au plus de 1% massique.

10 2. Poudre selon la revendication 1, dans laquelle l'indice d'élongation des particules est au plus égal à 2.

3. Poudre selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle la valeur de la porosité fermée des particules est au plus égale à
15 5% (v/v).

4. Poudre selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle la porosité fermée des particules est constituée de pores fermés dont la taille est au plus égale à
20 3 μm .

5. Poudre selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle les particules ont des dimensions allant de 20 à 100 μm .

25 6. Poudre selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, qui est une poudre d'un alliage binaire d'uranium et de molybdène.

30 7. Poudre selon la revendication 6, dans laquelle la teneur massique en molybdène va de 5 à 15%.

8. Poudre selon la revendication 6 ou 7, dans laquelle la teneur massique en molybdène va de 7 à 10%.

5 9. Poudre selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, qui est une poudre d'un alliage ternaire UMoX où X représente un métal autre que l'uranium et le molybdène.

10 10. Poudre selon la revendication 9, dans laquelle X est choisi parmi le titane, le zirconium, le chrome, le silicium, le niobium, le platine, l'étain, le bismuth, le ruthénium et le palladium.

15 11. Poudre selon la revendication 9 ou 10, dans laquelle la teneur massique en molybdène va de 5 à 15 %, tandis que la teneur massique en métal X est au plus de 6 %.

12. Poudre selon la revendication 11, dans laquelle la teneur massique en molybdène va de 7 à 10%.

20 13. Poudre selon la revendication 11 ou 12, dans laquelle la teneur massique en métal X est au plus de 4%.

25 14. Procédé de préparation d'une poudre d'un alliage comprenant de l'uranium et du molybdène en phase γ métastable tel que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 13, qui comprend :

30 a) la mise en contact d'au moins un premier réactif choisi parmi les oxydes d'uranium et leurs mélanges, les fluorures d'uranium et leurs mélanges, avec un deuxième réactif consistant en du molybdène et un troisième réactif consistant en un métal réducteur, les premier, deuxième et troisième réactifs se présentant sous une forme divisée ;

b) la réaction à une température au moins égale à la température de fusion du troisième réactif et sous une atmosphère inerte, des réactifs ainsi mis en contact, moyennant quoi cette réaction conduit à la formation de l'alliage comprenant de
5 l'uranium et du molybdène sous la forme d'une poudre dont les particules sont recouvertes d'une couche d'un oxyde ou d'un fluorure du métal réducteur ;

c) le refroidissement de la poudre ainsi formée à une vitesse au moins égale à 450°C/heure ; et

10 d) l'élimination de la couche d'oxyde ou de fluorure du métal réducteur qui recouvre les particules de la poudre de l'alliage comprenant de l'uranium et du molybdène, par dissolution de la couche d'oxyde ou de fluorure du métal réducteur.

15 15. Utilisation d'une poudre d'un alliage comprenant de l'uranium et du molybdène en phase γ métastable telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 13, pour la fabrication d'un combustible nucléaire.

20 16. Utilisation selon la revendication 15, pour réacteurs nucléaires expérimentaux.

25 17. Utilisation d'une poudre d'un alliage comprenant de l'uranium et du molybdène en phase γ métastable telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 13, pour la fabrication de cibles destinées à la production de radioisotopes.

1/4

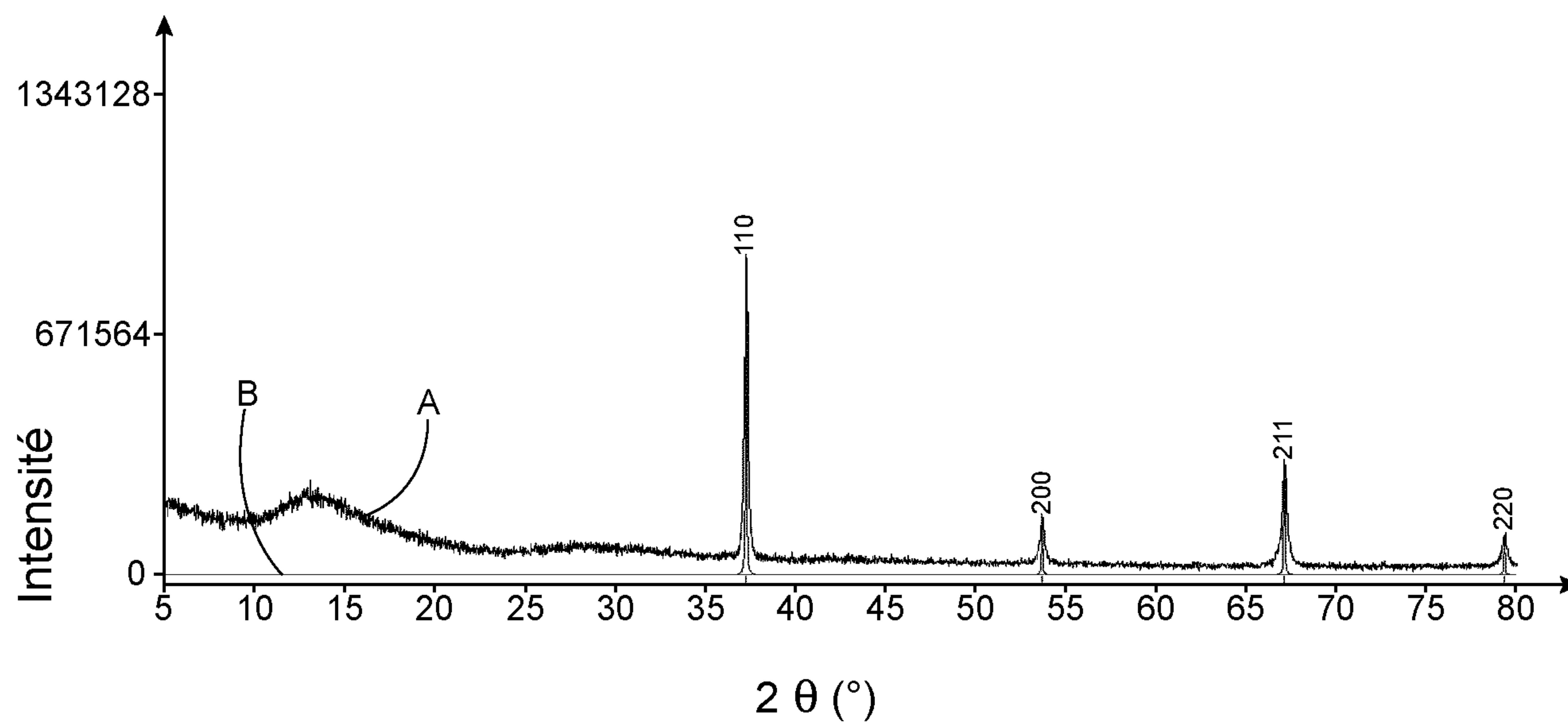


FIG. 1

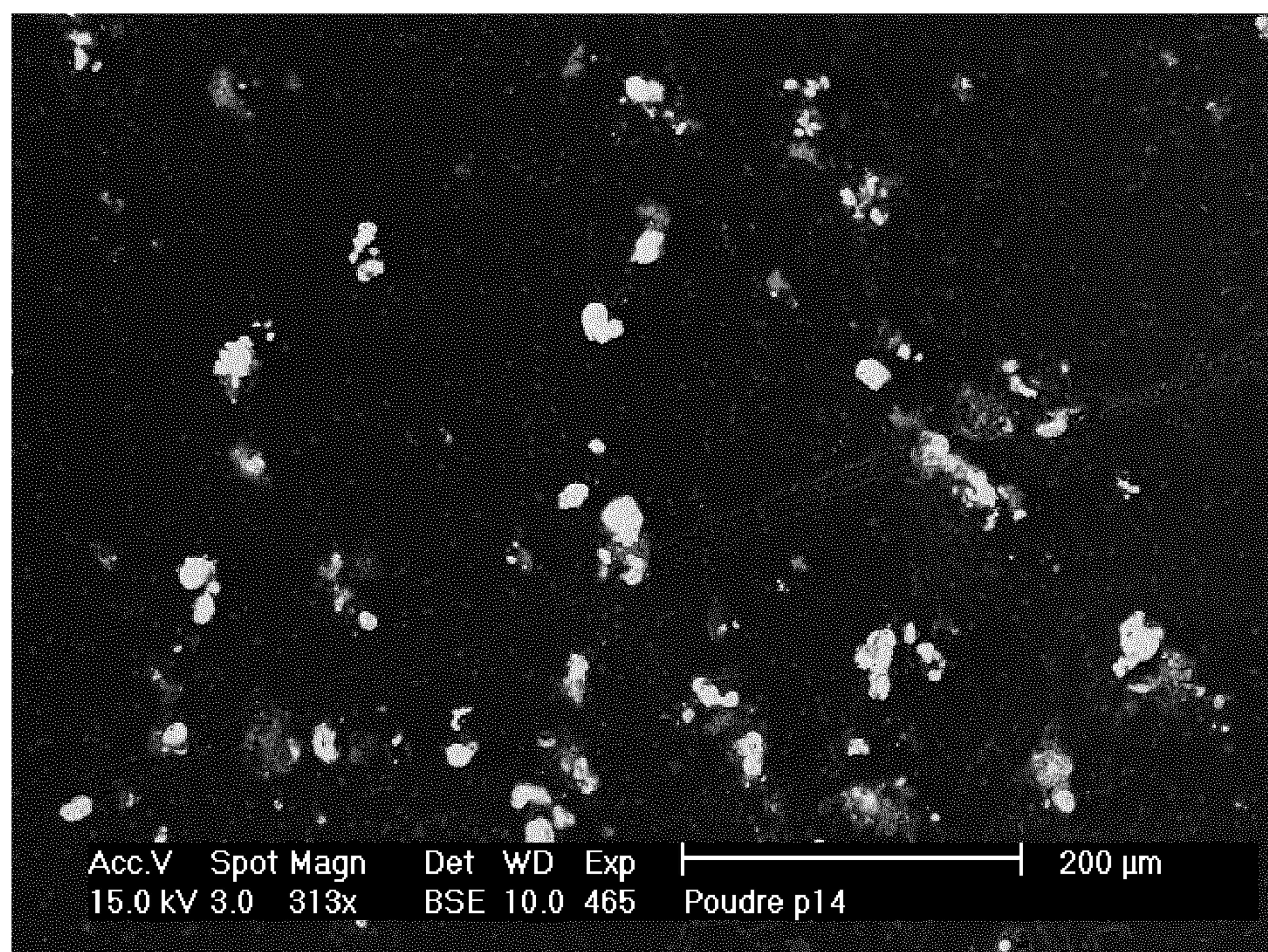


FIG. 2

2/4

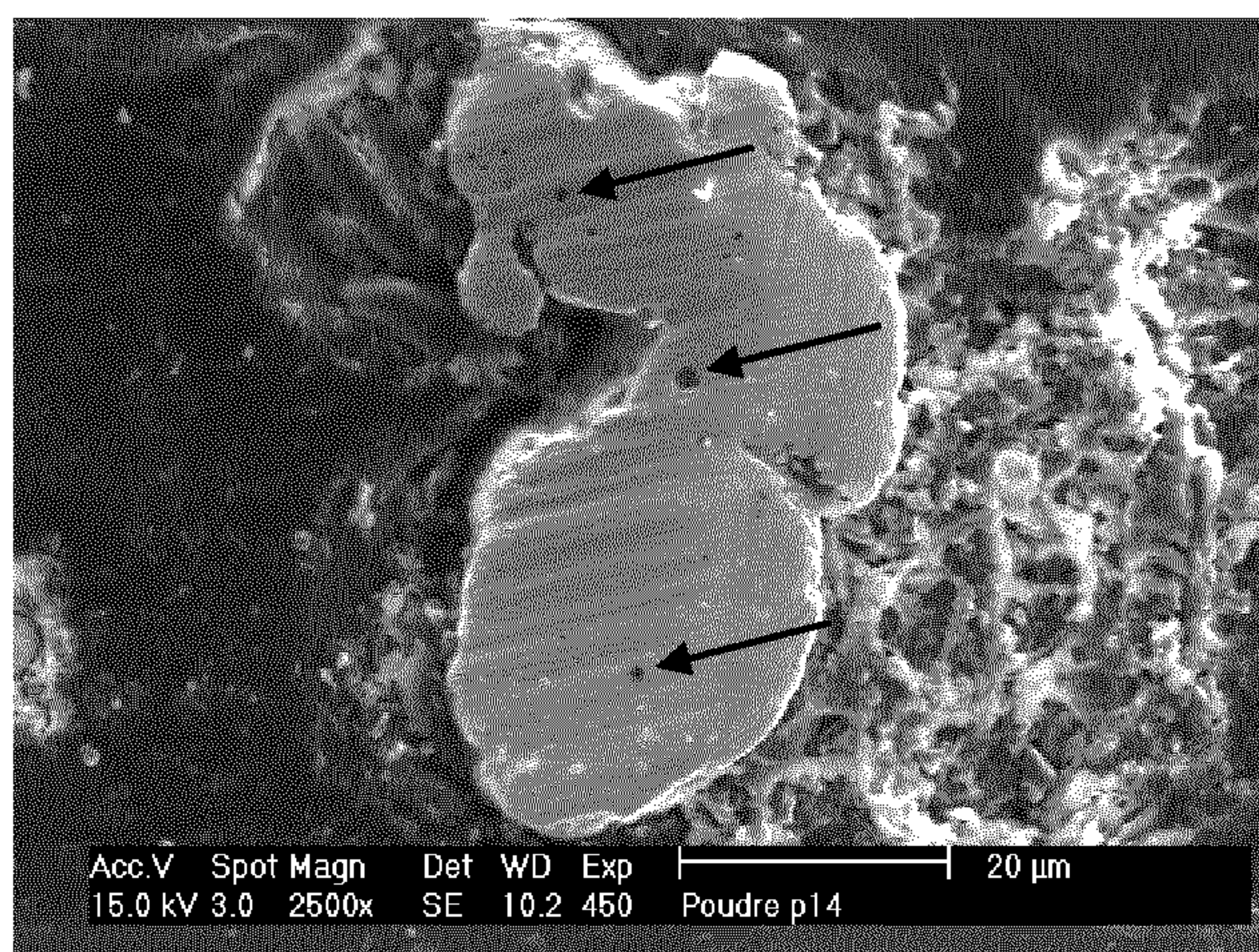


FIG. 3A

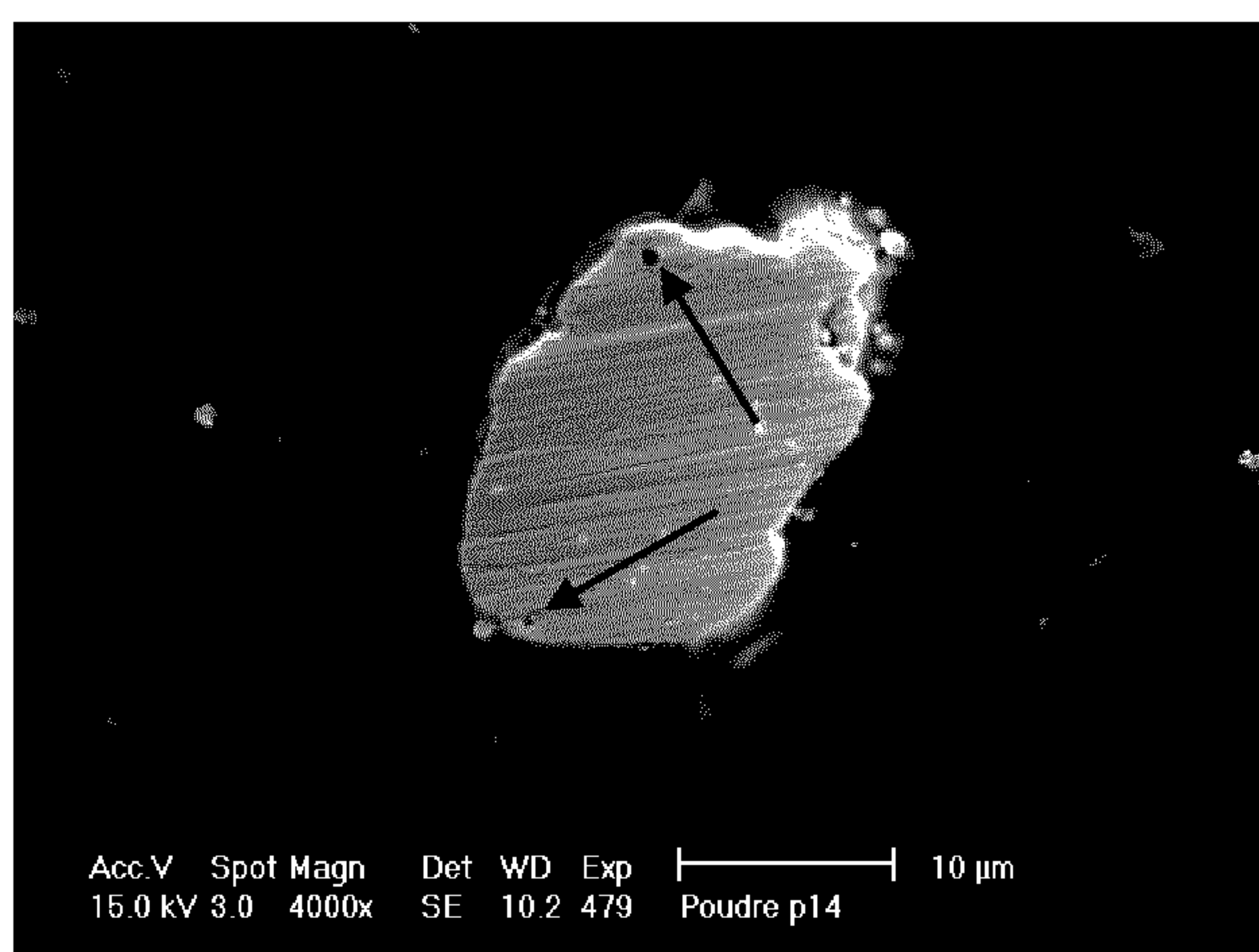


FIG. 3B

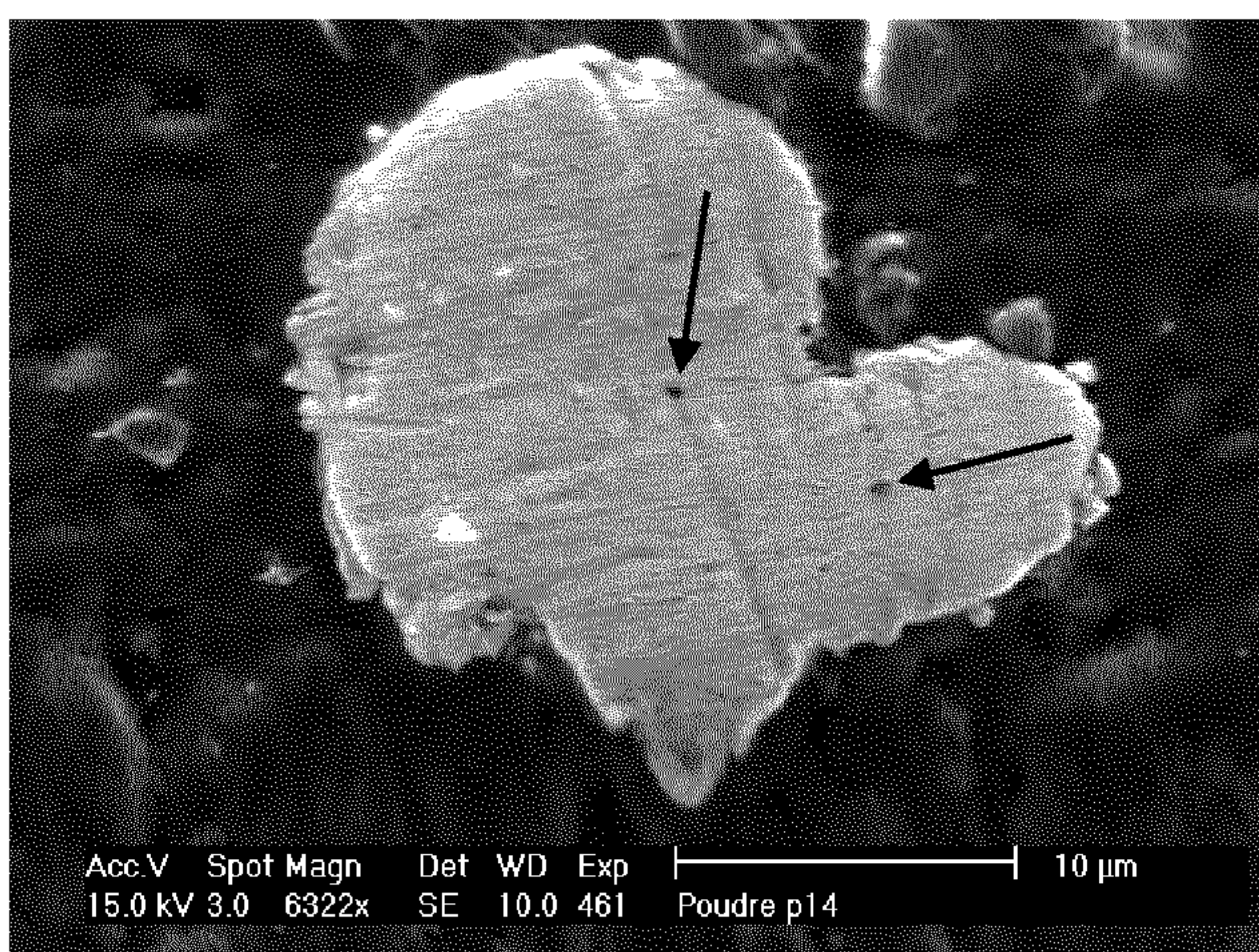


FIG. 3C

3/4

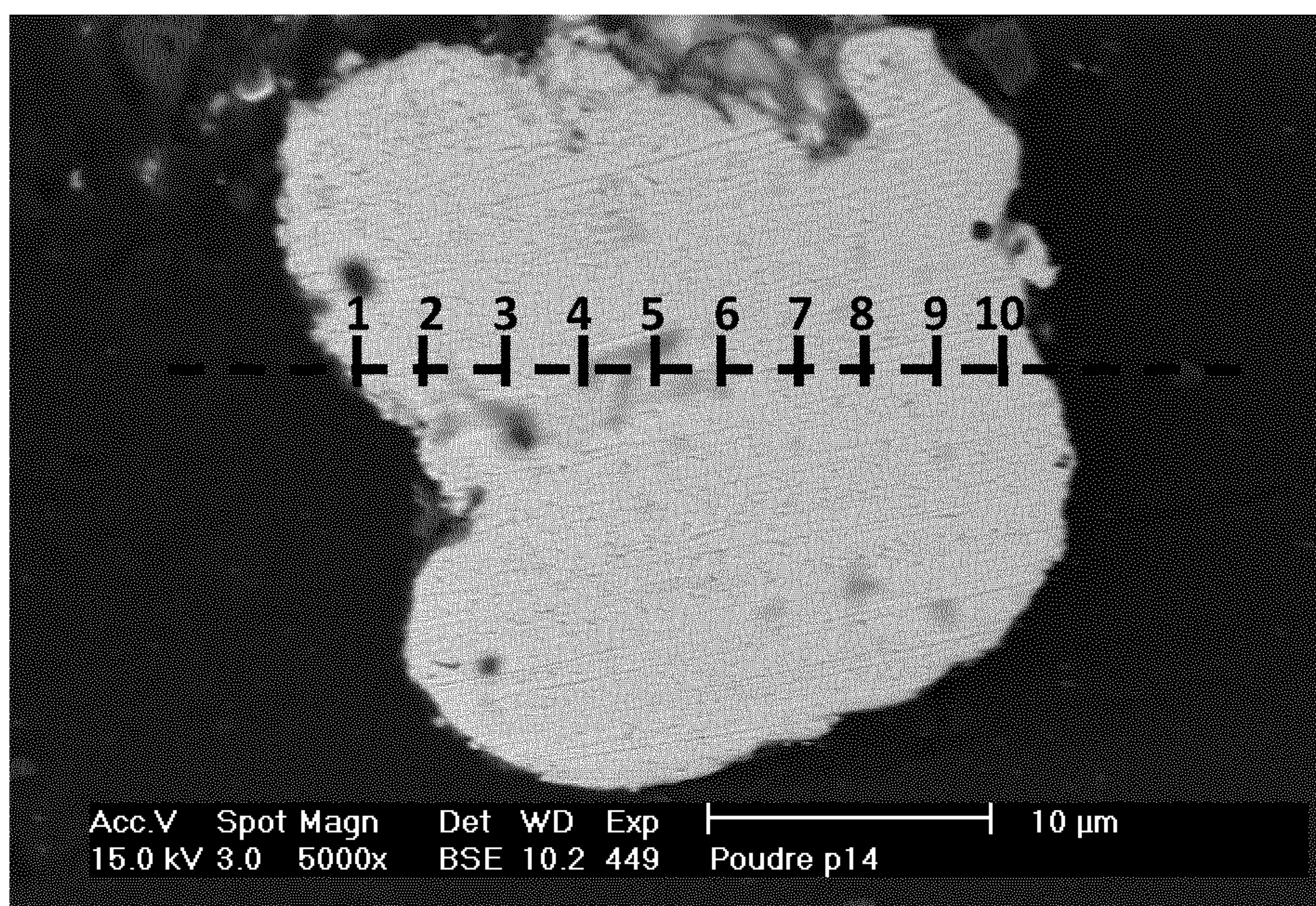


FIG. 4

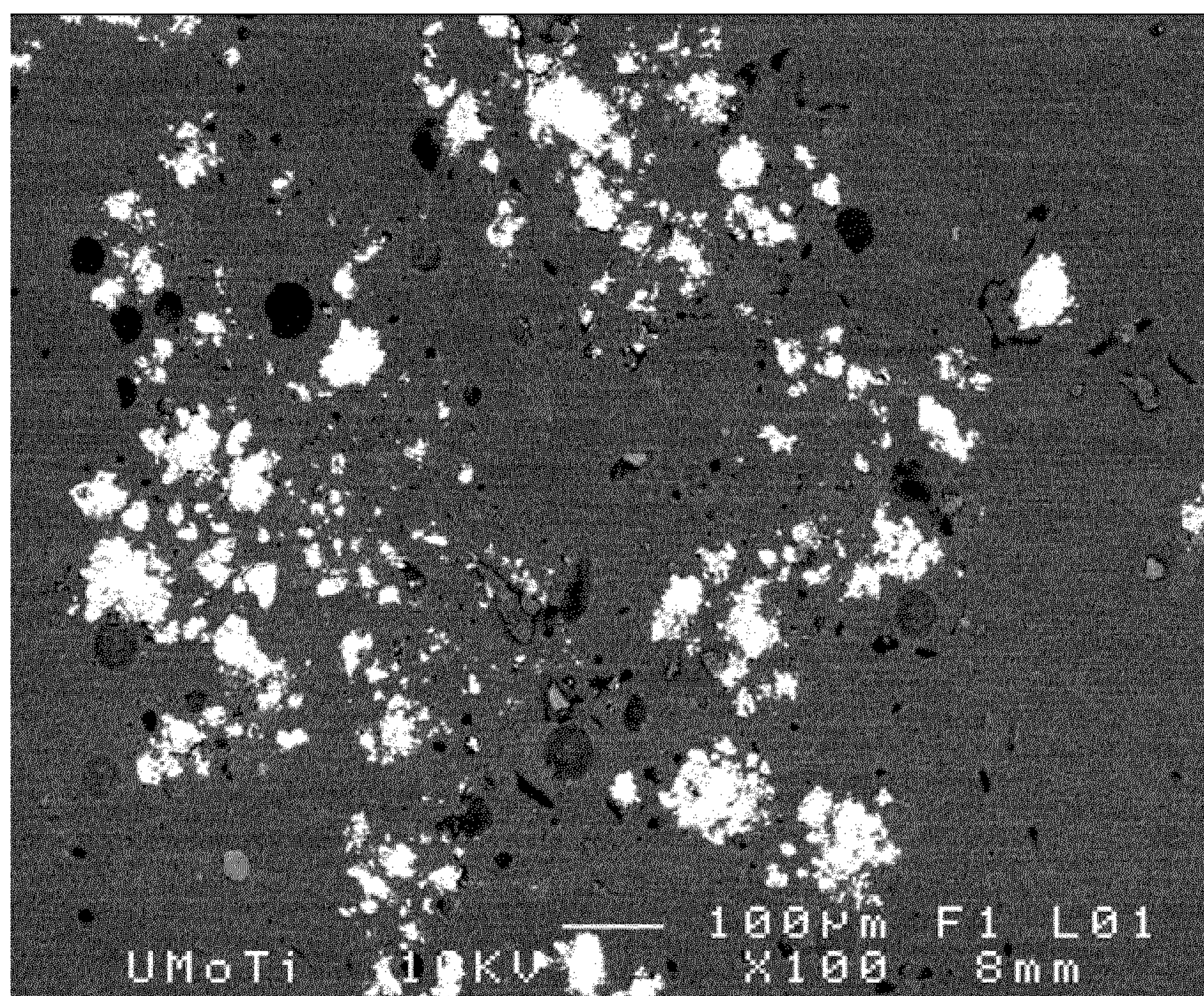


FIG. 5

4/4

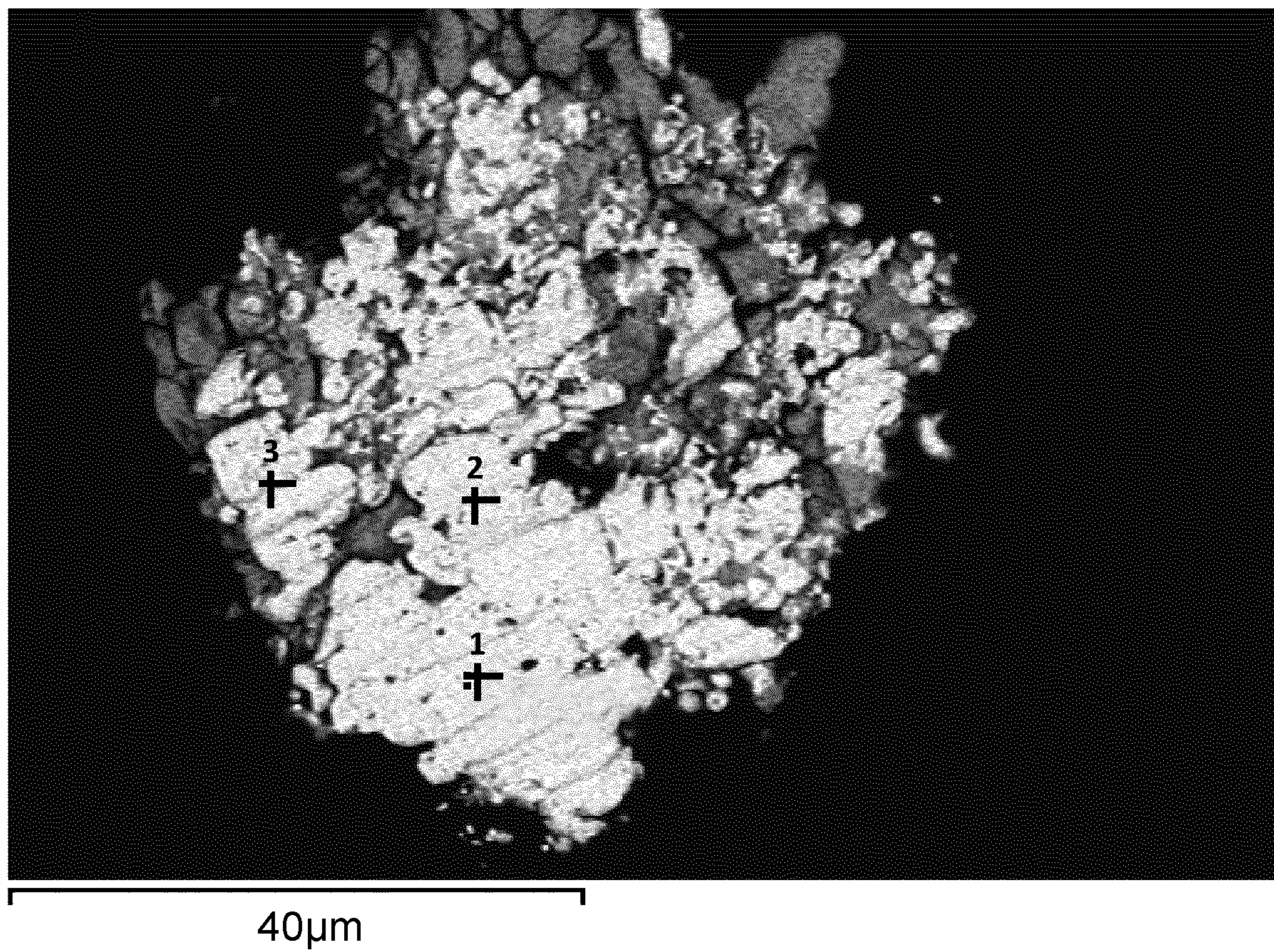


FIG. 6