
**Technologie du combustible nucléaire —
Principe de la mesure de l'aire massique
(surface spécifique) des poudres d'oxyde
d'uranium par la méthode BET**

*Nuclear fuel technology — Guide to the measurement of the specific
surface area of uranium oxide powders by the BET method*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 12800:2003](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f348f69d-bb80-4565-aefc-bd73ba6f7e74/iso-12800-2003)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f348f69d-bb80-4565-aefc-
bd73ba6f7e74/iso-12800-2003](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f348f69d-bb80-4565-aefc-bd73ba6f7e74/iso-12800-2003)



PDF — Exonération de responsabilité

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 12800:2003](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f348f69d-bb80-4565-aefc-bd73ba6f7e74/iso-12800-2003)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f348f69d-bb80-4565-aefc-bd73ba6f7e74/iso-12800-2003>

© ISO 2003

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax. + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos	iv
1 Domaine d'application	1
2 Principe	1
2.1 Description de la méthode	1
2.2 Courbes isothermes d'adsorption	1
2.3 Conditions requises	2
3 Mode opératoire	3
3.1 Préparation de l'échantillon	3
3.2 Méthode de mesure volumétrique^[3,4]	3
3.3 Méthode de mesure gravimétrique^[5]	3
3.4 Méthode standard et méthode dite «à point unique»	3
3.5 Méthode dynamique du gaz vecteur	4
3.6 Variantes	4
4 Expression des résultats	4
4.1 Méthodes de calcul	4
4.2 Reproductibilité	6
5 Rapport d'essai	6
Bibliographie	7

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f348f69d-bb80-4565-aefc-bd73ba6f7e74/iso-12800-2003>
 ITeh STANDARD PREVIEW
 (standards.iteh.ai)

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

L'ISO 12800 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 85, *Énergie nucléaire*, sous-comité SC 5, *Technologie du combustible nucléaire*. (standards.iteh.ai)

ISO 12800:2003
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f348f69d-bb80-4565-aefc-bd73ba6f7e74/iso-12800-2003>

Technologie du combustible nucléaire — Principe de la mesure de l'aire massique (surface spécifique) des poudres d'oxyde d'uranium par la méthode BET

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale est applicable à la détermination de l'aire massique de poudres brutes d'oxyde d'uranium par une mesure volumétrique ou gravimétrique de la quantité d'azote adsorbée sur la poudre. La méthode est applicable à d'autres matières comparables, par exemple aux poudres de U_3O_8 et aux mélanges UO_2 - PuO_2 , ainsi qu'à d'autres corps ayant des aires similaires, par exemple des granules de poudre ou des pastilles vertes, sous condition du respect des conditions définies. Des variantes utilisant d'autres gaz d'adsorption sont proposées.

2 Principe

2.1 Description de la méthode

La méthode est basée sur la détermination de la quantité de gaz d'adsorption nécessaire pour couvrir la surface du solide par une couche monomoléculaire. Cette quantité peut être calculée à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote à la température de l'azote liquide (77,4 K) suivant Brunauer, Emmett et Teller (BET) [1] car l'adsorbat N_2 est adsorbé physiquement sur l'adsorbant. La quantité de N_2 adsorbée à une pression donnée est déterminée par des mesures volumétriques ou gravimétriques. L'échantillon doit être maintenu sous vide et chauffé dans des conditions appropriées afin d'éliminer la contamination superficielle de l'adsorbant avant de procéder aux mesures.

2.2 Courbes isothermes d'adsorption

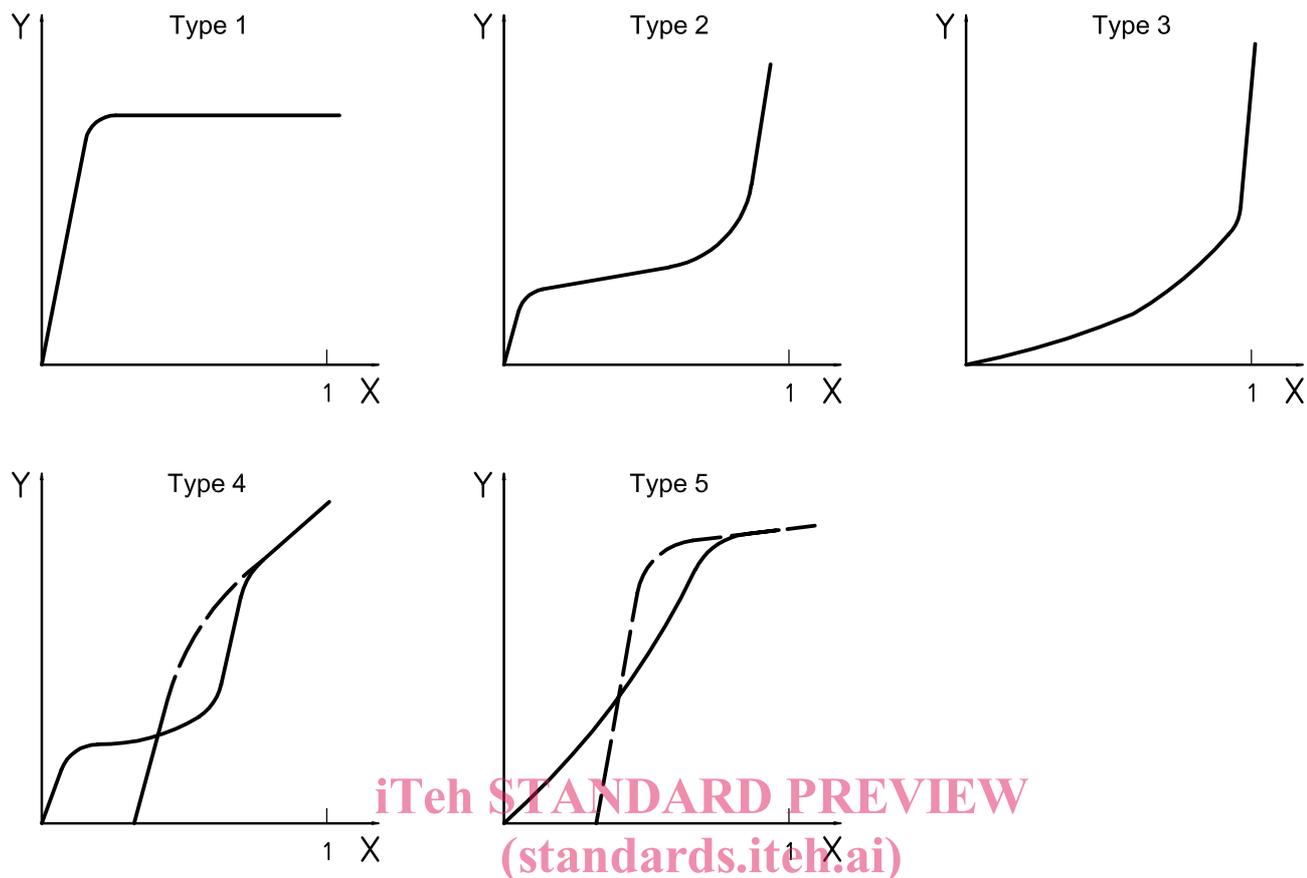
La courbe isotherme d'adsorption traduit le rapport entre la masse m_A d'adsorbat (N_2) adsorbée par gramme d'adsorbant (ex. poudre d' UO_2) à une pression d'équilibre p et à une température constante T :

$$m_A = f(p, T) \quad (1)$$

La pression relative p/p_0 est généralement utilisée de préférence à la pression absolue p , où p_0 est la pression de vapeur saturante, soit $1,013 \cdot 10^5$ Pa pour l'azote à une température de 77,4 K.

La plupart des courbes isothermes d'adsorption peuvent se classer comme appartenant à l'un des cinq types communs (voir Figure 1) d'après Brunauer S., Deming L.S., Deming W.S et Teller E.[2].

Les matériaux purement microporeux (diamètre < 2 nm) présentent une courbe isotherme d'adsorption de type 1. Les courbes isothermes de type 2 ou 4 s'observent plus couramment, pour ceux-ci l'énergie d'adsorption de la première couche E_1 est bien plus élevée que pour les couches supérieures E_n . Les isothermes de type 3 ou 5 s'observent lorsque $E_1 \approx E_n$. La méthode BET ne s'applique qu'aux courbes isothermes de type 2 et de type 4.



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Légende

X Quantité adsorbée
Y Pression relative

ISO 12800:2003
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f348f69d-bb80-4565-aefc-bd73ba6f7e74/iso-12800-2003>

- Type 1 Langmuir
- Type 2 Adsorption suivie de condensation
- Type 3 Condensation
- Type 4 Adsorption duale
- Type 5 Condensation suivie d'adsorption

Figure 1 — Typologie des isothermes d'adsorption

2.3 Conditions requises

La méthode ne s'applique qu'aux matériaux pour lesquels

- a) l'azote n'est pas adsorbé dans la matrice,
- b) l'azote ne réagit pas chimiquement avec l'adsorbant,
- c) tous les pores sont accessibles aux molécules d'azote, ou
- d) une courbe isotherme d'adsorption correspondant au type 2 ou au type 4 est observée.

La théorie BET postule les hypothèses suivantes:

- 1) L'énergie d'adsorption de la première couche est indépendante du taux d'occupation. L'énergie d'adsorption ainsi que les paramètres cinétiques et les conditions d'équilibre de condensation/évaporation pour la deuxième couche et les suivantes sont identiques.
- 2) La probabilité d'adsorption sur un site vide est indépendante de l'occupation des sites voisins.
- 3) Les interactions entre les molécules d'azote adsorbées ainsi que l'hétérogénéité de la surface adsorbante sont négligeables.

3 Mode opératoire

3.1 Préparation de l'échantillon

Toutes les impuretés, et notamment la vapeur d'eau, doivent être éliminées de la surface de l'échantillon avant de procéder à la mesure d'adsorption. Il faut déterminer les conditions (vide d'air, température, durée) compatibles avec le type de poudre à mesurer. On doit éviter les réactions chimiques (décomposition), le frittage, la modification de la structure cristalline et tout autre phénomène surfacique. Un dégazage prolongé est nécessaire dans le cas de poudres très poreuses. Il convient de déterminer la température optimale afin de diminuer le temps de maintien en température. Généralement, l'aire massique mesurée augmente dans un premier temps avec la température, puis diminue à la suite du frittage de la poudre.

Le prétraitement optimal de la poudre d' UO_2 surstoechiométrique est fonction de l'aire massique, de la structure des pores et de la stoechiométrie. Pour atteindre la précision demandée en 4.2 pour des poudres avec une aire massique comprise entre $2 \text{ m}^2/\text{g}$ et $8 \text{ m}^2/\text{g}$, il suffit d'assurer un vide de quelques mPa (10^{-5} à 10^{-4} Torr), puis de porter l'échantillon à une température de $150 \text{ °C} \pm 10 \text{ °C}$ pendant 2,5 heures. Un traitement équivalent, par exemple $1,5 \text{ heure}$ à $180 \text{ °C} \pm 10 \text{ °C}$, peut également être appliqué. Si le rapport O/U est supérieur à 2,10 il convient que la température ne dépasse pas 350 °C afin d'éviter le risque de frittage. La durée de chauffe peut être réduite jusqu'à 20 min si la structure poreuse de la poudre est appropriée. L'emploi du vide peut être remplacé par une purge à l'aide d'un gaz inerte purifié dans les mêmes conditions de température et de durée.

3.2 Méthode de mesure volumétrique^[3,4]

Une masse connue de l'échantillon préalablement traité est introduite dans une ampoule de volume étalonné, remplie d'azote à une température et à une pression définies. Aucune adsorption mesurable ne se produit à la température et à la pression ambiantes. L'ampoule fermée est ensuite refroidie à la température de l'azote liquide. La quantité d'azote adsorbée peut se calculer à partir du volume d'azote contenu dans l'ampoule, de la température et de la chute de pression. Des valeurs volumétriques précises peuvent être mesurées à partir de la différence de pression entre l'ampoule contenant l'échantillon et une ampoule de référence vide.

3.3 Méthode de mesure gravimétrique^[5]

Dans ce cas l'azote est adsorbé à température et pression constantes. La quantité d'azote adsorbée se mesure directement à l'aide d'une microbalance.

3.4 Méthode standard et méthode dite «à point unique»

Une évaluation précise de l'aire massique nécessite une mesure discontinue volumétrique ou gravimétrique d'au moins trois points de la courbe d'adsorption dans le domaine des pressions relatives $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,35$. Les mesures doivent être réalisées à l'équilibre.

Dans le cas où une moindre précision serait acceptable, l'évaluation peut être facilitée par la mise en œuvre de la méthode dite «à point unique», en ne tenant compte que d'un seul point de la courbe d'adsorption dans le domaine de pressions relatives $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,35$.

3.5 Méthode dynamique du gaz vecteur

La méthode BET peut être appliquée également dans un système dynamique à circulation de gaz. La pression relative du gaz d'adsorption (p/p_0) est obtenue par mélange avec un gaz inerte, généralement de l'hélium. L'échantillon refroidi à 77,4 K par l'azote liquide est soumis au flux de ce mélange gazeux. L'azote provenant de ce flux s'adsorbe sur l'échantillon.

Lorsque l'échantillon est ramené à la température ambiante, l'azote adsorbé se désorbe dans le flux gazeux. La quantité désorbée est détectée à l'aide d'un catharomètre couplé à un intégrateur. Le catharomètre est étalonné par injection d'azote pur.

3.6 Variantes

D'autres méthodes utilisent différents gaz d'adsorption à différentes températures (voir Tableau 1). Les aires d'encombrement par molécule adsorbée (ou par atome dans le cas de l'argon, du krypton ou du xénon) sont également mentionnées dans le tableau.

Une autre méthode indirecte est celle du traceur [7, 8] dans laquelle la quantité d'un gaz d'adsorption radioactif est dosée par mesures d'activité.

Tableau 1 — Aires d'encombrement par molécule adsorbée

Gaz	Bain de refroidissement	Température ^a	Pression de vapeur saturante, p_0	Aire ^b d'encombrement par molécule nm ²
		K	Pa	
Azote	Azote liquide	77,4	$1,01 \cdot 10^5$	0,162
Argon	Azote liquide	77,4	$2,58 \cdot 10^4$	0,138
Argon	Oxygène liquide	90,2	$1,33 \cdot 10^5$	0,138
Krypton	Azote liquide	77,4	$2,66 \cdot 10^2$	0,202
Krypton	Oxygène liquide	90,2	$2,27 \cdot 10^2$	0,214
Xénon	Oxygène liquide	90,2	8,00	0,232

^a La température du bain est fonction de la pureté du liquide et de la pression barométrique.

^b Valeurs normalisées.

4 Expression des résultats

4.1 Méthodes de calcul

4.1.1 Détermination multipoints

L'équation dite BET est la suivante:

$$V_A = \frac{V_m \cdot C \cdot p_r}{(1 - p_r)(1 - p_r + C \cdot p_r)} \tag{2}$$

où

V_A est le volume (TPN) de gaz adsorbé à la pression relative;

$p_r = p/p_0$ p_0 étant la pression de vapeur saturante à la température de mesurage;

V_m est le volume (TPN) de gaz nécessaire pour former une monocouche complète;

C est un paramètre cinétique.

L'Équation (2) peut s'écrire:

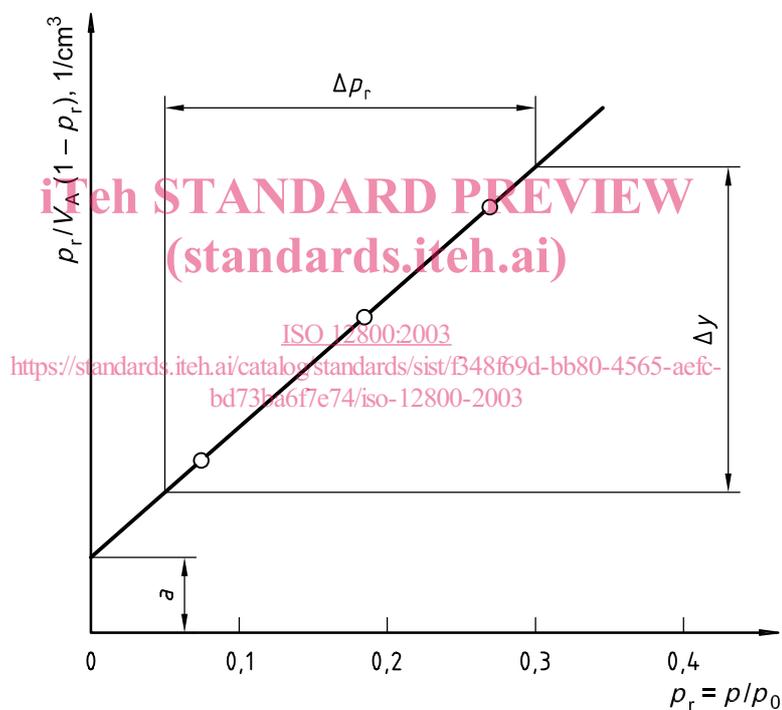
$$\frac{p_r}{V_A(1-p_r)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} p_r \quad (3)$$

L'Équation (3) définit une droite $y = a + bx$, avec

$$a = \frac{1}{V_m C} \text{ et } b = \frac{C-1}{V_m C} \quad (4)$$

La droite dite BET (voir Figure 2) est le tracé de $p_r/V_A(1-p_r)$ en fonction de p_r . D'après l'Équation (4), il s'ensuit que

$$V_m = \frac{1}{a+b} \text{ et } C = \frac{b}{a} + 1 \quad (5)$$



$$y = a + b \cdot p_r$$

$$a = 1 / (V_m C)$$

$$b = \Delta y / \Delta p_r = (C - 1) / (V_m C)$$

NOTE Les symboles sont définis en 4.1.1.

Figure 2 — La droite BET