

# EUR 17.F

COMMUNAUTÉ EUROPÉENNE DE L'ÉNERGIE ATOMIQUE - EURATOM

ÉTUDE  
DU NICKEL COMME BARRIÈRE DE DIFFUSION  
ENTRE L'URANIUM ET L'ALUMINIUM

par

F. BROSSA (Euratom)  
R. THEISEN (Euratom)

J. J. HUET (C. E. N.)  
D. TYTGAT (C. E. N.)

MAI 1962



PROJET ORGEL

Rapport technique particulier issu des contrats  
No 001-60-4-ORGB et No 023-61-7-ORGB  
avec le

CENTRE D'ÉTUDE DE L'ÉNERGIE NUCLÉAIRE (C. E. N.)

## AVERTISSEMENT

Le présent document a été élaboré sous les auspices de la Commission de la Communauté Européenne de l'Energie Atomique (Euratom).

Il est précisé que la Commission d'Euratom, ses co-contractants ou toute personne agissant en leur nom :

- 1° - Ne garantissent pas l'exactitude ou le caractère complet des informations contenues dans ce document, ni que l'utilisation d'une information, d'un équipement, d'une méthode ou d'un procédé quelconque décrits dans le présent document ne portent pas atteinte à des droits privés.
- 2° - N'assument aucune responsabilité pour les dommages qui pourraient résulter de l'utilisation d'informations, d'équipements, de méthodes ou procédés divulgués dans le présent document.

Ce rapport est vendu au prix de 50 francs belges, sur demande adressée à : PRESSES ACADEMIQUES EUROPEENNES - 96, chaussée de Charleroi, Bruxelles 6.

Le paiement se fait par versement :

- à la BANQUE DE LA SOCIETE GENERALE (Agence Ma Campagne) compte N° 964.558,
- à la BELGIAN AMERICAN BANK and TRUST COMPANY - New York - compte N° 121.86,
- à la LLOYDS BANK (Foreign) Ltd. - 10 Moorgate - London E. C. 2,

en mentionnant la référence : " EUR 17.f, Etude du nickel comme barrière de diffusion entre l'uranium et l'aluminium".

EUR 17. f

ETUDE DU NICKEL COMME BARRIERE DE DIFFUSION ENTRE L'URANIUM ET L'ALUMINIUM - par F. Brossa et R. Theisen (Euratom) et J. J. Huet et D. Tytgat (CEN)  
Centre d'Etude de l'Energie Nucléaire (CEN)  
Communauté Européenne de l'Energie Atomique - Euratom

Rapport technique particulier issu des contrats No. 001/60/4/ORGB et No. 023/61/7/ORGB  
Moi, Mai 1962 - pages 34 + fig. 16

L'application technologique de la diffusion ternaire U-Ni-Al a été étudiée pour des éléments nucléaires à base d'uranium métallique, recouverte d'un film de nickel (comme barrière antidiffusante et comme liaison métallique) et gainés d'aluminium.

Les procédés connus de traitements de surface de l'aluminium et de l'uranium et le dépôt du nickel ont été perfectionnés. Le comportement du nickel pendant les réactions à l'état solide avec l'uranium et l'aluminium à différentes températures et sous diverses pressions a été étudié. La détermination de la composition des différentes zones de diffusion et l'établissement des lois de diffusion permettent de calculer l'épaisseur de la barrière antidiffusante pour les conditions de fonctionnement imposés (température, pression et durée de vie d'un élément nucléaire).

EUR 17. f

STUDY OF NICKEL AS A DIFFUSION BARRIER BETWEEN URANIUM AND ALUMINIUM -  
by F. Brossa and R. Theisen (Euratom) and J. J. Huet and D. Tytgat (CEN)  
Centre d'Etude de l'Energie Nucléaire (CEN)  
European Atomic Energy Community - Euratom

Report on contract No. 001/60/4/ORGB and No. 023/61/7/ORGB  
Moi, May 1962 - pages 34 + fig. 16

The technological application of U-Ni-Al ternary diffusion has been studied for uranium-metal-base nuclear elements covered with a film of nickel (as an anti-diffusion barrier and as a metallic bond) and cladged with aluminium.

The known surface treatments for aluminium and uranium and the deposition of nickel have been improved. The behaviour of nickel during the solid-state reactions with uranium and aluminium at different temperatures and under various pressures have been studied. By determining the composition of the various diffusion zones and establishing the diffusion laws, it is possible to calculate the thickness of the anti-diffusion barrier for the prescribed operating conditions (temperature, pressure and lifetime of a nuclear element).

EUR 17. f

STUDY OF NICKEL AS A DIFFUSION BARRIER BETWEEN URANIUM AND ALUMINIUM -  
by F. Brossa and R. Theisen (Euratom) and J. J. Huet and D. Tytgat (CEN)  
Centre d'Etude de l'Energie Nucléaire (CEN)  
European Atomic Energy Community - Euratom

Report on contract No. 001/60/4/ORGB and No. 023/61/7/ORGB  
Moi, May 1962 - pages 34 + fig. 16

The technological application of U-Ni-Al ternary diffusion has been studied for uranium-metal-base nuclear elements covered with a film of nickel (as an anti-diffusion barrier and as a metallic bond) and cladged with aluminium.

The known surface treatments for aluminium and uranium and the deposition of nickel have been improved. The behaviour of nickel during the solid-state reactions with uranium and aluminium at different temperatures and under various pressures have been studied. By determining the composition of the various diffusion zones and establishing the diffusion laws, it is possible to calculate the thickness of the anti-diffusion barrier for the prescribed operating conditions (temperature, pressure and lifetime of a nuclear element).



# EUR 17.F

COMMUNAUTÉ EUROPÉENNE DE L'ÉNERGIE ATOMIQUE - EURATOM

## ÉTUDE DU NICKEL COMME BARRIÈRE DE DIFFUSION ENTRE L'URANIUM ET L'ALUMINIUM

par

F. BROSSA (Euratom)

J. J. HUET (C. E. N.)

R. THEISEN (Euratom)

D. TYTGAT (C. E. N.)

MAI 1962



PROJET ORGEL

Rapport technique particulier issu des contrats

No 001-60-4-ORGB et No 023-61-7-ORGB

avec le

CENTRE D'ÉTUDE DE L'ÉNERGIE NUCLÉAIRE (C. E. N.)



## TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION.	5
CHAPITRE 1 : Traitement de surface de l'uranium et de l'aluminium. ( <i>F. Brossa</i> )	9
CHAPITRE 2 : Dépôt de nickel sur l'uranium et traitement thermique des dépôts. ( <i>F. Brossa</i> )	11
CHAPITRE 3 : Gainage d'éléments prototypes U-Ni et U-Ni. ( <i>J.-J. Huet</i> )	17
CHAPITRE 4 : Etude de la diffusion des couples Al-Ni et U-Ni. ( <i>J.-J. Huet</i> )	18
CHAPITRE 5 : Etude de la diffusion dans les éléments U-Ni-Al.	25
5.1. Lois de la diffusion. ( <i>J.-J. Huet</i> )	25
5.2. Etudes micro-analytiques des couches de diffusion. ( <i>R. Theisen</i> )	29
CONCLUSIONS GENERALES.	32

\* \* \*

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I	- Bains sans chlorures.	12
Tableau II	- Bains avec chlorures.	12-13
Tableau III	- Epaisseur des couches de la diffusion Al-Ni.	21
Tableau IV	- Energie d'activation de la diffusion Al-Ni en fonction de la température d'essai.	22
Tableau V	- Comparaison des épaisseurs obtenues après laminage et après décapage et assemblage.	24
Tableau VI	- Epaisseur des couches de la diffusion U-Ni-Al.	27

## LISTE DES FIGURES

Fig. 1	- Appareil pour le décapage et le revêtement électrolytique des métaux.
Fig. 2	- Appareil pour le décapage et le revêtement électrolytique des métaux.
Fig. 3	- Décapage de l'aluminium dans le bain n° 1. Diffusion à 500°C pendant 1 heure.
Fig. 4	- Décapage de l'aluminium dans le bain n° 2. Diffusion à 500°C pendant 1 heure.
Fig. 5	- Décapage de l'aluminium dans le bain n° 5. Diffusion à 500°C pendant 1 heure.
Fig. 6	- Schéma du montage employé pour le nickelage électrochimique.
Fig. 7	- Evaporateur.
Fig. 8	- Gainage U-Ni-Al - prédiffusion 1 h 575°C - gainage : 1 h 525°C - 700 kg/cm <sup>2</sup> - Barreau n° 56.
Fig. 9	- Schéma de la capsule de titane.
Fig. 10	- Couple uranium-nickel après 1 heure à 600°C.
Fig. 11	- Couple aluminium-nickel 10 <sup>6</sup> s à 400°C.
Fig. 12	- Couple aluminium-nickel 10 <sup>6</sup> s à 460°C.
Fig. 13	- Couple Al-Ni 10 <sup>6</sup> s 430°C.
Fig. 14	- Diffusion Al-Ni.
Fig. 15	- Diffusion Al-Ni.
Fig. 16	- Diffusion Al-Ni.
Fig. 17	- Schéma de la variation de la diffusion le long d'un morceau de barreau Al-Ni coupé avant recuit.
Fig. 18	- Diffusion Al-Ni-U-12 μ Ni. 3.10 <sup>6</sup> s à 400°C
Fig. 19	- Echantillon UNA 08, détail de la couche de diffusion près de l'aluminium.
Fig. 20	- Echantillon UNA 11 - nickel 8 μ - 3.10 <sup>4</sup> s à 520°C.
Fig. 21	- Même échantillon - Plage différente.
Fig. 22	- Epaisseur des couches de diffusion triple pour une couche de nickel de 20 μ.
Fig. 23	- Variation de k en fonction de l'inverse de la température.
Fig. 24	- UNA 08 (x 1), 10 <sup>6</sup> s à 520°C. Courbure de l'élément due à un dépôt de nickel non uniforme.
Fig. 25	- UNA 56 (5 x), 10 <sup>6</sup> s à 400°C. Soufflure provoquée par une mauvaise liaison lors du gainage.
Fig. 26	- U-Ni-Al traitement : 10 <sup>5</sup> s à 520°C - (25 μ Ni).
Fig. 27	- U-Ni-Al traitement : 3.10 <sup>4</sup> s à 520°C - (15,5 μ Ni).
Fig. 28	- U-Ni-Al traitement : 3.10 <sup>5</sup> s à 520°C - (28 μ Ni).

# ETUDE DU NICKEL COMME BARRIERE DE DIFFUSION ENTRE L'URANIUM ET L'ALUMINIUM

## RESUME.

L'application technologique de la diffusion ternaire U-Ni-Al a été étudiée pour des éléments nucléaires à base d'uranium métallique, recouverts d'un film de nickel (comme barrière antidiffusante et comme liaison métallique) et gainés d'aluminium.

Les procédés connus de traitements de surface de l'aluminium et de l'uranium et le dépôt du nickel ont été perfectionnés. Le comportement du nickel pendant les réactions à l'état solide avec l'uranium et l'aluminium à différentes températures et sous diverses pressions a été étudié. La détermination de la composition des différentes zones de diffusion et l'établissement des lois de diffusion permettent de calculer l'épaisseur de la barrière antidiffusante pour les conditions de fonctionnement imposées (température, pression et durée de vie d'un élément nucléaire).

## SUMMARY.

The technological application of U-Ni-Al ternary diffusion has been studied for uranium-metal base nuclear elements covered with a film of nickel (as an anti-diffusion barrier and as a metallic bond) and clad with aluminium.

The known surface treatments for aluminium and uranium and the deposition of nickel have been improved. The behaviour of nickel during the solid-state reactions with uranium and aluminium at different temperatures and under various pressures have been studied. By determining the composition of the various diffusion zones and establishing the diffusion laws, it is possible to calculate the thickness of the anti-diffusion barrier for the prescribed operating conditions (temperature, pressure and lifetime of a nuclear element).

## INTRODUCTION

*(D. Tytgat)*

### 1. OBJECTIF EURATOM.

Pour le fonctionnement du réacteur ORGEL, refroidi par les liquides organiques et modéré à l'eau lourde, EURATOM envisage deux types d'élément combustible :

- a) combustible à base d'uranium naturel légèrement allié avec gainage à base d'aluminium ;
- b) combustible à base de carbure d'uranium ou de cermet UC-U avec gainage à l'aluminium fritté.

L'étude confiée par EURATOM au département Métallurgie du C.E.N. se rapporte uniquement au cas du combustible métallique avec gainage aluminium. Les éléments dans le réacteur devront fonctionner avec une température de gaine de l'ordre de 450°C, ce qui implique la nécessité de prévoir entre l'uranium et l'aluminium

une barrière limitant la diffusion des métaux à une valeur acceptable pour le fonctionnement de l'élément pendant une année au moins .

Pour obtenir les meilleures caractéristiques de transfert de chaleur, il a été décidé d'étudier les barrières métalliques plutôt que les barrières céramiques, ces barrières ayant ainsi également un rôle de liaison métallique . La formation des composés intermétalliques lors de la diffusion conduit à une certaine fragilité de la liaison ; mais il faut espérer que, par une mise en opération lente des éléments dans le réacteur, le décollement pourra être évité dans une certaine mesure .

## 2. PROGRAMME C.E.N.

2.1. Plusieurs métaux ont été envisagés comme intermédiaires entre l'uranium et l'aluminium . Citons : le nickel, le molybdène, le zinc, le fer, le cuivre, le niobium, le vanadium .

Des travaux sont encore en cours . Aussi, le rapport ne fera état que des résultats obtenus pour le nickel qui a été étudié le plus en détail, le C.E.N. ayant déjà acquis par des études antérieures une certaine expérience dans le domaine [1] .

Mais les travaux du C.E.N. n'avaient porté que sur la fabrication d'éléments destinés au réacteur BRI dans lequel la température de surface des éléments ne dépasse pas actuellement 150°C, la liaison U-Al étant assurée par l'alliage Al-13w/o Si .

L'étude du C.E.N. a eu pour objectif de confirmer (ou d'infirmer) les données publiées à l'époque (avril 1960) aux Etats-Unis, au Canada et en France, de déterminer les caractéristiques de diffusion U-Ni et Ni-Al à des températures allant au moins jusqu'à 450°C, et surtout d'étudier les réactions de diffusion ternaire U-Ni-Al pour lesquelles aucune donnée n'existait alors .

2.2. Le but de la présente recherche peut être défini ainsi : étudier le comportement du métal nickel pendant les réactions à l'état solide avec l'uranium et l'aluminium à différentes températures et sous diverses pressions ; établir la composition des différentes zones de diffusion et calculer les lois de diffusion .

### CHAPITRE 1.

#### Traitement de surface de l'uranium et de l'aluminium.

Il est important de décaper les métaux d'une manière telle que la formation d'un oxyde à leur surface soit ralentie au maximum et que l'état des surfaces en contact permette aux réactions de diffusion de se produire . En d'autres termes,

Il faut être sûr que l'absence de diffusion constatée dans certains cas puisse être attribuée avec certitude aux propriétés des métaux et non à l'existence d'une couche d'oxyde arrêtant les réactions.

Cette étude a conduit à construire un appareillage de décapage spécial (servant en même temps au dépôt galvanique) pour lequel un brevet a été déposé [2] [3].

## CHAPITRE 2.

### Déposition du nickel sur l'uranium et traitement thermique des dépôts.

#### a) DEPOSITION GALVANIQUE.

La couche de nickel de l'ordre de 20 microns déposée sur l'uranium doit être exempte de bore pour éviter toute capture neutronique parasite. Aussi, puisque les bains de nickelage industriels emploient généralement l'acide borique comme tampon, une composition spéciale de bain a été mise au point. Cette composition a été couverte par un brevet [4] [5].

#### b) DEPOSITION CHIMIQUE.

La déposition du nickel par voie chimique offre l'avantage de pouvoir couvrir de façon uniforme n'importe quelle pièce. Diverses modifications ont été apportées aux bains industriels mais n'ont pas permis de former une couche adhérente à l'uranium.

#### c) DEPOSITION PAR METALLISATION SOUS VIDE

En parallèle avec l'étude du dépôt par voie humide du nickel sur l'uranium, la métallisation sous vide a été étudiée comme méthode de rechange. Certaines difficultés avec les creusets réfractaires nous ont conduit à concevoir un évaporateur à grande surface permettant l'évaporation du nickel sans atteindre sa fusion.

## CHAPITRE 3.

### Gainage d'éléments prototypes U-Ni-Al.

L'étude du gainage a été réalisée dans le but de déterminer les conditions technologiques de fabrication d'un élément combustible à l'aide de petits barreaux ayant servi à l'étude de la diffusion triple U-Ni-Al. La forme cylindrique permet d'obtenir des surfaces de contact importantes et un découpage plus aisé des échantillons, un serrage mécanique lors de la découpe étant toujours indispensable pour éviter de briser les couches intermétalliques formées par diffusion.

La soudure par bombardement électronique et le gainage pneumatique à chaud ont été employés [!].

#### CHAPITRE 4.

##### Etude de la diffusion des couples Al-Ni et U-Ni.

La diffusion a été mesurée sur des échantillons formés par des plaques de deux métaux serrées à l'aide d'une vis de titane. Le couple U-Ni n'a été que peu étudié, car aux températures considérées, la diffusion est très faible.

Les mesures faites sur le couple Al-Ni ont permis de trouver la loi de croissance des couches dans les conditions expérimentales de la présente étude.

#### CHAPITRE 5.

##### Etude de la diffusion dans un élément U-Ni-Al.

###### a) LOIS DE LA DIFFUSION.

Les mesures de la vitesse de diffusion ont été faites sur de petits barreaux prototypes fabriqués suivant les méthodes décrites aux chapitres précédents. Ces mesures ont permis de dégager une loi de croissance des couches en fonction du temps, de la température et de l'épaisseur de nickel déposé.

###### b) ETUDE MICRO-ANALYTIQUE DES COUCHES DE DIFFUSION.

Des coupes dans les barreaux prototypes ayant subi le traitement de diffusion ont permis d'identifier les phases présentes à l'aide d'un micro-analyseur à sonde électronique. Il a été constaté que l'aluminium diffuse seul dans l'uranium en traversant des couches contenant le nickel.

## CHAPITRE 1

### TRAITEMENT DE SURFACE DE L'URANIUM ET DE L'ALUMINIUM

(F. Brossa)

#### 1.1. Traitement de l'uranium.

Le décapage exécuté avant de soumettre l'uranium à un revêtement par galvanisation ou par métallisation sous vide est très important à cause de la rapidité avec laquelle l'uranium s'oxyde. La présence d'une couche d'oxyde empêche une bonne adhérence du dépôt, rend difficile la diffusion nickel-uranium et, pendant le traitement thermique, provoque le décollement du nickel.

La littérature donne une longue liste de bains de décapage de l'uranium [6], [7], [8], [9], mais le plus conseillé est celui trouvé par Lietzake [10] par la méthode de décapage chimique de l'uranium dans du  $\text{HNO}_3$  6N, puis dans du  $\text{HCl}$  12N; l'oxyde formé est dissous dans une solution de  $\text{HNO}_3$  6N.

Cette méthode présente quelques inconvénients :

- 1) La réaction de l' $\text{HCl}$  sur l'uranium démarre lentement, puis devient violente; l'attaque est souvent irrégulière et des piqûres de corrosion se forment sur la surface. Si l'uranium est poreux, l' $\text{HCl}$  est absorbé et la réaction se poursuit encore après un rinçage poussé;
- 2) La dissolution de l'oxyde dans l' $\text{HNO}_3$  est souvent très lente et irrégulière, ce qui ne permet pas d'obtenir des résultats reproductibles;
- 3) La perte d'uranium est assez importante : dissolution de 35 à 40  $\mu$  [6];
- 4) L'attaque conduit à un fort dégagement de  $\text{H}_2$  qui peut partiellement être absorbé à la surface de l'uranium et la rendre fragile.

De nombreux bains de décapage ont été étudiés au laboratoire pour traitement chimique et électrolytique, des résultats très satisfaisants peuvent être obtenus à condition d'employer un procédé de décapage électrolytique.

Avec une solution aqueuse d' $\text{HNO}_3$  à 10%, sous tension de 6 V, en courant continu, et avec l'uranium comme anode, il est possible d'enlever, par une attaque de 10 minutes, une couche de métal ayant une épaisseur uniforme d'environ 15  $\mu$  et d'obtenir une surface uniformément corrodée qui montre clairement la structure cristalline du métal. Le phénomène de passivation de la surface du métal n'est pas important et ne gêne pas la déposition du nickel qui adhère à l'uranium; cette constatation diffère des données de la littérature, où l'utilisation des bains de décapage électrolytique est déconseillée [11]. La surface de l'uranium ainsi décapée présente une grande affinité pour l'oxygène, et une couche d'oxyde se forme rapidement, tant à l'air qu'en milieu aqueux. Pour cette raison, un appareil a été

construit . Par une simple manoeuvre, il permet de déplacer rapidement la barre d'uranium du bain de décapage au rinçage et au bain de nickelage (fig. 1 et 2) [2] [3].

## 1.2. Traitement de l'aluminium.

Un polissage mécanique sur papier n°600 ou sur alumine provoque toujours une oxydation assez forte sur l'aluminium . Un décapage chimique ou électrolytique est donc nécessaire ; 6 bains différents ont été étudiés .

Bain n° 1 : chimique : 2 min dans NaOH 5% dans l'eau à 70°C, rinçage à l'eau, 2 min dans HNO<sub>3</sub> à 50% dans l'eau à froid, rinçage à l'eau [12].

Bain n° 2 : chimique : 2 min dans un mélange de 70% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 25% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 5% HNO<sub>3</sub> concentré à 85°C, rinçage à l'eau [13].

Bain n° 3 : électrolytique : 30 s dans 10% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> concentré sous 25 V .

Bain n° 4 : électrolytique : 30 s dans 20 cc HClO<sub>4</sub> (70%) + 100 cc C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH sous 40 V [13].

Bain n° 5 : électrolytique : 30 s dans 5 cc HClO<sub>4</sub> (70%) + 100 cc CH<sub>3</sub>COOH (glacial) sous 40 V [13].

Bain n° 6 : électrolytique : 30 s dans 170 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (conc.) + 35 g CrO<sub>3</sub> + 100 cc H<sub>2</sub>O sous 10 V .

Le nickel a été décapé dans le bain n° 5 qui donne un poli excellent.

Les couples ont été portés sous vide pendant 1 heure à 500°C, et la régularité de la diffusion a été examinée (fig. 3, 4 et 5) . Les deux bains (n° 2 et n° 3) contenant de l'acide phosphorique ont donné lieu à une très mauvaise diffusion . Le bain n° 1 à la soude donne une diffusion régulière mais il semble y avoir de très nombreuses inclusions à la surface de l'aluminium . Les bains à l'acide perchlorique donnent une diffusion assez régulière à part encore quelques rares endroits où elle n'est pas parfaite . Au point de vue technique, une légère préférence est donnée au bain n° 4, mais, comme il risque de donner lieu à une vive combustion, du point de vue de la production tout au moins, le bain n° 5 est à conseiller . Toutefois pour les études de diffusion, où seulement de petites quantités de solution sont employées, le bain n° 4 a toujours été utilisé .

## CHAPITRE 2

### DEPOSITION DU NICKEL SUR L'URANIUM ET TRAITEMENT THERMIQUE DES DEPOTS

(F. Brossa)

#### 2.1. Déposition galvanique.

Des pastilles d'uranium de 24 mm de diamètre et 7 mm d'épaisseur ont été employées. Une rotation de l'échantillon est assurée. Le montage est repris à la figure 6.

De plus, une série de barres de 100 mm de longueur et 25 mm de diamètre ont été nickelées. Ces barres roulent sur un guide en acier inoxydable en forme de V, qui constitue un des pôles et permet par sa forme de changer la zone de contact.

Un autre système de nickelage, dit "système à tonneau", a été également conçu : la barre à nickeler est mise sur un guide en acier inoxydable circulaire. En donnant un mouvement de balançoire au système, la barre d'U roule sur les guides, ce qui produit une agitation du bain et change la position de contact avec les guides, tout en maintenant fixe la distance anode-cathode.

Le même appareil permet aussi le décapage électrolytique de l'uranium. Il suffit de tourner l'appareil de 180° autour de l'axe de rotation et de le disposer dans le bain de décapage.

Ci-dessous sont exposés les résultats obtenus au cours des expériences conduites sur quelques bains de nickelage couramment employés dans la pratique industrielle, et sur d'autres spécifiquement étudiés pour obtenir un dépôt de nickel sur l'U.

Les bains employés peuvent être rangés en deux catégories :

- a) sans chlorures ;
- b) avec chlorures .

Cette distinction est faite en observant la facilité avec laquelle l'uranium est corrodé par les chlorures qui provoquent la formation d'un hydroxyde d'uranium brun-noir. Ce composant est visible seulement aux premiers instants du nickelage, mais sa présence en dessous du nickel donne certainement un décollage du dépôt. Quand on travaille en présence de chlorure, il n'est pas conseillé de faire une inversion de courant dans le bain de nickelage, même si cette opération semble améliorer l'adhérence des dépôts obtenus avec des bains sans chlorure.

Les tableaux I et II résument les essais faits avec les différents bains et les conditions expérimentales.

TABLEAU I - Bains sans chlorures.

Composition du bain	pH	Temp.	A/dm <sup>2</sup>	Résultats
Sulfate de nickel 150 g Sulfate de magnésium 50 g Acide phosphorique 10 g	5.2/5.7	20°C	0.8-1	Négatif. Le dépôt s'écaille. Dégazage à la cathode, pouvoir de pénétration très bas, anode pas corrodée.
Sulfate de nickel 50 g Acétate de nickel 10 g Tartrate d'ammonium 18 g Tanin 1 g Pyrogallol 1 g	6-6.2	20°C	0.5-1	Négatif. Dépôt fragile. Dégazage à la cathode. Conductibilité faible. Anode pas corrodée.
Sulfate double de Ni et d'ammonium 70 g/l Sulfate de sodium 160 g/l Acétate de sodium 30 g/l	6-6.5	20°C	0.5-0.8	Négatif. Dépôt écaillé, dégazage à la cathode. Anode pas corrodée.
Sulfamate de nickel 250 g/l Acide benzoïque 7 g/l	4.5-5	20-40°C	1.5-5	Pas satisfaisant. A température ambiante les dépôts sont mats et pas bien adhérents. A 40°C on obtient oxydation de l'uranium au début du nickelage et l'échantillon devient noir. Anode pas corrodée.
Sulfamate de nickel 200 g/l Acide citrique 40 g/l Hydroxyde de sodium 4 g/l (filtrer la solution)	5-5.4	20°C	1-2.5	Bons. Le dépôt est lisse et velouté. On n'a pas de dégazage à la cathode. Anode pas corrodée. Le bain devient acide après quelques essais.

TABLEAU II - Bains avec chlorures.

Composition du bain	pH	Temp	A/dm <sup>2</sup>	Résultats
Sulfate de nickel 70 g/l Chlorure d'ammonium 5,5 g/l	5.6-6	25°C	0.5-1	Bon dépôt. Conductibilité faible. En augmentant l'intensité du courant le dépôt va brûler. Tendance à craquer.
Sulfate de nickel 70 g/l Chlorure d'ammonium 5,5 g/l Sulfate de magnésium 15 g/l	5.5-5.8	25°C	0.8-1.2	Négatif. Le dépôt devient noir après quelques instants. Dégazage à la cathode.
Sulfate de nickel 70 g/l Chlorure d'ammonium 5,5 g/l Sulfate d'ammonium 15 g/l	5.5-6	25°C	0.8-1.2	Négatif. Le dépôt est bon au début, ensuite le bain devient acide et le nickel brûle.
Sulfate de nickel 70 g/l Chlorure d'ammonium 5,5 g/l Sulfate de magnésium 10 g/l Acétate de sodium 15 g/l	5-5.4	25°C	1	Négatif. Le nickel est brillant ; mais quand l'épaisseur dépasse les 15 microns, il s'écaille.
Sulfate de nickel 70 g/l Chlorure d'ammonium 5,5 g/l Sulfate d'ammonium 10 g/l Acétate d'ammonium 10 g/l	4.8	25°C	1-1.2	Dépôt très bon au début ; le bain devient trouble après quelques essais et on obtient un précipité.
Sulfate de nickel 70 g/l Chlorure d'ammonium 5,5 g/l Tartrate d'ammonium 5 g/l	5.5	20°C	0.8-1	Négatif. Le dépôt au commencement est bon mais il s'écaille quand l'épaisseur du nickel augmente. Le bain devient trouble et alcalin.
Sulfate de nickel 70 g/l Chlorure d'ammonium 5,5 g/l Sulfate de sodium 5 g/l	5.5	20°C	0.8-1	Négatif. Le bain devient acide.
Sulfate de nickel 150 g/l Chlorure d'ammonium 5,5 g/l Tartrate d'ammonium 10 g/l	5.2-5.5	20°C	0.8-1	Dépôt brillant mais qui s'écaille sur les coins. Sur les faces planes, l'adhérence est bonne.
Sulfate de nickel 70 g/l Chlorure d'ammonium 7,5 g/l Sulfate de sodium 5 g/l Tartrate d'ammonium 4 g/l	5.5-6	20°C	0.8-1.2	Dépôt brillant. Bon. Le pH du bain reste constant. Le nickel est fragile mais il ne s'écaille pas pour des épaisseurs 12-15 microns.

Sulfamate de nickel 200 g/l Citrate de sodium 40 g/l Chlorure d'ammonium 3 g/l Acide citrique jusqu'à pH 4,6	4.5	20°C	1.2	Dépôt pas adhérent. Anode pas corrodée.
Sulfamate de nickel 400 g/l Acide citrique 20 g/l Soude jusqu'à pH 6 Acide citrique jusqu'à pH 4.2-4.5 (filtrer la solution) Chlorure d'ammonium 6 g/l	4.5	20°C	1.5	Bon. Ecaillé sur les coins. Le pH diminue très doucement.
Même composition que la précédente en ajoutant 20 g/l acétate d'ammonium	5	20°C	1-1.5	Négatif. Dégazage très poussé.
Sulfate de nickel 150 g/l Chlorure d'ammonium 7 g/l Tartrate d'ammonium 7 g/l Citrate d'ammonium 20 g/l  Lissapol 2 cc/l	4.5	30°C	1-1.2	Dépôt adhérent. pH constant, anode corrodée, vitesse de déposition 15 microns/heure.

De ces résultats, on peut déduire qu'il n'est pas possible d'employer un bain sans chlorures pour un travail de production. En effet, tous les bains essayés n'ont pas donné lieu à une dissolution de l'anode, et par conséquent l'acidité du bain augmente. Ce phénomène fait varier les équilibres chimiques dans le bain et produit un plus grand dégazage de l'hydrogène à la cathode. Ce gaz est en partie absorbé par le nickel; pendant le traitement thermique, il cause la formation de soufflures. On peut réduire l'absorption de l'hydrogène par le dépôt en élevant la température du bain mais, dans ce cas, l'oxydation de l'uranium augmente également.

Après de nombreux essais, le bain suivant a été adopté :

Sulfate de nickel	200 g/l
Citrate de sodium	40 g/l
Chlorure d'ammonium	5 g/l
Lissapol	2 cm <sup>3</sup> /l
pH	4 ~ 5
Température	25°C
Densité de courant	1,5 A/dm <sup>2</sup>

L'uranium décapé électrolytiquement dans l'acide nitrique à 10% n'est pas corrodé par ce bain de nickelage au cours des premiers instants du procédé électrolytique, ce qui arrive, au contraire, avec tous les autres bains, surtout ceux riches en chlorures; avec ces derniers, il se forme une couche d'oxyde brun au commencement du dépôt, couche qui ensuite est uniformément recouverte par le dépôt de Ni mais qui en affaiblit l'adhérence à l'uranium. Le pouvoir de pénétration du bain cité est élevé, et le nickel se dépose autant dans les pores de l'uranium que sur les arêtes; le dégazage à la cathode est assez faible ou presque inexistant, et le nickel déposé n'est pas poreux mais compact (ceci a été contrôlé par micrographie électronique). Le gaz occlus, presque exclusivement de l'H<sub>2</sub>, est en quantité relativement faible (voir ci-après).

Les anodes en Ni, même non dépolarisées, sont très aisément dissoutes et le pH du bain reste constant pour un grand nombre d'opérations ; d'autre part, le bain peut travailler dans l'intervalle de pH compris entre 4,2 et 5,7 et à des températures comprises entre 15° et 50°C. La teneur en Ni du bain est élevée, ce qui a pour conséquence une économie de temps ; le nickel déposé est brillant, ductile, exempt de piqûres, très semblable au dépôt obtenu par des bains au suifamate de nickel.

## 2.2. Déposition chimique (procédé Kanigen).

L'étude du nickelage de l'uranium par réduction chimique a fait l'objet d'un sous-contrat entre le C.E.N. et la firme KANIGEN WORKS BELGIUM, spécialisée dans ce type de recouvrement. Cette méthode de nickelage, connue depuis longtemps, a eu ces dernières années un développement considérable ; elle est devenue d'intérêt industriel, et plusieurs firmes spécialisées dans ce domaine sont apparues tant en Amérique qu'en Europe.

Ce système de nickelage consiste dans une réduction d'un sel de nickel par l'hypophosphite de sodium ; la réduction étant catalysée par le nickel même qui, de ce fait, se dépose. Un bain donné par A. Brenner et G.E. Riddel [16] a la composition suivante :

Chlorure de nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	30 g/l
Hypophosphite de sodium $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10 g/l
Citrate de sodium $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$	10 g/l
pH : compris entre 4 et 6	
température : 90°C.	

La stabilité de ce bain est assez faible et lorsque 20 à 37% de l'hypophosphite s'est décomposé, la réaction s'arrête [17]. Plusieurs autres bains à rendement plus élevé ont été mis au point et sont employés dans l'industrie [18] [19].

Les avantages du nickelage sans courant sont les suivants :

1. Pas d'installation électrique ;
2. Possibilité de nickeler des pièces à forme compliquée ;
3. Homogénéité du dépôt sur toute la pièce, même si elle est constituée par des parties de nature différente ;
4. Absence de surépaisseur aux coins de la pièce.

Les désavantages de cette méthode sont les suivants :

1. La composition du bain varie pendant la déposition et produit une variation du pH (généralement, si le pH diminue, la vitesse de déposition diminue aussi) ;
2. Il est difficile de maintenir la température constante ; si celle-ci varie, l'aspect du dépôt change (si l'on passe de 90° à 100°C, la vitesse de déposition double) ;

3. Il est presque impossible de contrôler l'épaisseur du dépôt pendant le nickelage ;

4. La teneur de phosphore (5 à 7%) dans le nickel déposé est non négligeable.

Différentes séries d'échantillons d'uranium fournis par le C.E.N. ont été nickelés par la KANIGEN WORKS BELGIUM, suivant plusieurs procédés .

L'examen métallographique des échantillons nickelés avant traitement de prédiffusion montre que le dépôt de nickel se présente toujours avec des bandes d'une épaisseur comprise entre 1 et 3  $\mu$ . Les cristaux ont une structure basaltique perpendiculaire à la surface d'uranium . Une fine couche brun clair se dépose entre le Ni et l'U et le dépôt est adhérent . Après traitement de prédiffusion (montée en température 75°C/heure jusqu'à 575°C, paliers d'une heure à 300° et à 575°C et descente à la même vitesse), le film de nickel sort du four fissuré et décollé . Les premiers échecs ont conduit à douter du système de décapage de l'uranium, et pour cette raison un décapage électrolytique dans une solution d'acide nitrique 10% dans l'eau a été conseillé .

Cette méthode avait donné un résultat convenable pour la déposition électrolytique . Les résultats sont meilleurs mais pas encore satisfaisants .

Si l'on démarre la réaction de réduction sous courant, la couche intermédiaire entre l'U et le Ni est fortement réduite ; le dépôt reste adhérent même après traitement thermique mais la diffusion n'a lieu que par points très éloignés.

Le dépôt sur l'uranium d'une mince couche de nickel électrolytique dans un bain qui travaille à température ambiante a été essayé ; ce film peut servir de support au nickel chimique . Le dépôt de nickel par procédé KANIGEN sur l'uranium ainsi préparé a une faible porosité, mais l'adhérence n'est pas encore suffisante . Ce défaut peut s'expliquer par la différence de dilatation thermique entre les nickels électrolytique et chimique, ou bien encore par des tensions que le nickel chimique donne sur l'autre . En effet, on a constaté que le nickel obtenu par réduction chimique a une dureté de 490 VPH qui monte à 800 VPH après traitement de prédiffusion .

En conclusion, le décollage du dépôt peut s'expliquer de deux façons .

Une couche non métallique :

- se forme sur l'uranium lorsqu'il est trempé dans le bain de nickelage . 98°C, température à laquelle la vitesse d'oxydation de l'uranium dans un milieu aqueux est considérable ;
- peut aussi provenir du fait que le bain contient un ou plusieurs produits (notamment des halogénures) qui réagissent avec l'uranium pour former des composés insolubles ;
- adhère à l'uranium sans empêcher le dépôt de nickel .

### 2.3. Dépôt par évaporation sous vide.

A la suite de certaines difficultés rencontrées dans le nickelage électrolytique de l'uranium, le dépôt par évaporation sous vide a été étudié. Le problème le plus sérieux pour l'évaporation du nickel est présenté par le creuset. En effet, le nickel réagit avec tous les métaux réfractaires et avec différents oxydes donnant des eutectiques à bas point de fusion ; de ce fait, le creuset se brise assez vite. Une évaporation de longue durée est par conséquent impossible. Seul l'oxyde de béryllium est résistant au nickel fondu, mais sa fragilité aux chocs thermiques rend son emploi difficile.

Le problème a été résolu en employant un évaporateur en nickel de forme cylindrique, dans l'axe duquel passe un fil de tungstène, centré par des isolants en oxyde de zirconium placés aux deux extrémités du cylindre en nickel (fig. 7). Le fil de tungstène porté à haute température par effet de Joule, chauffe le tube de nickel, ce qui, dans un vide de  $10^{-6}$  mm Hg, conduit à l'évaporation du Ni sans atteindre le point de fusion. Des résultats encore meilleurs ont été obtenus en chauffant le nickel par bombardement électronique. Lorsqu'on opère dans un vide de  $10^{-6}$  mm Hg, le film de nickel adhère parfaitement à l'uranium préalablement décapé dans une solution  $\text{HNO}_3$  10% ; si l'uranium est amené à des températures de l'ordre de  $400^\circ$  à  $500^\circ\text{C}$ , les dépôts de nickel ont un aspect cristallin.

La méthode d'évaporation donne de bons résultats mais présente certaines difficultés pour le contrôle des épaisseurs des films pendant l'évaporation.

### 2.4. Traitement thermique des dépôts.

Après nickelage électrolytique, les échantillons d'uranium sont rincés dans l'eau courante et séchés à l'air comprimé. Ensuite, ils sont mis dans un four sous vide et la température est élevée progressivement pour enlever l'hydrogène inclus dans le nickel et décomposer l'hydrure d'uranium qui se serait formé pendant l'électrolyse. Entre  $300^\circ$  et  $325^\circ\text{C}$ , le dégazage présente un maximum d'intensité, et un palier d'une heure légèrement en dessous de  $300^\circ\text{C}$  est nécessaire pour pouvoir garder une pression absolue inférieure à  $10^{-4}$  mm Hg. Après ce traitement, la température peut être augmentée lentement sans provoquer d'augmentations trop grandes de pression. On peut cependant encore constater un dégazage vers  $400^\circ\text{C}$  et un autre vers  $550^\circ\text{C}$ . Ces températures correspondent assez bien à celles de décomposition de l'hydrure d'uranium et de libération des dernières traces d'humidité absorbées. Parmi les bains essayés, celui mis au point au C.E.N. donne des dépôts de nickel qui dégazent beaucoup moins que les autres.

Ce traitement de dégazage a également été adopté pour les dépôts obtenus par déposition chimique.

L'accrochage du nickel sur l'uranium suit immédiatement le dégazage ; après le palier à  $300^\circ\text{C}$ , la température du four est augmentée à raison de  $75^\circ\text{C}/\text{heure}$

jusqu'à 575°C. Après un palier de une heure à cette température, le four est refroidi à la vitesse maximale de 75°C/heure. Ce traitement assure une couche de diffusion régulière d'environ 2  $\mu$ .

La vitesse de montée et de descente doit être respectée, car des essais faits à 150°C/heure pour atteindre ces paliers ont montré des décollements de nickel après traitement complet ; à 75°C/heure, aucun décollement n'est visible.

Sur une couche déposée par métallisation sous vide, il n'est évidemment pas nécessaire de dégazer, et le palier à 300°C est donc inutile. Par contre, le traitement à 575°C est nécessaire pour provoquer un accrochage du nickel à l'uranium.

### CHAPITRE 3

#### GAINAGE D'ÉLÉMENTS PROTOTYPES U-Ni-Al

(J.-J. Huet)

La gaine d'aluminium est décapée dans le bain acétique-perchlorique (chapitre 1) ; immédiatement avant l'emploi, une extrémité est fermée par un bouchon soudé à l'argon-arc. Les barres d'uranium nickelées et soumises au traitement thermique décrit au chapitre 2.4. sont introduites dans la gaine. Le deuxième bouchon est placé ; le tout est introduit dans une cuve à vide ; le deuxième bouchon est soudé par bombardement électronique, suivant la méthode mise au point par J. Van Audenhove [20].

Les éléments ainsi préparés sont ensuite gainés à des pressions variant de 50 à 1000 kg/cm<sup>2</sup> et à des températures comprises entre 475° et 600°C, dans le but de déterminer :

- les conditions de diffusion U-Ni et Ni-Al ;
- l'influence de certains défauts de nickelage sur la diffusion ;
- l'influence de méthodes de préparation de l'aluminium sur la diffusion.

Il faut remarquer l'extrême fragilité de l'interface entre le nickel et le composé UNi<sub>5</sub>. Malgré toutes les précautions prises, certains barreaux ont subi des chocs mécaniques entre la fin du traitement de prédiffusion et le gainage. On peut voir, tenant à l'uranium, une mince couche de diffusion qui s'est détachée du nickel et ne s'est pas resoudée lors du gainage.

Un décapage électrolytique donne en général de meilleurs résultats que le décapage sodique. Le dégazage de la gaine avant le décapage n'est pas indispensable, l'aspect de la diffusion est cependant légèrement meilleur ; par contre, un dégazage de la gaine après le décapage empêche toute diffusion.

La figure 8 montre l'aspect de la liaison Al-Ni-U après gainage à 525°C et sous 700 kg/cm<sup>2</sup>. Le résultat est très semblable aux meilleurs obtenus par GV Alm et al [21] [22] à 540°C et 560 kg/cm<sup>2</sup> pendant 15 minutes.

## CHAPITRE 4

### ETUDE DE LA DIFFUSION DES COUPLES Al-Ni ET U-Ni

(J.-J. Huet)

#### 4.1. Méthodes d'assemblage.

Les couples binaires U-Ni et Ni-Al ont été préparés par juxtaposition de pastilles de 10 mm de diamètre et 2 ou 3 mm d'épaisseur. Une première méthode d'assemblage dans une enceinte sous vide permettant de faire la compression à chaud n'a pas donné de résultats, car le dégazage de l'ensemble des éléments chauffants et des écrans pendant le chauffage du four a toujours été trop prononcé, et les surfaces des pastilles se sont oxydées. Les essais n'ont pas été poursuivis, car une méthode beaucoup plus simple a donné immédiatement d'excellents résultats.

Les pastilles ont été mises dans une capsule de titane (fig. 9) et serrées par des vis de pression. Cette capsule est placée dans un tube en silice fondue, raccordé à un système de vide élevé. Le tube est chauffé extérieurement par un four standard à résistance. L'évacuation de l'intérieur de la capsule se fait par un trou foré au droit des pastilles. Le chauffage de l'ensemble provoque très peu de dégazage, le titane joue le rôle de "getter" pour les gaz résiduels. La pression exercée à froid sur les échantillons lors du serrage des couvercles est maintenue et même augmentée à chaud, grâce au faible coefficient de dilatation thermique du titane en comparaison de la plupart des autres métaux et en particulier de l'uranium et de l'aluminium. L'aspect en tonneau des pastilles après chauffage montre clairement que, dans tous les cas, la limite élastique d'un constituant a été dépassée.

Une dernière simplification a été apportée à la méthode : les pastilles sont forées en leur milieu et simplement serrées l'une sur l'autre, suivant les coefficients de dilatation des métaux à étudier, par un boulon d'acier ou de titane, qui reste en place pendant toute la durée de la diffusion. Une pastille d'aluminium est toujours présente dans les assemblages, et la pression pendant la diffusion est au maximum égale à la limite élastique de l'aluminium à la température considérée, par exemple environ 50 kg/cm<sup>2</sup> à 370°C ; cette pression diminue assez rapidement aux températures croissantes et est donc assez faible pour ne pas influencer les essais de façon sensible [12] [23]. Quatre couples ont été préparés pour chaque température. Après polissage électrolytique et assemblage, ils sont portés tous les quatre sous un vide dynamique

meilleur que  $5 \cdot 10^{-5}$  mm Hg, pendant le temps le plus court choisi pour la température considérée. Les couples sont refroidis ; un est examiné directement, et les trois autres sont scellés sous argon pur ou sous vide dans des tubes en pyrex et remis dans un four pour des périodes plus longues. Des échantillons placés directement sous argon à la température de diffusion montrent des couches beaucoup moins régulières que les échantillons "soudés" sous vide. L'épaisseur maximale de la diffusion n'est cependant pas influencée.

#### 4.2. Préparation métallographique.

L'examen métallographique s'est fait en enrobant la pastille entière dans une résine, polie mécaniquement sur papier perpendiculairement au plan de soudure. Le polissage mécanique est suivi d'un autre électrolytique (électrolyte "Struers A<sub>2</sub>") et d'une attaque chimique dans un mélange 30 cc acide lactique + 10 cc HF + 10 cc HNO<sub>3</sub>, qui colore le composé NiAl<sub>3</sub>.

#### 4.3. Résultats.

##### 4.3.1. COUPLES URANIUM.

Quelques couples ont été préparés pour comparaison avec l'étude de N. Müller [24]. A titre d'exemple, un couple porté 1 heure à 600°C donne une épaisseur de diffusion totale de 4,5  $\mu$  : trois couches sont nettement distinctes (fig. 10).

Cette diffusion n'est pas la plus importante pour l'étude de la barrière de nickel, car la couche mince de ce métal est entièrement consommée par l'aluminium, alors que l'épaisseur de la couche uranium-nickel n'aura pratiquement pas augmenté [25] [26] [27]. D'autre part, les conditions d'accrochage du nickel déposé électrolytiquement sur l'uranium sont bien différentes de celles que l'on obtiendrait par juxtaposition de plaquettes des deux métaux. Ces conditions d'accrochage sont étudiées séparément (voir parties 2 et 3).

##### 4.3.2. COUPLES ALUMINIUM-NICKEL.

L'aluminium employé est de l'aluminium "pur" commercial contenant environ 0,5% Fe + Si comme impuretés principales. Le nickel est tiré d'une tôle de "nickel pur" commercial contenant 99,5% + de nickel.

La diffusion nickel-aluminium a été examinée à six températures différentes s'échelonnant de 30° en 30°C entre 370° et 520°C, et pendant des temps variant de  $10^5$  à  $5 \cdot 10^6$  secondes (1 jour à 2 mois environ), suivant la température. Malgré toutes les précautions prises, la dispersion sur les résultats est assez forte.

L'aspect métallographique après diffusion permet de relever certaines "anomalies" par rapport à une diffusion homogène régulière :

- a) Seulement deux composés,  $\text{Al}_3\text{Ni}$  et  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ , sur les 4 composés stables du système Al-Ni [28], ont pu être décelés. Ceci est confirmé par les mesures faites dans les laboratoires d'EURATOM à Saluggia, par R. Theisen, au micro-analyseur à sonde électronique. L'obtention de ces deux composés est confirmée par tous les auteurs qui ont étudié ce système [12] [26] [27] [29] (fig. 11).
- b) Les fils repères en tungstène n'ont jamais pu être localisés dans la bande de diffusion, mais ont toujours été retrouvés entre l'aluminium et le ou les composés intermétalliques formés (fig. 12). Castelman et Seigle [27] montrent cependant un fil repère à l'intérieur de la bande.
- c) La forme même d'une plage où la diffusion est irrégulière est illogique (fig. 13), car deux composés (donc des compositions différentes en nickel) sont en "contact" avec l'aluminium et semblent ainsi en équilibre thermodynamique avec lui. La ligne de contact Al/ $\text{Al}_3\text{Ni}$  est une droite pratiquement perpendiculaire au plan de soudure. La ligne de contact Al/ $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  est également une droite mais à pente moins forte. La ligne de contact  $\text{Al}_3\text{Ni}/\text{Al}_3\text{Ni}_2$  tourne sa concavité vers l'extérieur du plan soudure. Par contre, la ligne Ni/ $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  a une forme normale pour une bande de diffusion.
- d) Dans un couple donné, alors que l'épaisseur totale de la zone de diffusion est assez régulière, l'épaisseur relative des deux différentes couches varie dans de très larges proportions (fig. 11).

Ces quatre constatations semblent prouver que des phénomènes autres que la diffusion pure entrent en jeu de façon non négligeable dans la croissance de la zone de diffusion Al-Ni, dans les conditions étudiées ici.

Les résultats expérimentaux obtenus sont repris au tableau III et à la figure 14. L'épaisseur individuelle des composés  $\text{Al}_3\text{Ni}$  et  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  n'a pas pu être indiquée, car leur croissance semble être influencée de façon prépondérante par un autre phénomène que la diffusion.

TABLEAU III

Température (°C)	Temps (s)	Epaiss. totale ( $\mu$ )	n	k pour n = 2
370	$5 \cdot 10^5$	3,5	1,81	$3,01 \cdot 10^{-13}$
	$10^6$	5,5		
	$2 \cdot 10^6$	7		
	$5 \cdot 10^6$	15		
400	$2 \cdot 10^5$	8	2,04	$2,74 \cdot 10^{-12}$
	$5 \cdot 10^5$	12		
	$10^6$	17		
	$2 \cdot 10^6$	26		
430	$2 \cdot 10^5$	12	1,68	$8,65 \cdot 10^{-12}$
	$5 \cdot 10^5$	22		
	$10^6$	31		
460	$10^5$	17	2,40	$2,45 \cdot 10^{-11}$
	$2 \cdot 10^5$	24		
	$5 \cdot 10^5$	32		
	$10^6$	46		
490	$10^5$	33	2,46	$1,01 \cdot 10^{-10}$
	$2 \cdot 10^5$	48		
	$5 \cdot 10^5$	64		
520	$5 \cdot 10^4$	26	1,37	$1,78 \cdot 10^{-10}$
	$10^5$	39		
	$2,5 \cdot 10^5$	83		

La relation :  $x^n = kt$

est supposée être vérifiée et l'exposant n a été calculé par la méthode des moindres carrés. Malgré la dispersion assez forte, la moyenne arithmétique des différentes valeurs de n est 1,96. Comme la valeur de n ne semble suivre aucune loi, fonction régulière de la température, il est permis de supposer que la dispersion provient d'erreurs expérimentales autour de la valeur 2, et que la loi

$$x^2 = kt$$

est vérifiée comme dans le cas d'une solubilité complète entre les deux composants [26] [30].

La valeur de k a été calculée pour chaque température en tenant compte de cette dernière relation. Chaque valeur de k a été mise en fonction de l'inverse de la température (fig. 15) et les constantes de l'équation d'Arrhenius

$$k = k_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$

ont de nouveau été calculées par la méthode des moindres carrés .

On obtient

$$k_0 = 7,3$$

$$Q = 38.500 \text{ cal/mole}$$

si on néglige le point obtenu pour 370°C,

et

$$k_0 = 375$$

$$Q = 44.000 \text{ cal/mole}$$

si on en tient compte .

#### 4.3.3. DISCUSSION.

L'analyse des résultats ainsi que la comparaison avec ceux d'autres recherches [26] [27] [29] montrent que l'équation d'Arrhenius n'est pas exactement vérifiée . Le tableau IV donne une comparaison des énergies d'activation trouvées et l'intervalle de températures auquel elles s'appliquent .

TABLEAU IV

Auteur	Intervalle de tempér.	cal/mole
Castelman et Seigle [27]	625° - 400°C	34.500
Steinegger et Aas [29]	600° - 400°C	38.000
Kidson [26]	500° - 400°C	41.500
Présente recherche	520° - 400°C	38.500
Présente recherche	520° - 370°C	44.000

La tendance à trouver une énergie d'activation plus basse est très nette lorsque la température augmente ; cela confirme aussi la répartition des points expérimentaux dans le graphique ( $\log k - 1/T$ ) (fig. 15), qui aurait pu éventuellement être due à des erreurs expérimentales autour de la droite définie par l'équation d'Arrhenius . On peut enfin constater sur les graphiques des autres auteurs une tendance à l'aplatissement de la courbe vers les hautes températures . Il semble donc bien que l'équation d'Arrhenius ne puisse être appliquée de façon rigoureuse et ne soit donc qu'une première approximation . Il faut dès lors se fier à une courbe approximative tracée dans les axes ( $\log k - t^\circ\text{C}$ ), plus simple à lire (fig. 16) .

Du point de vue théorique, Kidson [30] donne des raisons pour lesquelles l'équation d'Arrhenius n'est pas nécessairement vérifiée si on l'applique à la croissance des couches intermétalliques .

L'hypothèse suivante peut être faite : les couches de diffusion croissent uniquement à partir du nickel . Une fine couche d'alumine plus ou moins poreuse est présente à la surface de l'aluminium et freine le passage de l'aluminium vers le nickel .

L'aluminium diffuse à travers l'alumine et vient se déposer à la surface du composé

Al-Ni déjà formé. Ce n'est qu'à partir de ce moment que la diffusion normale Al-Ni peut s'opérer.

Comme les propriétés de l'alumine ne doivent pas varier beaucoup entre 400° et 500°C, le freinage se ferait sentir plus fortement à plus haute température quand la quantité d'aluminium demandée par le processus de diffusion est plus grande. Ceci explique l'aplatissement de la courbe ( $\log k - 1/T$ ) vers les hautes températures.

Cette hypothèse de couche "d'alumine poreuse" peut aussi expliquer l'irrégularité relative des deux couches  $Al_3Ni$  et  $Al_3Ni_2$  (fig. 11). En effet, la vitesse de diffusion du nickel étant constante à une température donnée, l'arrivée plus ou moins rapide de l'aluminium à travers une couche plus ou moins poreuse favorise respectivement la formation du composé plus riche ou moins riche en aluminium. La croissance de la couche uniquement à partir du nickel explique le rejet des fils repères de tungstène vers l'aluminium.

Pour vérifier la présence d'une telle couche, une autre méthode de liaison a été employée. Une tige d'aluminium soigneusement décapée a été introduite dans un cylindre de nickel également décapé à l'intérieur. Le tout a été placé dans une "boîte" d'acier inoxydable à parois épaisses, dont le couvercle a été soudé par bombardement électronique. L'ensemble a été laminé à 400°C, de façon à détruire les éventuelles couches d'oxydes. Après une réduction de section de 40% environ, la barre a été découpée pour obtenir des morceaux de 5 cm de long, qui ont été scellés dans un tube de pyrex et soumis à des traitements de diffusion à 430° et à 520°C. Une coupe longitudinale du barreau après diffusion est schématisée en figure 17. Au droit de la coupe et sur une certaine distance, il y a absence totale de diffusion; puis, une couche assez mince apparaît, ensuite une deuxième couche, identifiée comme  $Al_3Ni_2$ , s'épaissit en même temps que la première diminue; quand celle-ci a complètement disparu, la couche  $Al_3Ni_2$  continue à croître sur une certaine distance; enfin  $Al_3Ni$  apparaît d'abord irrégulièrement, puis très régulièrement, cependant que la couche de  $Al_3Ni_2$  reste d'une épaisseur pratiquement constante. La première couche intermétallique observée est plus riche en nickel que  $Al_3Ni_2$ , c'est donc probablement AlNi, peut-être  $AlNi_3$ .

Son épaisseur maximale de 2 microns environ rendra sans doute une détermination presque impossible.

Ce dernier procédé de liaison a augmenté l'épaisseur maximale des couches de diffusion par rapport à ce qui avait été mesuré sur des pastilles décapées électrolytiquement.

Le tableau V donne les épaisseurs ainsi que la comparaison avec les résultats obtenus précédemment.

TABLEAU V

Echantillon laminé			Echantillon décapé	
température (°C)	temps (s)	épaisseur de diffusion ( $\mu$ )	si on maintient la température constante, le temps nécessaire pour obtenir une épaisseur de diffusion identique à celle trouvée en 3 <sup>e</sup> colonne est :	si on maintient le temps constant, pour obtenir une épaisseur de diffusion identique à celle trouvée en 3 <sup>e</sup> colonne, la température doit être augmentée à :
430°C	$10^6$	45	$2,5 \cdot 10^6$	450°C
520°C	$5,77 \cdot 10^5$	180	$1,8 \cdot 10^6$	560°C

Ces constatations étayent l'hypothèse de la couche d'oxyde. Cette couche diminue d'épaisseur depuis la coupure jusqu'au centre du barreau. Elle empêche d'abord tout passage d'aluminium ; devenant plus mince, elle en permet la diffusion d'une quantité très faible, de sorte qu'une phase qui n'apparaît pas normalement ( $\text{AlNi}$  ou  $\text{AlNi}_3$ ) peut être visible. La couche diminue de plus en plus, elle permet le passage de quantités croissantes d'aluminium qui assurent la formation de  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ , puis de  $\text{Al}_3\text{Ni}$ . La phase  $\text{AlNi}$  ou  $\text{AlNi}_3$  ayant une cinétique de croissance plus lente disparaît au profit des deux autres.

#### 4.4. Conclusions.

La cinétique de croissance des couches de diffusion Al-Ni a été étudiée entre 370° et 520°C pendant des temps variant de 1 jour à 2 mois environ. Un décapage très soigneux de l'aluminium est indispensable pour obtenir une bonne soudure. Des bains électrolytiques à base d'acide perchlorique semblent convenir. Une couche d'oxyde est cependant toujours présente à la surface de l'aluminium et fournit la raison pour laquelle la loi d'Arrhenius n'est pas vérifiée dans la diffusion Al-Ni.

Les mesures et les constatations faites montrent les grandes différences de vitesse de diffusion qui peuvent être obtenues par différents modes de préparation ; elles expliquent ainsi la dispersion des résultats obtenus de différentes sources de référence.

## ETUDE DE LA DIFFUSION DANS LES ELEMENTS U-Ni-Al

(J.-J. Huet et R. Theisen)

## 5.1. Lois de la diffusion. (J.-J. Huet)

## 5.1.1. METHODES D'ASSEMBLAGE.

Les études de diffusion U-Ni-Al ont été faites sur de petits crayons d'uranium nickelé et gainé à l'aluminium. Ces crayons ont un diamètre de 8 mm avant gainage et une longueur d'environ 70 mm ; l'épaisseur de la gaine est 1 mm. Ces conditions s'approchent assez bien des conditions d'un élément de combustible réel. Le nickelage de l'uranium s'est fait suivant la méthode décrite en partie 2.1. de ce rapport.

Pour réaliser l'assemblage, plusieurs étapes sont à considérer : le dégazage du nickel déposé, l'accrochage de ce nickel sur l'uranium, l'introduction dans la gaine décapée, fermeture de la gaine par bombardement électronique, et enfin, application de celle-ci sur le barreau nickelé. Ces différents stades ont été décrits dans les chapitres précédents.

Les opérations de gainage ont produit des couches de diffusion d'une épaisseur de 6  $\mu$  du côté uranium, et 10  $\mu$  du côté aluminium (fig. 8). Les barreaux sont ensuite placés dans des fours à l'air à des températures de 400°, 430°, 460° et 520°C pendant des temps variant de  $3 \cdot 10^4$  à  $10^7$  s (8 heures à 3 mois environ).

## 5.1.2. PREPARATION METALLOGRAPHIQUE.

Les barreaux sont tronçonnés après serrage dans un mandrin d'acier, qui empêche le décollement des couches [31], et examinés au microscope métallographique. Le papier et l'alumine jusqu'à 1  $\mu$  sont employés pour le polissage. L'attaque se fait en 2 stades : trempage d'abord dans un bain nitrique/acétique de façon à révéler les couches U-Ni et ensuite, après rinçage à l'eau, dans le mélange lactique/nitrique/fluorhydrique pour révéler les couches Ni-Al.

Il est également possible de déceler les différentes couches par polissage sur l'alumine 15  $\mu$ , suivi de polissage électrolytique dans le bain "Struers A<sub>3</sub>" et oxydation à l'air chaud. Cette dernière méthode, plus rapide, a été employée pour la plupart des échantillons.

Une analyse chimique a été faite sur une tranche de chacun des barreaux nickelés pour déterminer le nickel total. L'épaisseur du nickel déposé a ainsi été calculée a posteriori.

## 5.1.3. RESULTATS.

On peut constater une pénétration rapide très profonde de l'aluminium

vers l'uranium. Cette pénétration se fait en grande partie par diffusion intergranulaire (fig. 18 et 19).

Les couches U-Ni disparaissent au début de la diffusion "tripie", pour faire place à une nouvelle couche (fig. 19 et 20). Les deux couches aluminium-nickel ne changent pas d'épaisseur pendant la diffusion tripie : elles se déplacent simplement vers l'aluminium. Leur épaisseur dépend seulement de la température et de l'épaisseur du nickel déposé.

Les résultats expérimentaux sont repris au tableau VI. L'épaisseur mesurée comprend toutes les couches intermétalliques depuis la limite Al/Al<sub>3</sub>Ni jusqu'à la pénétration extrême, visible au microscope, de l'aluminium dans l'uranium.

La dispersion des résultats expérimentaux est assez forte ; on peut cependant écrire la relation suivante, pour un temps et une température donnés :

$$\log x = - 319 E + b,$$

où  $x$  est l'épaisseur totale des couches de diffusion (en cm),

$E$  est l'épaisseur du nickel déposé (en cm),

$b$  ne dépend que du temps et de la température.

Les épaisseurs théoriques des couches de diffusion que l'on obtiendrait pour des échantillons ayant un dépôt de 20  $\mu$  de nickel, ont été calculées en appliquant cette relation. Le résultat de ce calcul est donné à la figure 22.

L'équation

$$x^n = kt$$

est bien vérifiée par les différents points à une même température.

On peut calculer que

$$n = 1,395.$$

Les coefficients de pénétration "k" ont été calculés pour les différentes températures envisagées. On peut constater (fig. 23) que  $\log k$  est proportionnel à  $1/T$ . Les coefficients de la relation

$$k = k_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$

ont été calculés ; on trouve

$$Q = 23.500$$

$$k_0 = 2,75 \cdot 10^{-2}$$

$n$  et  $Q$  sont indépendants de l'épaisseur de nickel.

TABLEAU VI - Epaisseur des couches de la diffusion U-Ni-Al.

Temps (s)	Température (°C)	Epaisseur de nickel ( $\mu$ )	Epaisseur des couches de diffusion en ( $\mu$ )	
$3 \cdot 10^4$	520	15,5	70	
$10^5$	520	10	142	
	520	25	60	
$3 \cdot 10^5$	520	14	320	
	520	28	155	
	520	17,5	130	
	460	9	130	
	460	15	75	
	460	17,5	160	
	460	23	210	
	$10^6$	520	10	930
520		15	570	
520		32	165	
460		10	328	
460		21	325	
460		20	47	
430		19	142	
430		18	50	
430		8	150	
400		10 (?)	43	
400		11	150	
400		35	57	
400		20	63	
$3 \cdot 10^6$		520	14	1225
		520	35	247
	520	37	208	
	460	12	650	
	460	14	630	
	460	13	415	
	460		180	
	430	15,5	340	
	430	23	295	
	430	24	189	
	400	17	108	
	400	17	130	
	400	29	85	
	$5 \cdot 10^6$	400	16	235
	$10^7$	460	11	920
460		15,5	1300	
460		20 (?)	(détruit en $9 \cdot 10^6$ s)	
460		36	300	
430		15	730	
430		18	750	
430		34	212	
400		9	820	
400		21	420	
400		22	530	

Finalement, en combinant les trois relations, on trouve l'expression générale :

$$x = 0,319 \cdot t^{0,716} \cdot e^{-\frac{8350}{T}} \cdot e^{-739E}$$

Cette relation permet de calculer l'épaisseur de la diffusion en fonction du temps, de la température et de l'épaisseur de nickel déposé.

#### 5.1.4. DISCUSSION.

La pénétration rapide de l'aluminium vers l'uranium est la conséquence de la faible valeur de  $n$  ; cette valeur doit être égale à 2 lorsque le phénomène de diffusion entre seul en jeu, mais la présence de limites de phases peut modifier la loi parabolique de l'épaisseur en fonction du temps. En effet, si les phénomènes se passant à l'interface des deux phases régissent complètement la diffusion, la loi de croissance devient une loi linéaire, puisque cet interface ne se modifie pas avec le temps. Ce cas se manifeste, par exemple, dans le cas de la diffusion Al-Mo dans certains intervalles de température. Si, au contraire, les phénomènes d'interface n'interviennent pas dans la diffusion, la loi reste parabolique [30]. Les valeurs de  $n$  doivent donc nécessairement être comprises entre 1 et 2.

Lors des essais, certains barreaux ont été détruits par une diffusion complète de l'aluminium et par oxydation des couches uranifères. Par extrapolation, l'épaisseur totale des couches de diffusion au moment de la pénétration complète a été estimée à environ 1,3 mm.

Une couche de nickel non uniforme sur la circonférence peut provoquer une courbure sensible du barreau pour de fortes diffusions (fig. 24).

Lorsque l'accrochage des couches n'est pas satisfaisant, des boursoufflures se forment dès les premières heures du traitement de diffusion (fig. 25). La pression gazeuse peut être suffisante pour déchirer la gaine. Il est peu probable que les gaz proviennent de l'uranium ou du nickelage, car l'uranium est dégazé pendant 24 h à 575°C sous vide avant le nickelage, et la couche de nickel est dégazée à 575°C également, suivant le traitement décrit au chapitre 2.4. D'autre part, l'aluminium est aussi dégazé pendant 24 heures à 600°C avant le décapage. Les gaz n'ont donc pu être produits que pendant ce décapage. Des porosités semblables à celles montrées par D.R. Green [23] n'ont jamais été rencontrées, ceci est probablement dû au dégazage poussé de l'uranium avant diffusion.

La loi trouvée ci-dessus s'applique remarquablement bien aux quelques points expérimentaux donnés par D.R. Green [23]. En effet, les points obtenus par calcul ne s'écartent que de 5 % environ de sa courbe expérimentale.

Cette loi devrait aussi s'appliquer à la diffusion binaire U-Al, avec  $E = 0$ . De très fortes discordances sont enregistrées entre les différents expéri-

mentateurs [32] [33] [34] [35]. Parmi ceux-ci, seuls A.D. Le Claire et I.J. Bear ont étudié la diffusion en ne considérant pas l'exposant  $n$  comme égal à 2 a priori et en examinant l'influence de la pression sur les couples ;  $n$  diminue avec la pression et par extrapolation à pression nulle, on trouve

$$n = 1,71$$

valeur qui s'approche de la valeur obtenue ici. De même, la valeur de l'énergie d'activation trouvée ici ne diffère que de 5% environ de la valeur donnée par A.D. Le Claire et I.J. Bear, lorsqu'elle est calculée de la même façon. Mais il est d'autre part assez délicat de faire des comparaisons, car les phénomènes de surface ont montré avoir une très grande importance et le mode de préparation des couples diffère d'un expérimentateur à l'autre.

#### 5.1.5. CONCLUSIONS.

La pénétration de l'aluminium dans l'uranium au travers d'une barrière de nickel est relativement rapide, car la loi de croissance en fonction du temps se situe entre une loi parabolique et une loi linéaire. Il est cependant remarquable de constater que cette pénétration se fait en grande partie vers l'uranium, alors qu'en absence de couche de nickel, elle est plus forte vers l'aluminium.

La loi de croissance des couches, en fonction du temps, de la température et de l'épaisseur de nickel, a été calculée.

Pour une gaine de 1 mm d'épaisseur, aucune destruction de barreau n'a été constatée pour des couches de diffusion inférieures à 1000  $\mu$ . Si une épaisseur maximale de ces couches de 750  $\mu$  est considérée comme présentant une marge de sécurité suffisante, une épaisseur de nickel de 30  $\mu$  suffit à garantir le fonctionnement du barreau pendant 1 an à 450°C.

Il est cependant possible que les conditions non isothermes présentes dans le barreau lors de son fonctionnement modifient ces valeurs. Des études doivent être entreprises dans ce sens. Comme les phénomènes de surface semblent jouer un rôle considérable dans la croissance des couches, il est également possible que d'autres conditions d'assemblage, donc de gainage, modifient également les valeurs trouvées.

### 5.2. Etudes micro-analytiques des couches de diffusion. (R. Theisen)

#### 5.2.1. GENERALITES.

L'étude métallographique du mécanisme de formation des couches de diffusion dans un système multiphase à trois composants se révèle extrêmement délicate ; ceci explique en grande partie les hypothèses contradictoires émises en conclusion des études antérieures sur la diffusion triple Al-Ni-U.

Théoriquement, en plus des composés binaires Al-Ni et Ni-U, tous les composés intermétalliques du système ternaire Al-Ni-U peuvent former des couches de diffusion. En pratique, des couches peuvent ne pas être décelées, soit qu'il n'y ait pas une nucléation suffisante, ni formation d'une couche au profit de la croissance d'une autre phase, soit que la vitesse de croissance d'une couche, extrêmement lente, ne conduise qu'à la formation d'une couche très mince, non décelable par les moyens analytiques.

La préparation et l'étude métallographique présentent quelques insuffisances difficilement surmontables. La fragilité des composés intermétalliques formés et la forte différence entre la dureté des couches rendent difficile une préparation métallographique satisfaisante des échantillons. De plus, il n'est pas aisé de choisir une attaque chimique telle qu'elle mette en évidence avec netteté toutes les phases formées.

Comme il est très important d'analyser les éventuels gradients de concentration dans les différentes couches et, surtout, de mesurer la pénétration de l'uranium dans la gaine en aluminium, il a été décidé d'avoir recours, en plus de la métallographie, à une méthode plus précise : la micro-analyse locale à sonde électronique.

#### 5.2.2. METHODE ANALYTIQUE.

Les échantillons ayant subi les traitements de diffusion au C.E.N. à Mol, ont été polis au diamant ( $1/4 \mu$ ), puis insérés dans un porte-échantillon spécial et analysés, à la surface de leur section plane, dans le micro-analyseur à sonde électronique (de fabrication CAMECA) aux laboratoires de Métallurgie et Céramique du Centre Commun de Recherches à Ispra.

Les calculs de correction de micro-analyse [36, 37] employés couramment pour l'analyse d'éléments de poids atomiques voisins s'avèrent insuffisants pour la micro-analyse de phases dont les composants présentent des coefficients d'absorption des rayons X aussi différents que dans le système U-Ni-Al.

En l'absence d'une série d'étalons ternaires homogènes à l'échelle d'environ  $1 \mu$ , nous avons essayé d'établir des formules de corrections théoriques pour la micro-analyse à sonde électronique. L'application de ces formules aux analyses des composés intermétalliques des systèmes Al-Ni, Ni-U et Al-U, et à celle du composé ternaire U-Ni-Al à différentes tensions accélératrices du faisceau électronique [38], donne des résultats satisfaisants et pouvait donc être utilisée pour les présentes recherches.

#### 5.2.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Les micro-analyses font ressortir la cinétique de formation des couches de diffusion. Contrairement aux études des diffusions binaires Al-Ni et Ni-U, où

nos analyses confirment les résultats des études antérieures, nos résultats expérimentaux concernant la diffusion triple apportent de nouveaux renseignements.

Pour étudier en détail ce mécanisme complexe, il convient de considérer trois étapes fondamentales :

- a) des couches de diffusion binaires Al-Ni et Ni-U se forment des deux côtés de la barrière de nickel qui n'est pas encore entièrement consommée (fig. 26) ;
- b) la barrière de nickel est entièrement consommée, l'aluminium diffuse à travers les couches  $Al_3Ni$  et  $Al_3Ni_2$  pour former avec la couche  $UNi_5$  une couche ternaire Al-Ni-U de composition variable (dans un système à trois composants une couche de diffusion à deux phases est thermodynamiquement possible) (fig. 27) ;
- c) formation d'une couche ternaire de composition approchée  $UNi_7Al_{13}$  et diffusion de l'aluminium à travers les couches de diffusion pour former la phase binaire  $UAl_3$  (fig. 28).

#### 5.2.4. DISCUSSION.

Dans les conditions expérimentales des échantillons (température et pression de gainage, épaisseur de la couche de nickel, traitements thermiques), les deux premières étapes sont rapidement franchies. L'épaisseur de ces couches, comme il a été dit dans le chapitre précédent, suit la loi parabolique de croissance, et l'interdiffusion des éléments se fait certainement par diffusion en volume. Les composés intermétalliques formés, surtout ceux du côté Ni-U, sont extrêmement fragiles dans les deux premières étapes, ceux formés lors du troisième stade sont beaucoup plus tenaces.

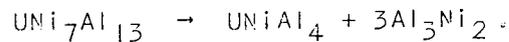
Dès qu'apparaît le composé binaire  $UAl_3$ , qui n'a pas encore été mentionné dans les études antérieures, cette phase devient prédominante par rapport à l'épaisseur totale des couches de diffusion.

La pénétration de l'aluminium dans l'uranium se fait sous forme de ramifications étroites (arborescences) d' $UAl_3$  qui se propagent rapidement, de préférence dans les joints de grain de l'uranium.

La teneur en nickel de cette phase est de 0,4% près de l'interface avec la phase ternaire U-Ni-Al et va en diminuant, pour devenir pratiquement nulle à partir de 80  $\mu$  de pénétration vers l'uranium. Du côté de la gaine en aluminium, les phases 1 et 2 ont pu être identifiées comme  $NiAl_3$  et  $Ni_2Al_3$  ; elles sont homogènes et contiennent en solution une faible quantité d'uranium : environ 0,3% pour la phase  $NiAl_3$ , et 0,4% à 1,6% pour la couche  $Ni_2Al_3$ . Enfin, il existe un faible gradient d'uranium dans l'aluminium jusqu'à environ 50  $\mu$  de l'interface Al- $Al_3Ni$ .

Enfin, contrairement aux travaux antérieurs sur ce système, une phase ternaire a été décelée, elle répond approximativement à la formule  $UNi_7Al_{13}$ . Afin d'en étudier les caractéristiques, un alliage ayant la concentration de cette couche a été préparé par fusion à arc sous vide. Même après un recuit prolongé, l'échantillon présentait deux phases, sans trace de réaction péritectique. L'une des deux phases a été identifiée comme  $Ni_2Al_3$ , l'autre est un composé ternaire répondant à la formule  $UNiAl_4$ .

Il semble donc que la phase  $UNi_7Al_{13}$  n'est réalisable qu'à température relativement basse, et ce par diffusion intermétallique. Cette phase se décomposerait à une température plus haute, suivant le schéma



L'étude micro-analytique apporte ainsi des renseignements supplémentaires sur le mécanisme de diffusion ternaire.

Il paraît tout à fait possible de contrôler dans certaines limites la vitesse de diffusion par la formation (ou suppression) préférentielle de quelques couches, en choisissant judicieusement les conditions de gainage et les traitements de prédiffusion.

#### CONCLUSIONS GENERALES.

L'ensemble des études faites sur le problème ont permis de mettre au point un procédé de gainage de l'uranium avec de l'aluminium et avec le nickel servant de barrière de diffusion.

Les surfaces de l'uranium et de l'aluminium doivent être débarrassées des couches non métalliques qui empêchent une bonne liaison. Le décapage électrolytique sous faible voltage dans une solution diluée d'acide nitrique a donné un résultat supérieur aux nombreuses autres solutions essayées. La grande réactivité de la surface ainsi traitée a conduit à la construction d'un appareil permettant le passage rapide entre le bain de décapage et le bain de nickelage. Le décapage électrolytique de l'aluminium dans un bain contenant de l'acide perchlorique a donné les meilleurs résultats.

L'étude de la déposition de nickel a eu comme objectif de former sur l'uranium une couche adhérente non poreuse et exempte de bore. Diverses modifications apportées aux bains industriels de déposition chimique sans courant n'ont pas donné de résultats satisfaisants. La métallisation sous vide du nickel a été mise au point. Cependant, le procédé le plus avantageux semble être une déposition galvanique non poreuse et adhérente obtenue à partir d'un bain à base de sulfate de nickel et en employant un citrate comme tampon.

Dans ces conditions de décapage et de déposition galvanique, un traitement thermique sous vide du barreau est nécessaire avant le gainage ; il évite les décollements et assure une bonne liaison U-Ni. La soudure par bombardement électronique et le gainage pneumatique à chaud ont été employés avec succès pour appliquer la gaine d'aluminium sur l'uranium nickelé.

Les études de diffusion Al-Ni ont montré que les conditions expérimentales de liaison ont une très grande influence sur la vitesse de réaction. Une couche non métallique se forme à la surface de l'aluminium ; elle ne peut que très difficilement être éliminée et ralentit la diffusion suivant sa nature et son épaisseur.

La loi de diffusion ternaire U-Ni-Al a été établie en fonction du temps, de la température et de l'épaisseur de nickel dans les conditions expérimentales obtenues ci-dessus. La pénétration de l'uranium dans l'aluminium est pratiquement stoppée mais celle de l'aluminium dans l'uranium se fait sous forme de propagation rapide du composé binaire  $UAl_3$ , de préférence aux joints des grains de l'uranium. La pénétration est rapide car la loi de croissance des couches en fonction du temps est plus près d'une loi linéaire que d'une loi parabolique. Les épaisseurs des composés  $Al_3Ni_2$  et  $Al_3Ni$  formés pendant le premier stade de diffusion que constitue la consommation complète du nickel, ne varient pratiquement pas pendant le second stade, pénétration de l'aluminium dans l'uranium. Au contraire, les composés U-Ni formés pendant le premier stade, disparaissent rapidement au début du second pour faire place à un composé ternaire  $UNi_7Al_{13}$ .

Une épaisseur totale des couches de  $750 \mu$  ne pourrait sans doute pas être dépassée avec sécurité pour une épaisseur de 0,8 mm de gaine d'aluminium. Dans ce cas, une couche de nickel de  $30 \mu$  est nécessaire pour garantir à l'élément combustible un fonctionnement d'un an à  $450^\circ C$ .

Les phénomènes de surface jouent un rôle assez grand dans la diffusion triple ; il est donc possible que la cinétique de croissance de la couche de  $UAl_3$  puisse être changée par une modification des épaisseurs de couches intermédiaires  $UNi_7Al_{13}$ ,  $Al_3Ni_2$  et  $Al_3Ni$  ; ceci peut se faire en modifiant les conditions de gainage. La propagation de  $UAl_3$  dans l'uranium se fait principalement aux joints des grains ; il semble donc qu'un changement de structure de l'uranium influence aussi les valeurs trouvées ici. Comme le combustible choisi sera certainement un alliage d'uranium et non de l'uranium pur, les diverses structures que l'on peut lui faire obtenir peuvent lui donner un comportement différent pour la diffusion de l'aluminium. Enfin, les conditions non isothermes présentes dans le barreau en fonctionnement en pile peuvent modifier les vitesses de pénétration déterminées ici dans les conditions isothermes. Les conditions de gainage, la structure de l'uranium et l'influence d'un gradient thermique sont donc trois facteurs qu'il est encore nécessaire d'étudier pour parfaire les connaissances sur le nickel employé comme barrière de diffusion entre l'uranium et l'aluminium.

Enfin, le nickel paraît être une barrière efficace pour l'uranium ; il est possible que des couches multiples à base de nickel soient plus efficaces vis-à-vis de l'aluminium et il serait donc certainement utile d'entreprendre des recherches dans ce sens.

## BIBLIOGRAPHIE.

- [1] D. Tytgat : "Etude pour le réacteur BRI d'un prototype d'un élément combustible à uranium naturel avec liaison nickel et gainage aluminium" - Symposium on Fuel Element Fabrication, Vienne May 10-13, 1960 2, p.301 - Academic Press London - New York (1961).
- [2] Demande de brevet en Italie pour "Perfezionamento negli apparecchi per il decapaggio e la placcatura elettrolitica di metalli, in particolare di barre di uranio per elementi combustibili di reattori nucleari".  
déposée le 14 janvier 1961 sous le n° 52/489. (F. Brossa et D. Tytgat)
- [3] Demande de brevet en Belgique pour "Perfectionnements aux appareils pour le décapage et le revêtement électrolytique de métaux, en particulier de barres d'uranium pour éléments combustibles de réacteurs nucléaires".  
déposée le 16 février 1961 sous le n° 477.598. (F. Brossa et D. Tytgat).
- [4] Demande de brevet en Italie pour "Perfezionamento di procedimenti di placcatura elettrolitica di metalli, in particolare di barre di uranio per elementi combustibili di reattori nucleari".  
déposée le 14 janvier 1961 sous le n° 52/488. (F. Brossa et D. Tytgat).
- [5] Demande de brevet en Belgique pour "Perfectionnements aux procédés de dépôt électrolytique sur des métaux, en particulier des barreaux d'uranium pour éléments combustibles de réacteurs nucléaires".  
déposée le 16 février 1961 sous le n° 477.597. (F. Brossa et M. Airola).
- [6] J.K. Gore and al : "Chemical surface treatments for U and their application to U technology" - LA - 2190, August 8, (1957).
- [7] G.C. Beach et al : Electroplated Metals on U - USAEC report BMI 912 (1953).
- [8] A.S. Covert et M. Koldney : "Protection of uranium against atmospheric oxidation" - USAEC report - LA 313 (1945).
- [9] United States Patent n° 2969309 (1961).
- [10] M.H. Lietzke : "Electrodeposition of aluminium and zirconium on uranium" - USAEC report : GRNL - 353 (1950).
- [11] G. Chauvin, H. Coriou, J. Huré : "Protection de l'uranium par nickelage électrolytique et diffusion" - Electrochimica Acta 1, n° 2/3, 177-189 (1959).
- [12] S. Storcheim et al : "Solid state bonding of aluminium to nickel" - Transaction AIME 200, pp 269 - 74 (1954).
- [13] W.J. McG. Tegart : "The electrolytic and chemical polishing of metals" - Pergamon Press - London 1956.
- [14] J. Salauze : "Traité de galvanoplastie" - Dunod, Paris (1956).
- [15] Brevet français n° 1.260 085 - Commissariat à l'Energie Atomique et Société Nobel-Bozel.
- [16] A. Brenner et G.E. Riddell : Proc. Am. Electroplaters Soc 156, (1947)
- [17] Burns et Braddley : Protective coatings for metals Reinhold publishing corporation - New York (1959).

- [18] J.B. Campbell : "Electroless nickel plating : where it stands today" - Materials & Methods 37, n° 5, p. 96 (1953).
- [19] A. Brenner : Metal Finishing 52, n° 11, p.68 (1954).
- [20] J. Van Audenhove et al : "Pratique du soudage par bombardement électronique appliquée aux métaux de gainage". - Colloque de Vienne sur la fabrication des cartouches de combustible. (mai 1961) Vol. 1, 495 - Academic Press. London - New York (1961).
- [21] G.V. Alm et al : Hot pressure bonding of OMR fuel plates USAEC report n° NAA-SR-3583 (1959).
- [22] E.E. Ganett et al : Hot pressure bonding of OMR tubular fuel éléments - USAEC report n° NAA-SR-5120 (1960).
- [23] Y. Adda et al : "Influence de la pression sur la diffusion dans les systèmes U-Al, U-Cu, U-Ni" - Les mémoires scientifiques de la revue de métallurgie 57, n° 6, pp. 423-34 (1960).
- [24] N. Müller : "Untersuchung über die Diffusion in den System Uran-Zirkon und Uran-Nickel". - Z. Metallkunde 50, n° 11, pp. 652-60 (1959).
- [25] D.R. Green : "Preliminary data on U/Ni/x8001 aluminum alloy diffusion" - USAEC report HW 56513 (1958).
- [26] G.V. Kidson : "The Kinetics of Layer formation by the interdiffusion of Al and Ni in extrusion clad nickel plated uranium flats". - AECL-421 (1957).
- [27] L. Castelman, L. Seigle : "Fundamental of diffusional bonding". - USAEC report SEP-227 (1956).
- [28] M. Hansen, K. Anderko : "Constitution of binary alloys". - Second edition. Mc Graw Hill - New York (1958).
- [29] A.E. Steinegger, S. Aas : Communication personnelle (1960).
- [30] G.V. Kidson : "Some aspects of the growth of diffusion layers in binary systems". - J. Nuclear Mat. 3, n° 1, pp. 21-9 (1960).
- [31] P.S. Jehenson : Communication personnelle.
- [32] T.K. Bierlein, D.R. Green : "The diffusion of uranium into aluminum". - USAEC report HW 38982 (1955).
- [33] A.D. Le Claire, I.J. Bear : "The interdiffusion of uranium and aluminium". - J. Nucl. Energy 2, 229-42 (1956).
- [34] D.W. Bareis : "Studies of the Al-U alloying reaction". - n° AECD 3795 (1949).
- [35] L.S. Deluca, H.T. Sumsion : "Rate of growth of diffusion layers in U-Al and 7-AlSi couples". - USAEC report KAPL 1747 (1957).
- [36] R. Castaing : Publications ONERA n° 55 (1952).
- [37] R. Castaing : Advances in Electronics and Electron Physics (1960), Vol. XIII, 318-386.
- [38] R. Theisen : "Analyse d'une méthode de calculs de correction du micro-analyseur électronique". - EUR-1- Novembre 1961.



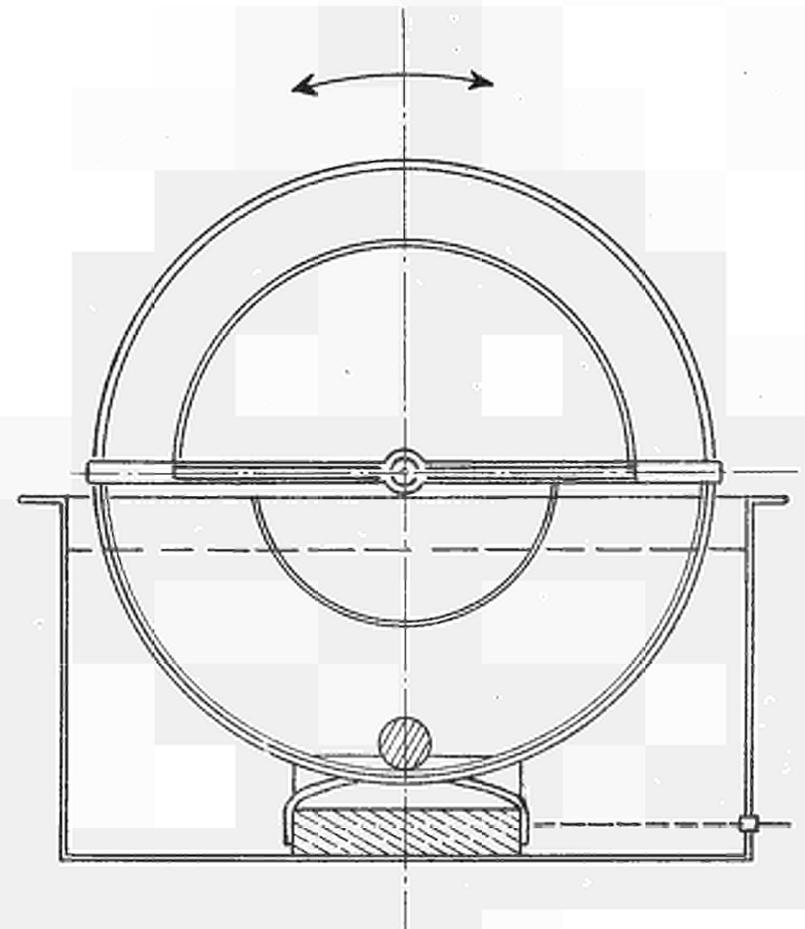
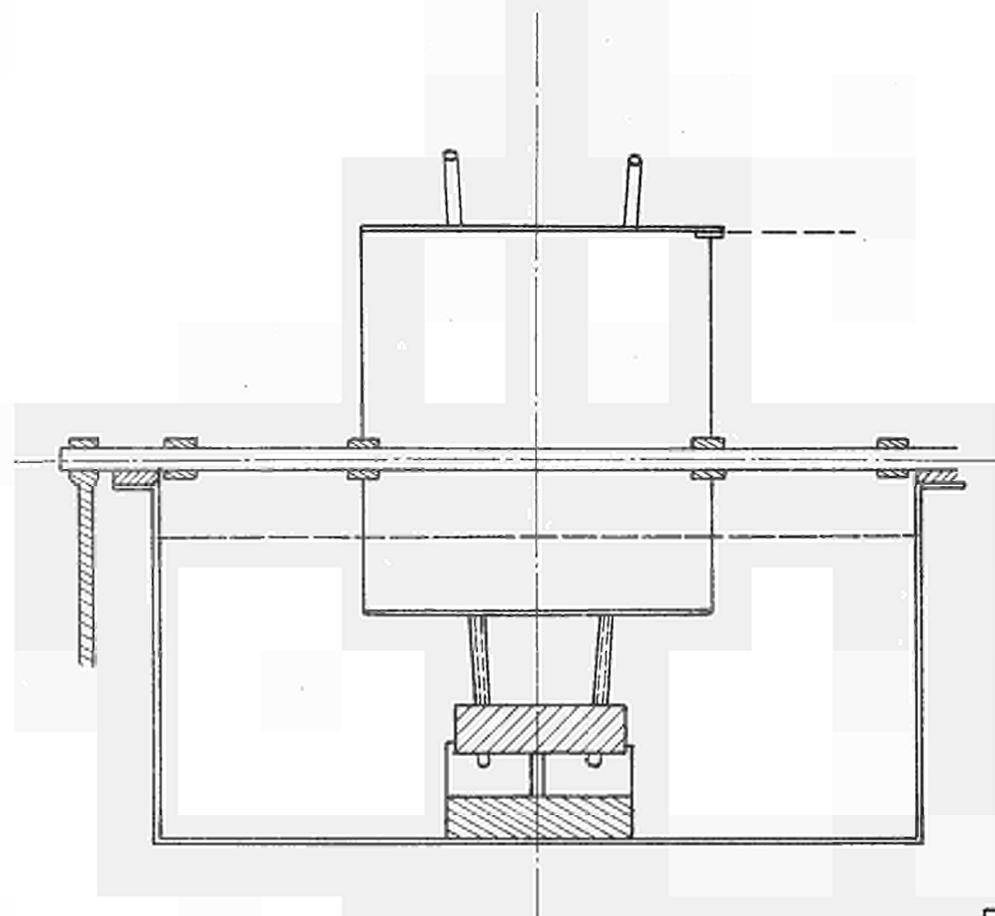


Fig. 1

Appareil pour le décapage et le revêtement électrolytique des métaux.



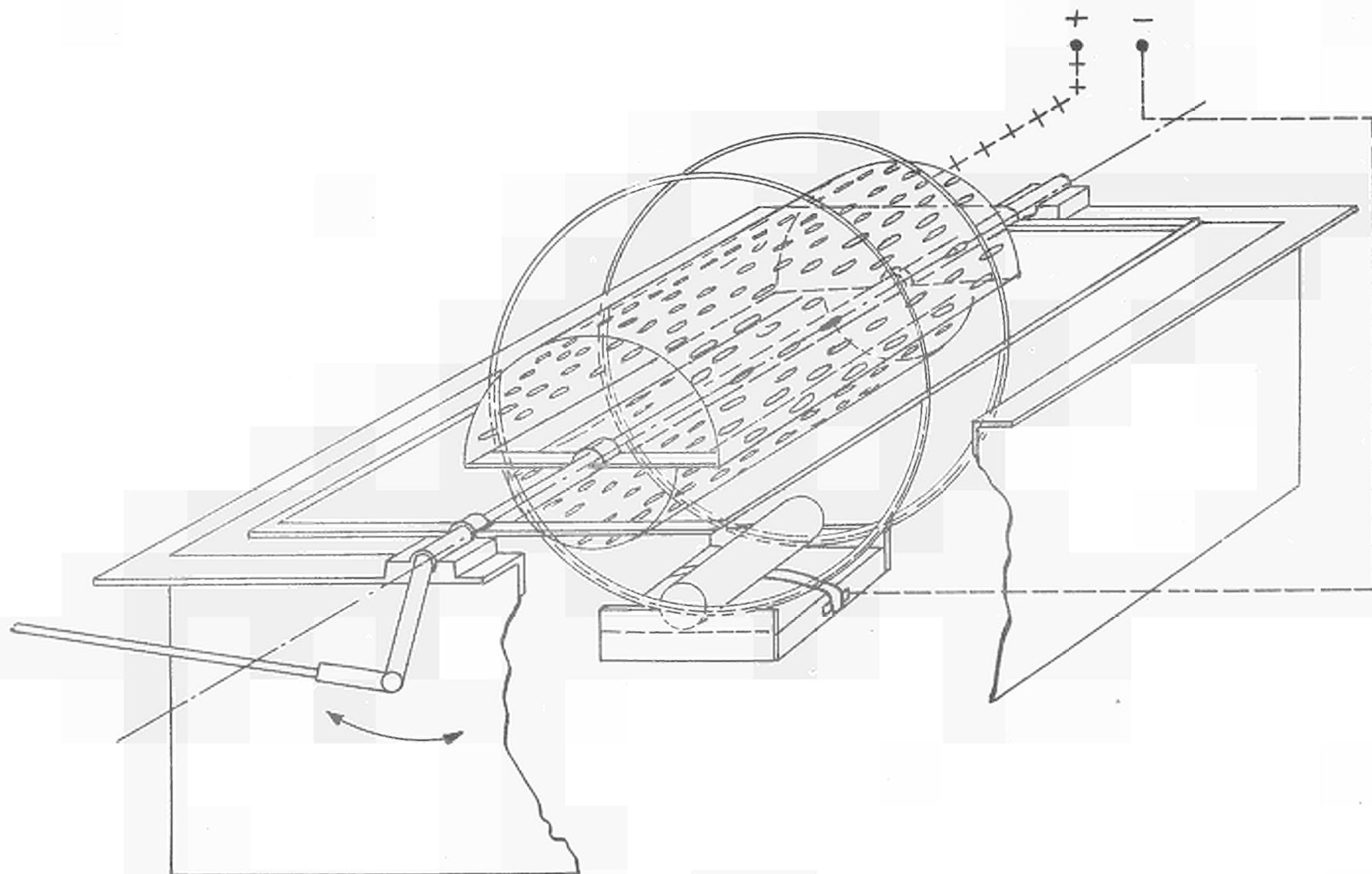


Fig. 2

Appareil pour le décapage et le revêtement électrolytique des métaux.



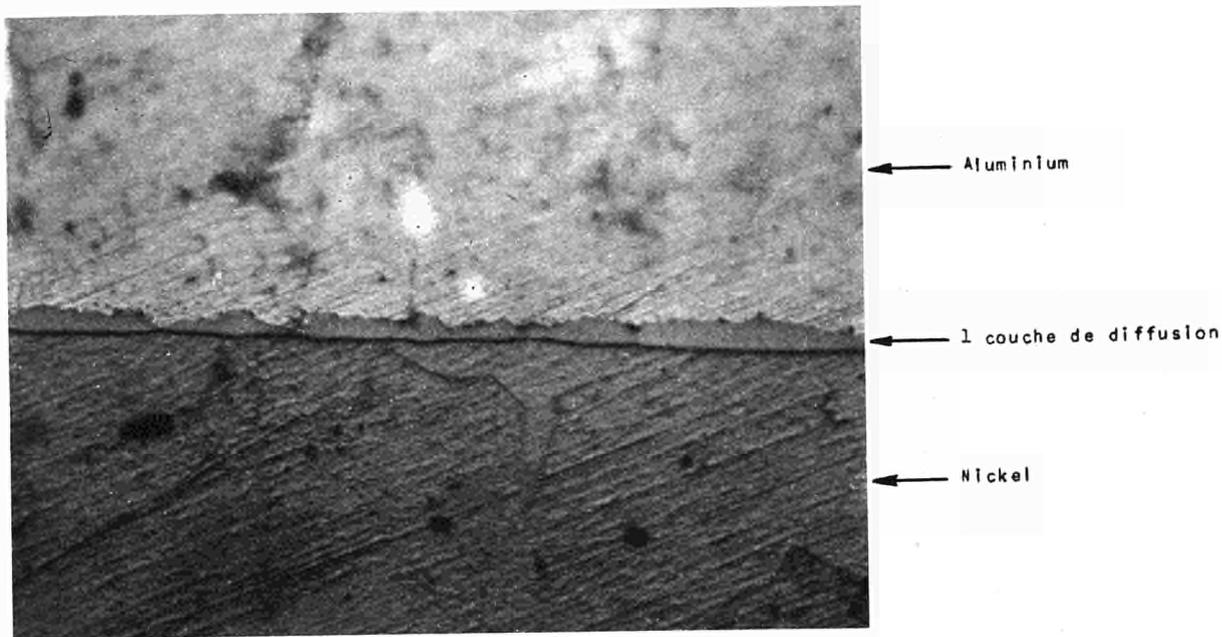


Fig. 3 - Décapage de l'aluminium dans le bain n°1 (NaOH, puis HNO<sub>3</sub>).  
Diffusion à 500°C pendant 1 heure. (X 1000)

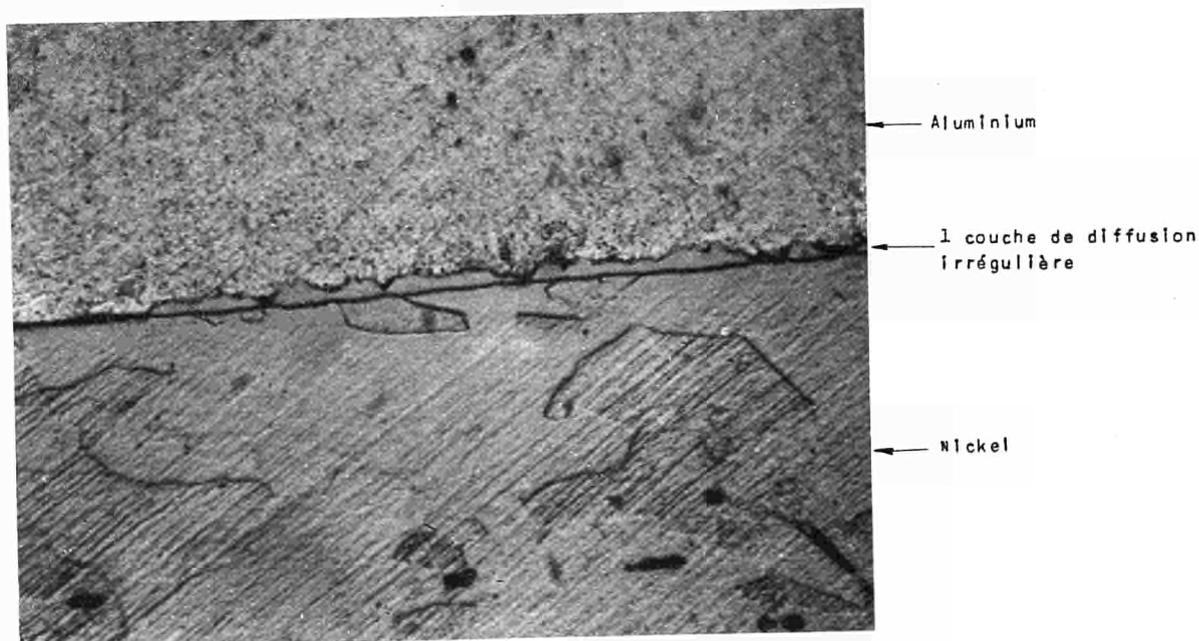


Fig. 4 - Décapage de l'aluminium dans le bain n°2 (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub>).  
Diffusion à 500°C pendant 1 heure. (X 1000)

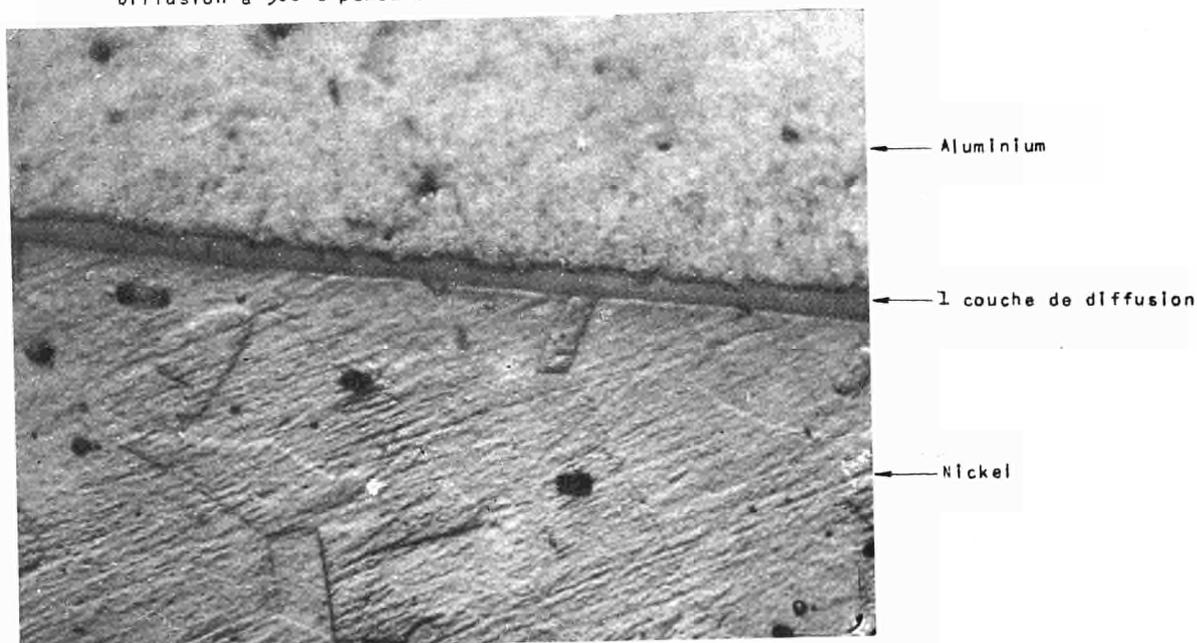


Fig. 5 - Décapage de l'aluminium dans le bain n°5 (HClO<sub>4</sub> + CH<sub>3</sub>COOH).  
Diffusion à 500°C pendant 1 heure. (X 1000)



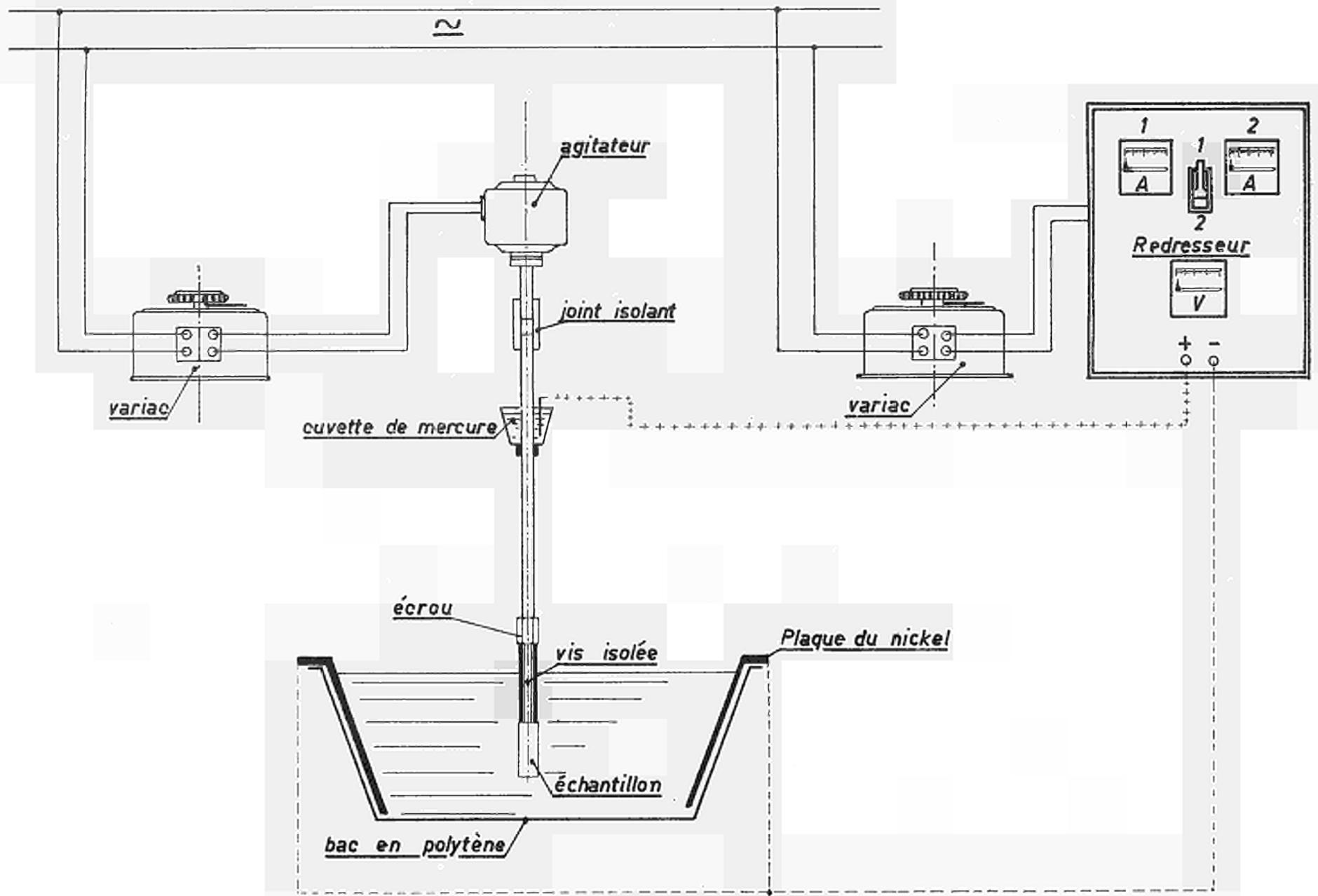


Fig. 6



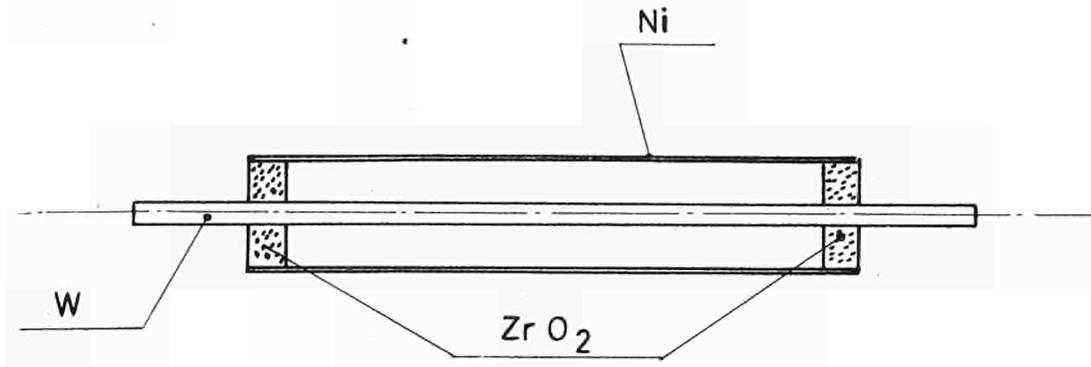


Fig. 7 - Evaporateur.

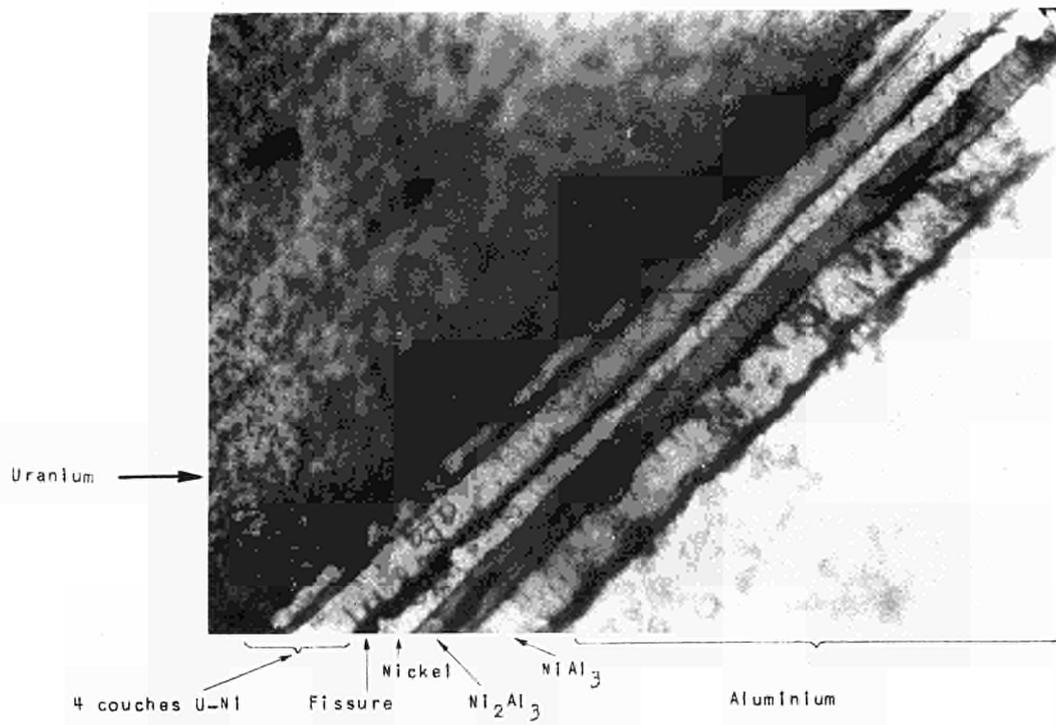


Fig. 8 - Gainage U-Ni-Al - prédiffusion 1 h 575°C - gainage : 1 h 525°C - 700 kg/cm<sup>2</sup>.  
Barreau n° 56 (X 1500)

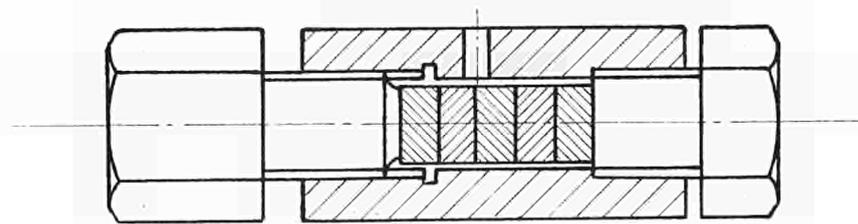


Fig. 9 - Schéma de la capsule de titane.



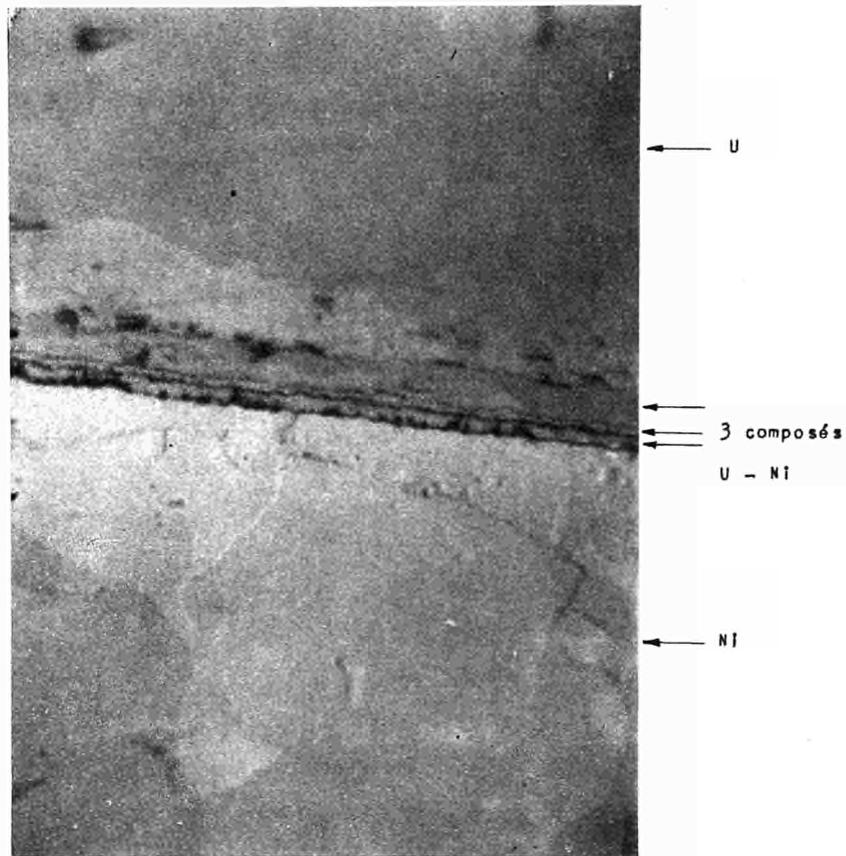


Fig. 10 - Couple uranium-nickel après 1 h à 600°C dans la capsule de titane -  
polissage électrolytique - attaque chimique. X 2.000

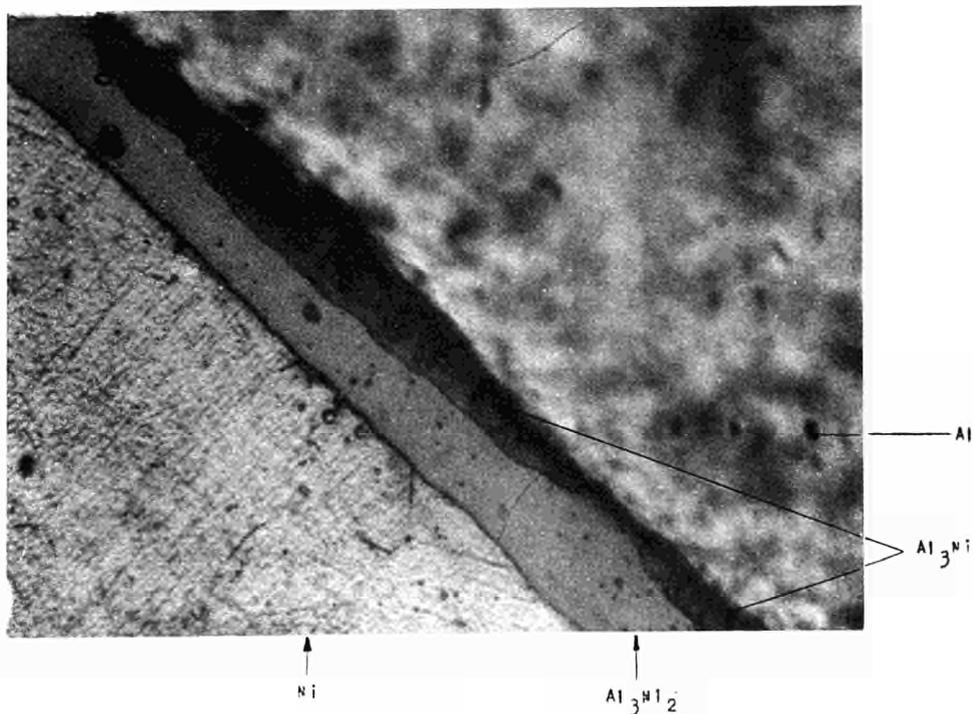


Fig. 11 - Couple Al-Ni  $10^6$  s à 400°C X 1000  
Même attaque. Irrégularité de l'épaisseur relative des deux composés.



fil tungstène

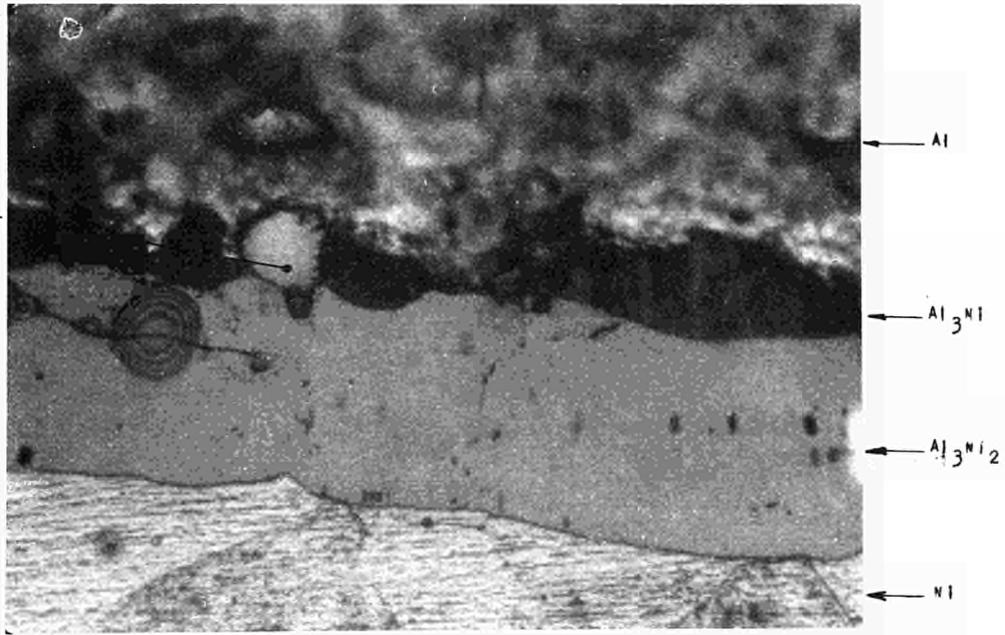


Fig. 12 - Couple Al-Ni  $10^6$  s à  $460^\circ\text{C}$  X 1000.  
 Attaque - 10 s nitrique - acétique 50 : 50 + 2 s lactique - nitrique -  
 fluorhydrique 30 : 10 : 10. Le fil repère en tungstène est nettement  
 visible en dehors de la zone de diffusion.

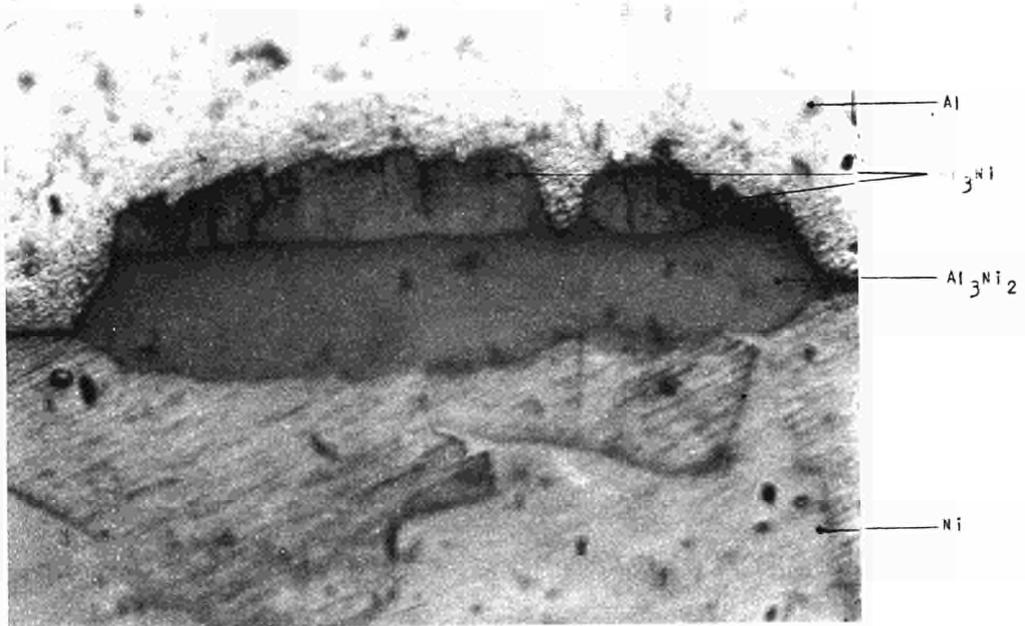


Fig. 13 - Couple Al-Ni  $10^6$  s  $430^\circ\text{C}$  X 1000 même attaque.  
 Région avec mauvaise diffusion. La pente raide, de la droite séparant  
 $\text{Al}_3\text{Ni}$  et Al et la pente plus douce de la droite séparant  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  et Al  
 sont nettement visibles à gauche, ainsi que la courbe normale de sé-  
 paration  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  - Ni. La concavité vers le haut de la ligne de sépara-  
 tion  $\text{Al}_3\text{Ni}$  -  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  est très visible à droite.



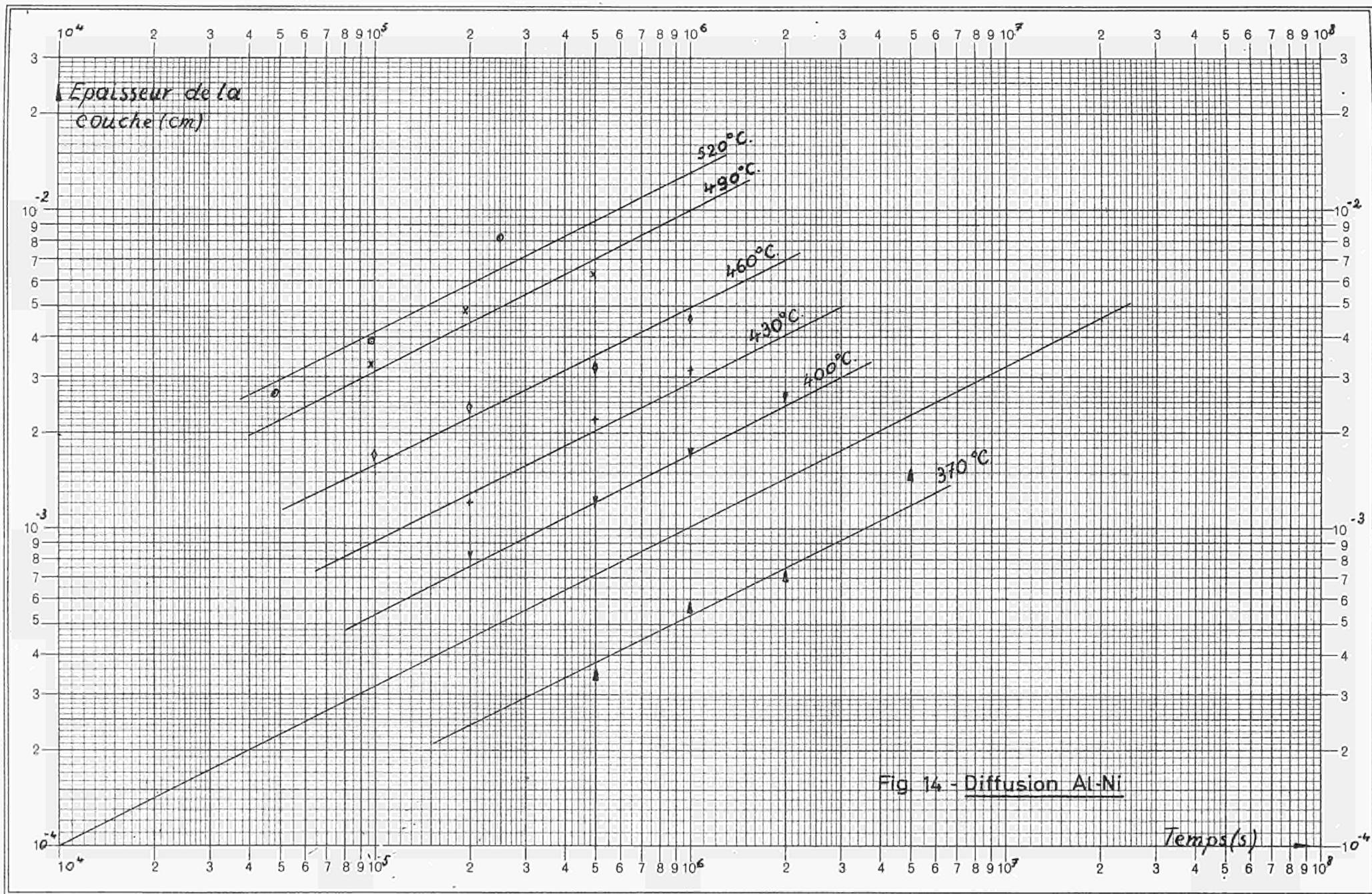
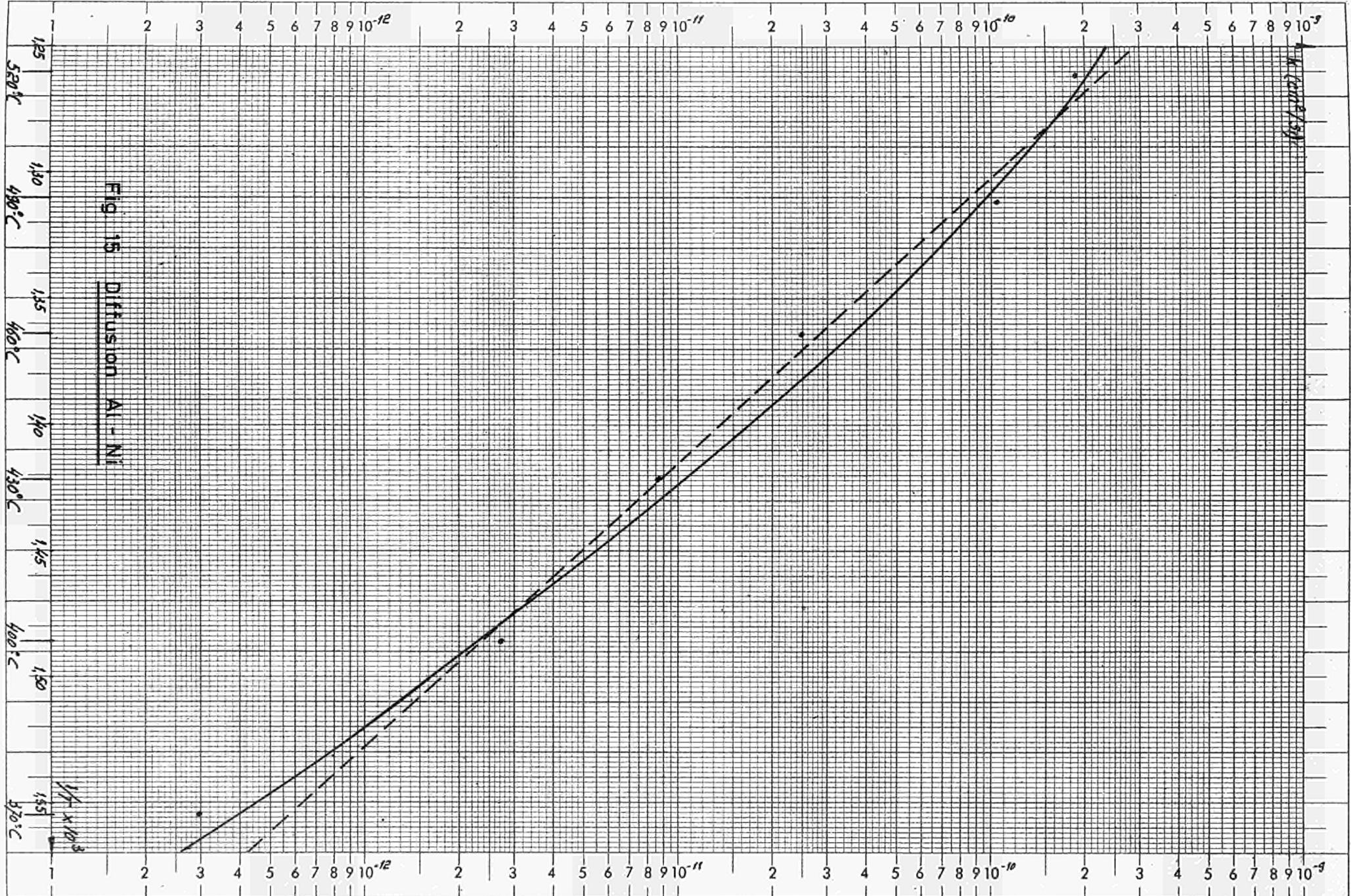


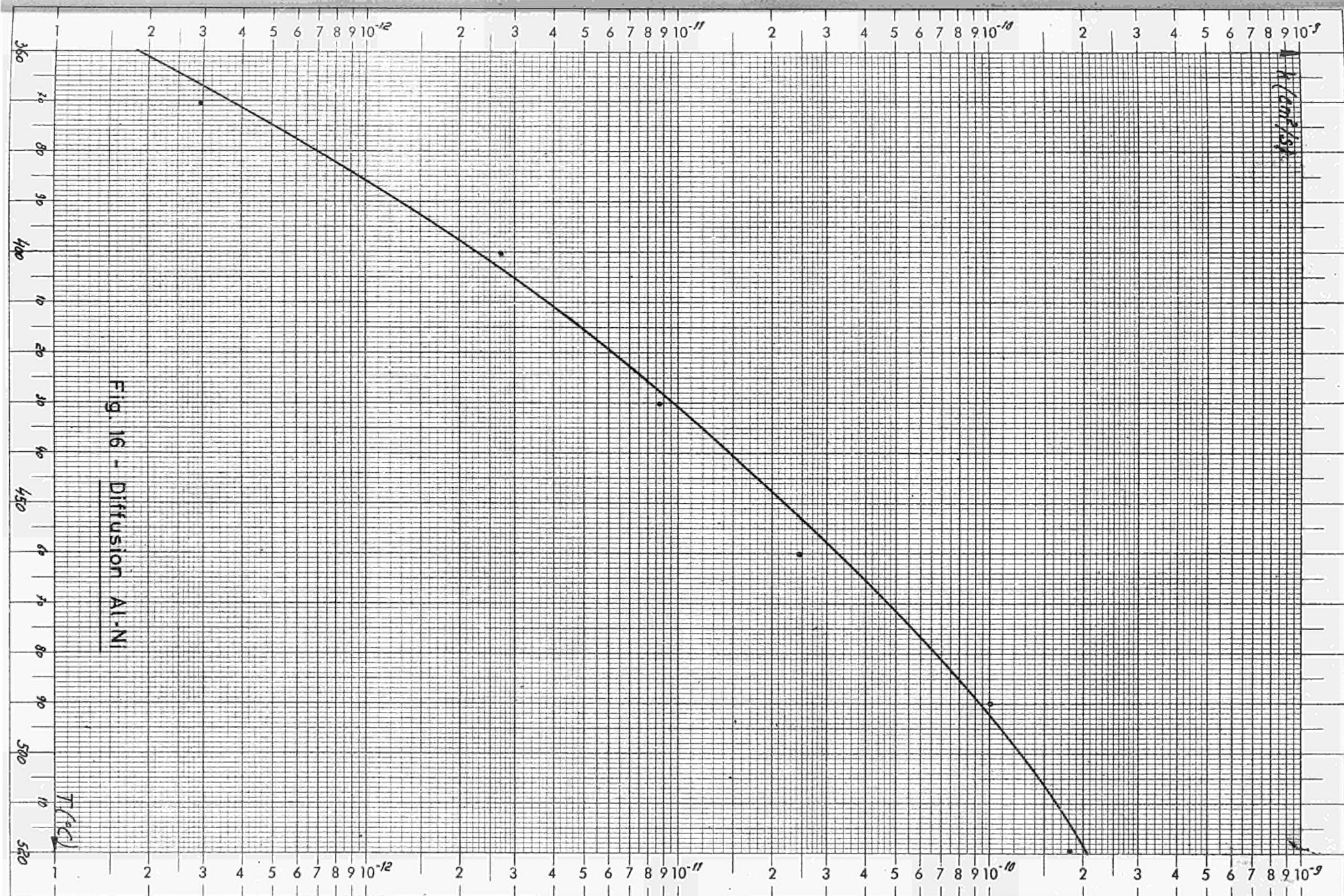
Fig 14 - Diffusion Al-Ni

Logar. Teilung } 1-300 u. 1-10000 Einheit } 62,5 mm  
 Division } Unité }











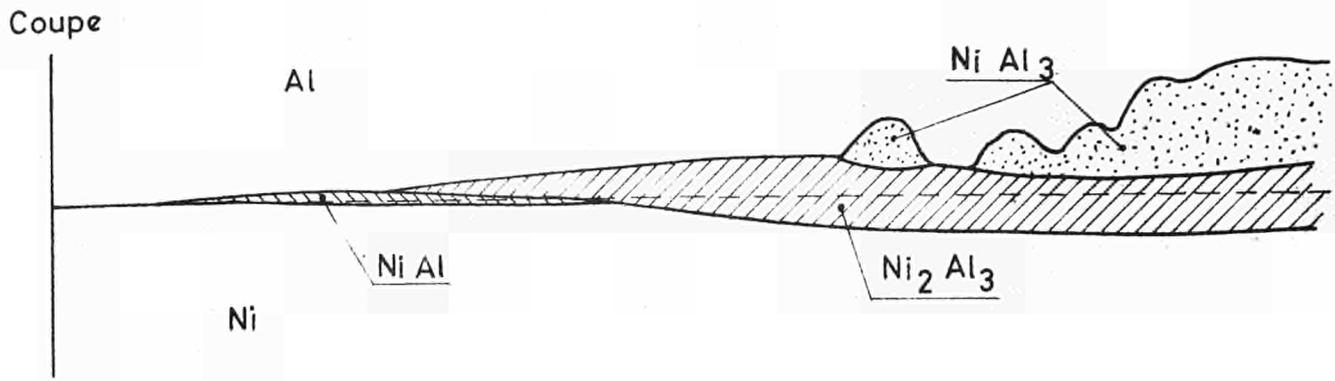


Fig. 17 - Schéma de la variation de la diffusion le long d'un morceau de barreau Al-Ni coupé avant recuit.

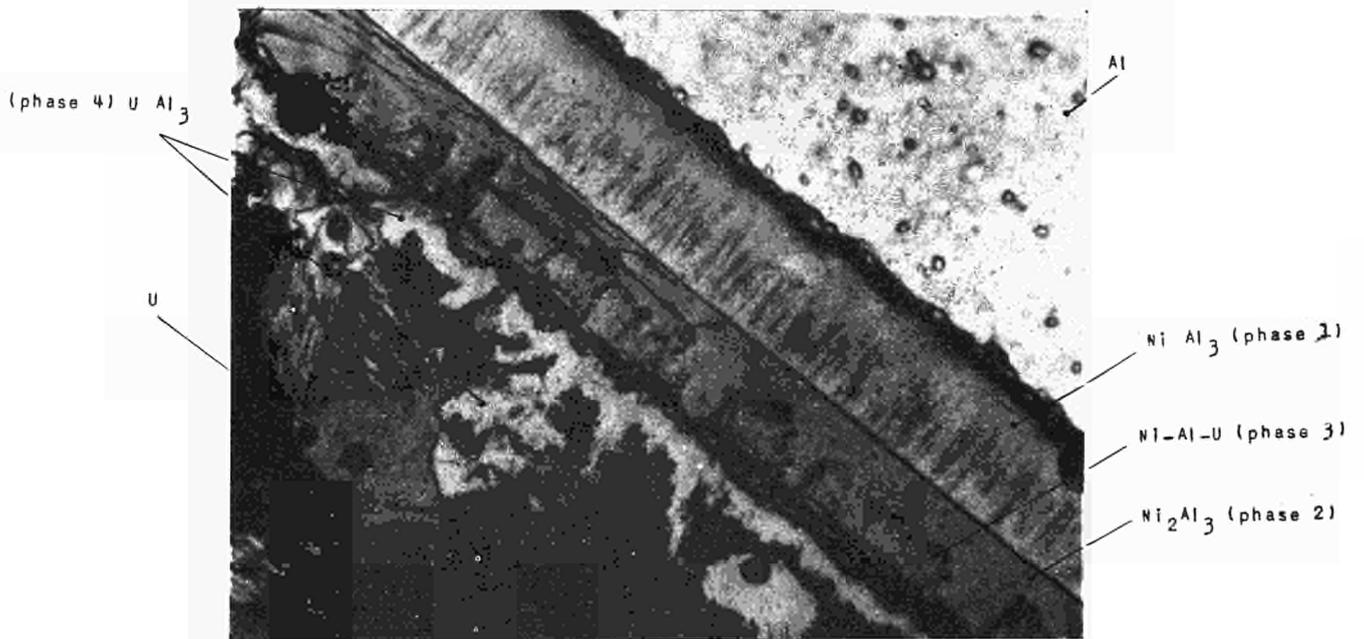


Fig. 18 - Diffusion Al-Ni-U-12 $\mu$ Ni.  $3 \cdot 10^6$  s à 400°C. (X 750)



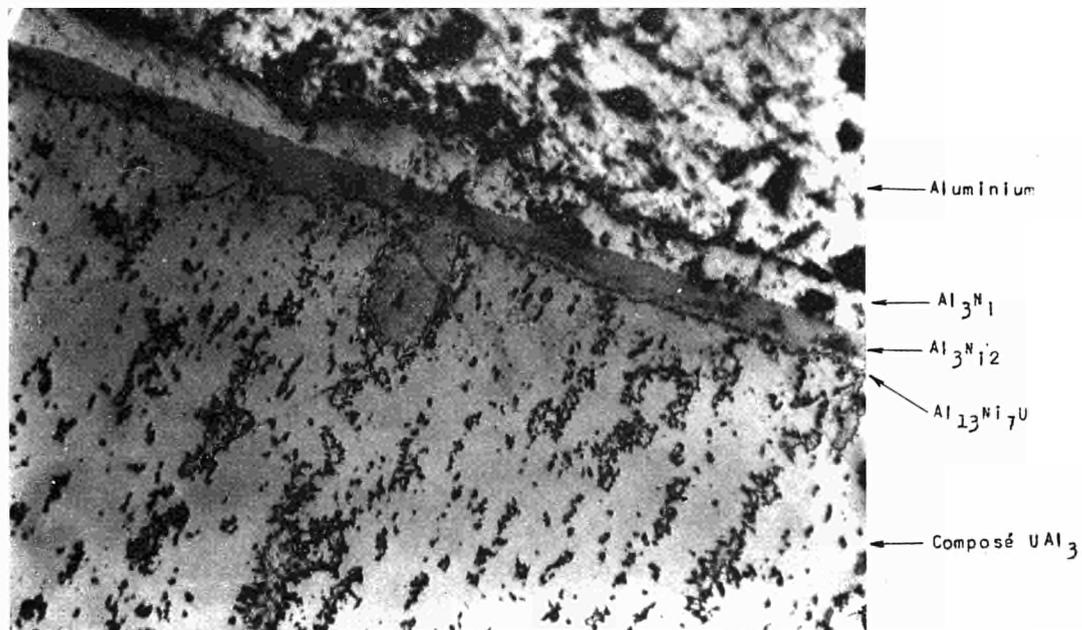


Fig. 19 - Echantillon UNA 08 (X 750), détail de la couche de diffusion près de l'aluminium.

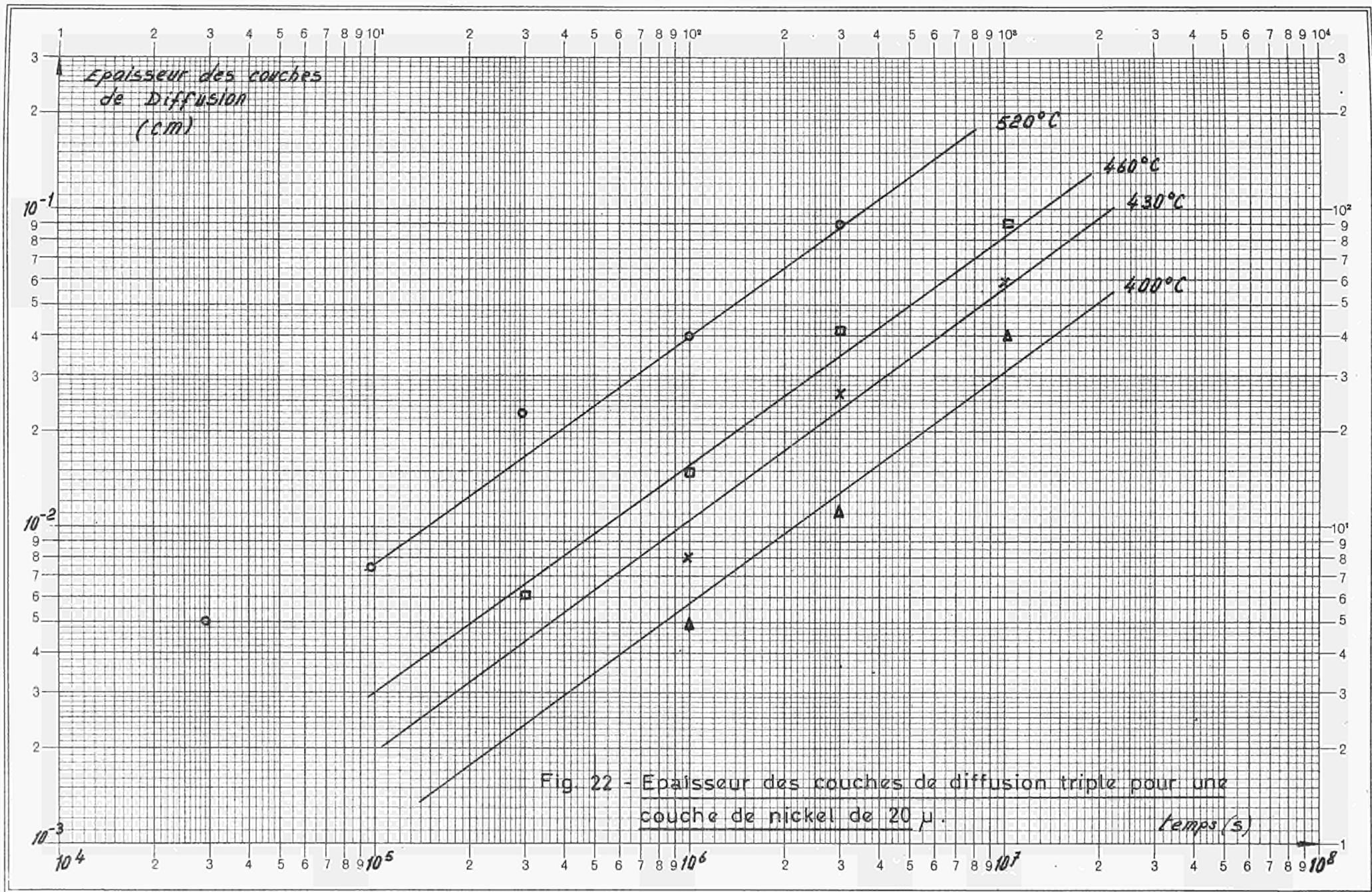


Fig. 20 - Echantillon UNA 11 - nickel 8 $\mu$  -  $3 \cdot 10^4$  s à 520°C. (X 750)

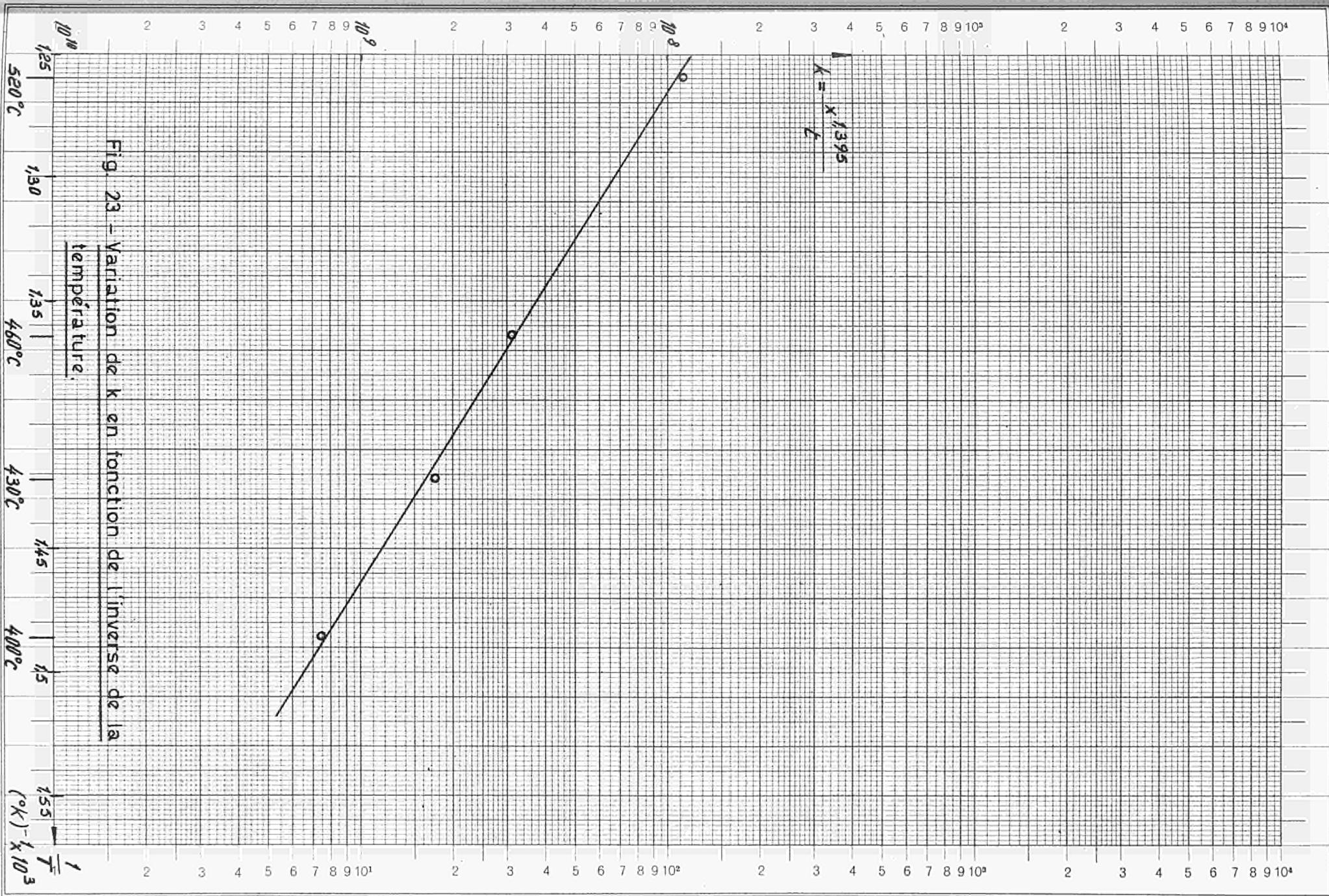


Fig. 21 - Môme échantillon - Plage différente. (X 1250)









Logar. Teilung } 1-10000 Einheit } 62,5 mm  
 Division } Unité }



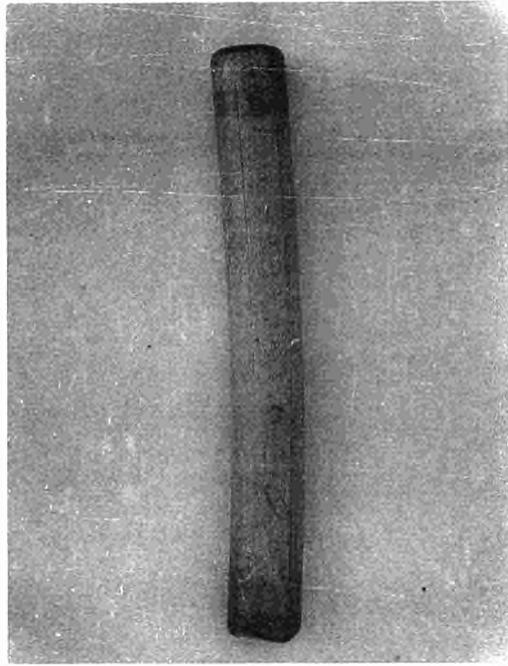


Fig. 24 - UNA 08 (x1),  $10^6$  s à 520°C.

Courbure de l'élément due à un dépôt de nickel non uniforme.

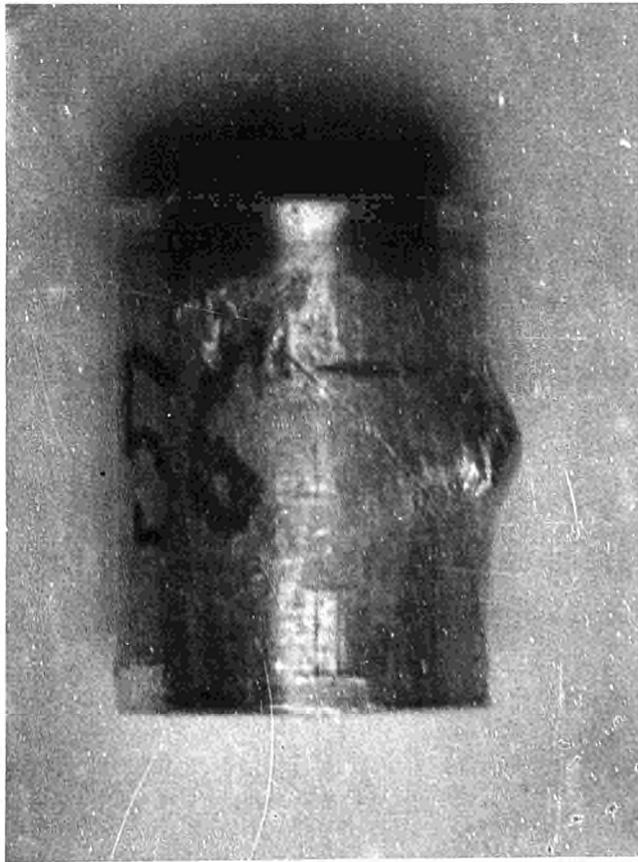


Fig. 25 - UNA 56 (5x),  $10^6$  s à 400°C.

Soufflure provoquée par une mauvaise liaison lors du gainage.



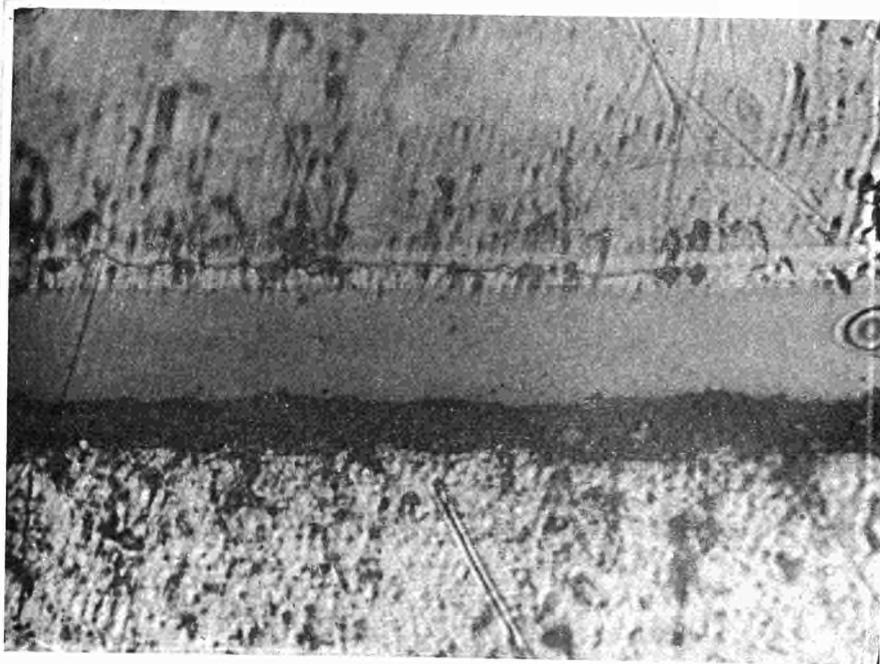


Fig. 26 - U - Ni - Al traitement :  $10^5$  s à  $520^\circ\text{C}$  - (25  $\mu\text{Ni}$ ).

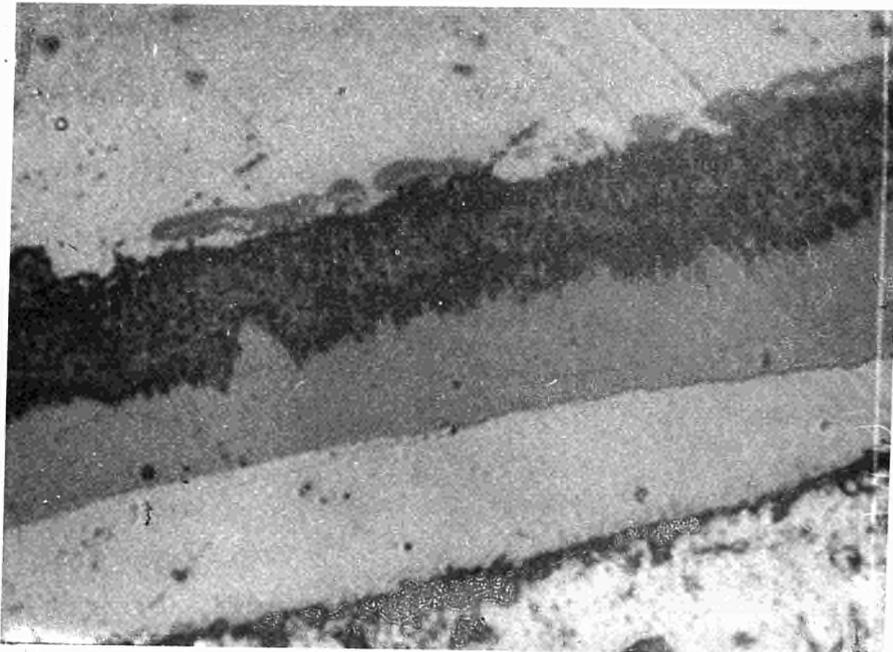


Fig. 27 - U-Ni-Al - traitement :  $3.10^4$  s à  $520^\circ\text{C}$  (15,5  $\mu\text{Ni}$ ).

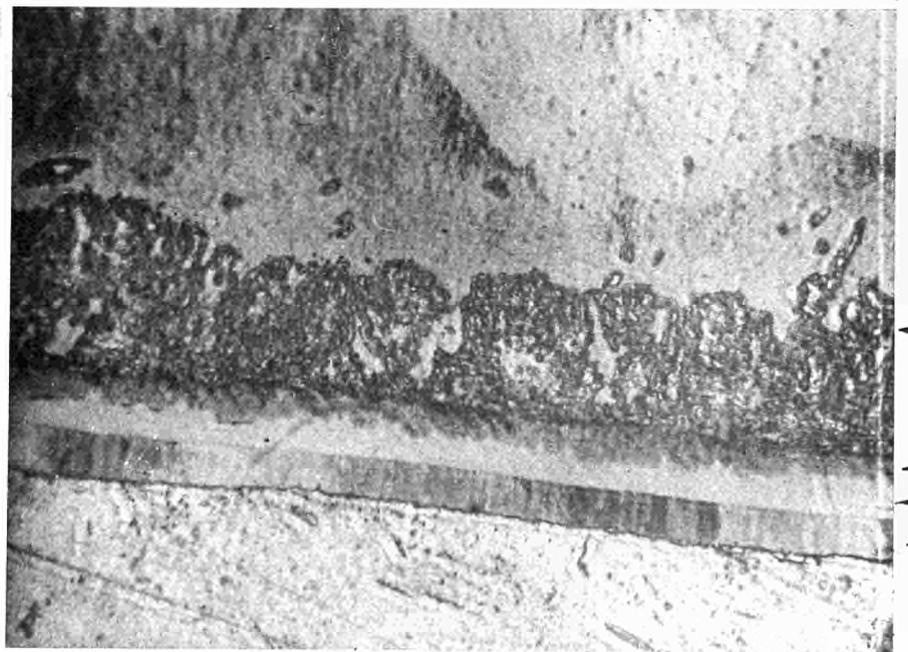


Fig. 28 - U-Ni-Al - traitement :  $3.10^3$  s à  $520^\circ\text{C}$  (28  $\mu\text{Ni}$ ).









CDNA00017FRC