

EUR 413.f

LIBRARY COPY

COMMUNAUTÉ EUROPÉENNE DE L'ÉNERGIE ATOMIQUE - EURATOM

ETUDE DU CHROME
COMME LIAISON METALLIQUE ANTIDIFFUSANTE
ENTRE URANIUM ET ALUMINIUM

par

M. FOURE |
H. MONTI | (CERCA)
R. THEISEN (EURATOM)

1963



Programme ORGEL

Rapport établi par la
COMPAGNIE POUR L'ETUDE ET LA REALISATION DE COMBUSTIBLES ATOMIQUES

Contrat EURATOM No 020-61-4 - ORGF

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 cocontractants 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 décrit 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.

Les noms des auteurs sont repris par ordre alphabétique.

Ce rapport est vendu au prix de 100,— francs belges, sur demande adressée à : PRESSES ACADEMIQUES EUROPEENNES - 98, Chaussée de Charleroi, Bruxelles 6.

Le paiement se fait par versement :

— à la BANQUE DE LA SOCIETE GENERALE (Agence Ma Campagne) — Bruxelles — 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 413.f — ETUDE DU CHROME COMME LIAISON METALLIQUE ANTIDIFFUSANTE ENTRE URANIUM ET ALUMINIUM ».

Ce document a été reproduit à partir de la meilleure copie disponible.

EUR 413.f

COMMUNAUTÉ EUROPÉENNE DE L'ÉNERGIE ATOMIQUE - EURATOM

ETUDE DU CHROME COMME LIAISON METALLIQUE ANTIDIFFUSANTE ENTRE URANIUM ET ALUMINIUM

par

M. FOURE }
H. MONTI } (CERCA)
R. THEISEN (EURATOM)

1963



Programme ORGEL

Rapport établi par la
COMPAGNIE POUR L'ETUDE ET LA REALISATION DE COMBUSTIBLES ATOMIQUES

Contrat EURATOM No 020-61-4 - ORGF

1. The first part of the document is a list of names and addresses.

2. The second part of the document is a list of names and addresses.

3. The third part of the document is a list of names and addresses.

4. The fourth part of the document is a list of names and addresses.

5. The fifth part of the document is a list of names and addresses.

6. The sixth part of the document is a list of names and addresses.

7. The seventh part of the document is a list of names and addresses.

8. The eighth part of the document is a list of names and addresses.

9. The ninth part of the document is a list of names and addresses.

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION.	8
SECTION I - Chromage électrolytique de l'uranium.	11
Chapitre 1 - Décapage de l'uranium avant chromage.	11
Chapitre 2 - Chromage électrolytique de l'uranium.	15
Chapitre 3 - Caractéristiques des dépôts de chrome.	20
Chapitre 4 - Essais de déchromage.	23
SECTION II - Etude de la diffusion uranium-chrome.	24
Chapitre 1 - Considérations théoriques préliminaires.	24
Chapitre 2 - Diffusion U-Cr entre échantillons massifs.	27
Chapitre 3 - Diffusion U-Cr sur échantillons d'uranium chromé.	30
Chapitre 4 - Conclusions.	33
SECTION III - Etude de la diffusion chrome-aluminium.	34
Chapitre 1 - Données et essais d'orientation.	34
Chapitre 2 - Etude de la diffusion Cr-Al sur aluminium chromé électrolytiquement.	36
Chapitre 3 - Diffusion Cr-Al entre uranium chromé et gaine d'aluminium A5.	40
Chapitre 4 - Diffusion entre Cr et aluminium fritté.	48
SECTION IV - Etude de la diffusion triple uranium-chrome-aluminium.	49
SECTION V - Réalisation et étude d'éléments combustibles miniatures.	51
CONCLUSIONS GENERALES.	55

* * *

LISTE DES TABLEAUX

I	- Caractéristiques du bain de chromage de Passal.	16
II	- Microdureté du chrome électrolytique en fonction de la densité de courant.	21
III	- Influence du recuit sur la dureté du chrome électrolytique.	22
IV	- Transformation à l'état solide des alliages U-Cr.	24
V	- Traitements de diffusion U-Cr en phase α entre échantillons massifs.	27
VI	- Comparaison de la diffusion dans les systèmes U-Ni et U-Cr.	28
VII	- Diffusion U-Cr sur échantillons d'uranium chromé.	31
VIII	- Composés définis du système Cr-Al.	34
IX	- Comparaison de la diffusion dans les systèmes Cr-Al et Ni-Al.	35
X	- Détermination des épaisseurs diffusées dans les systèmes Cr-Al et Ni-Al à 450°C.	37
XI	- Détermination des épaisseurs diffusées dans les systèmes Cr-Al et Ni-Al à 500°C.	38
XII	- Interdiffusion Cr-Al sous pression.	39
XIII	- Interdiffusion Cr-Al entre uranium chromé et aluminium.	46
XIV	- Interdiffusion Cr-Al fritté.	48
XV	- Analyse à la microsonde électronique d'un couple U-Cr-Al.	50
XVI	- Cyclage thermique de triplets U-Cr-Al.	54

* * * *

LISTE DES FIGURES

- PLANCHE I - Caractéristiques du bain de Passal.
- PLANCHE II -
- Fig. 1 - Echantillon d'uranium décapé électrolytiquement x 2
 - Fig. 2 - Aspect de l'interface uranium chrome électrolytique x 200
 - Fig. 3 - Structure de 2 dépôts de chrome superposés. Lumière polarisée x 200
 - Fig. 4 - Structure fine d'un dépôt de chrome. Lumière polarisée x 400
- PLANCHE III - Diagramme d'équilibre U-Cr et transformations à l'état solide.
- PLANCHE IV -
- Fig. 1 - Echantillon d'uranium chromé traité en phase α x 800
 - Fig. 2 - Diffusion U-Cr en phase β entre échantillons massifs x 150
 - Fig. 3 - Diffusion U-U 5% Cr en phase β x 200
 - Fig. 4 - Diffusion U-U 5% Cr en phase γ x 150
- PLANCHE V -
- Fig. 1 - Diffusion de chrome électrolytique Passal dans l'uranium en phase γ x 400
 - Fig. 2 - Diffusion de chrome électrolytique Bornhauser dans l'uranium en phase γ x 400
 - Fig. 3 - Diffusion de chrome Passal dans l'uranium en phase γ puis en phase β x 200
- PLANCHE VI - Analyse par balayage automatique à la microsonde électronique d'un échantillon d'uranium chromé en bain de Bornhauser et traité en phase γ .
- Fig. 1 - Micrographie optique.
 - Fig. 2 - Répartition du chrome.
 - Fig. 3 - Répartition de l'uranium.
- PLANCHE VII - Diagramme d'équilibre Cr-Al.
- PLANCHE VIII -
- Fig. 1 - Interdiffusion entre Al et Cr massifs à 450°C x 200
 - Fig. 2 - Aluminium chromé, traité 24 h. à 450°C sous vide x 500
 - Fig. 3 - Diffusion Al-Cr irrégulière dans un triplet gainé et traité à 600°C. x 600
 - Fig. 4 - Diffusion Al-Cr régulière dans un triplet gainé et traité à 600°C. x 600
- PLANCHE IX - Epaisseurs des couches diffusées dans les systèmes Cr-Al et Ni-Al à 450 et 500°C.
- PLANCHE X - Vitesses instantanées de croissance des couches diffusées dans les systèmes Cr-Al et Ni-Al à 450 et 500°C.

- PLANCHE XI - Éléments miniatures U-Cr-Al.
- PLANCHE XII -
Fig. 1 - Triplet U-Cr-Al traité 15 h. à 500°C sous vide x 400
Fig. 2 - Triplet U-Cr-Al traité 15 h. à 500°C sous 40 kg/cm² x 300
Fig. 3 - Triplet U-Cr-Al traité 25 h. à 550°C sous vide x 100
Fig. 4 - Aspect de la liaison U-Cr-Al après cyclage thermique
- PLANCHE XIII - Analyse à la microsonde d'un triplet U-Cr-Al traité 5 h.
à 500°C.
- PLANCHE XIV - Micrographie d'un triplet U-Cr-Al traité 85 h. à 500°C sous
40 kg/cm² et diagrammes d'analyse à la microsonde.
- PLANCHE XV - Triplets U-Cr-Al cyclés. Aspect après dégainage.
- PLANCHE XVI - Radiographies d'éléments cyclés à 450 et 400°C.
- PLANCHE XVII - Radiographies d'éléments cyclés à 350°C.

ETUDE DU CHROME COMME LIAISON METALLIQUE ANTIDIFFUSANTE
ENTRE URANIUM ET ALUMINIUM

RESUME.

Une solution basée sur des considérations métallurgiques, mécaniques et neutroniques, a permis de mettre en évidence l'interêt possible du chrome comme liaison métallique antidiffusante entre uranium et aluminium.

Le chromage électrolytique de l'uranium a été étudié et un processus opératoire simple mis au point qui permet d'obtenir des dépôts sains et adhérents.

L'interdiffusion entre uranium et chrome a été étudiée entre des échantillons passifs des deux métaux purs ou de leurs alliages, et sur des dépôts électrolytiques.

L'interdiffusion entre chrome et aluminium a été étudiée sur de petits éléments d'uranium chromé électrolytiquement, gainés en aluminium A5 et traités dans différentes conditions de Temps, Température et Pression. La composition des différentes zones de diffusion a été déterminée par analyse à la microsonde électronique, notamment dans le cas de percée de la barrière de chrome où se produit une diffusion triple U-Cr-Al.

Des essais de cyclage thermique ont été effectués sur des éléments combustibles miniatures en vue de tester le comportement du dépôt de chrome électrolytique et la résistance de la liaison entre coeur et gaine.

SUMMARY

A choice based upon metallurgical, mechanical and neutronic considerations demonstrate interest of chromium as a metallic bonding diffusion barrier between uranium and aluminium.

The electroplating of chromium on uranium has been investigated and a simple process was developed giving sound and adherent electrolytic depositions.

The interdiffusion between uranium and chromium was investigated both between bulk samples of the two pure metals or their alloys and on electrolytic depositions. Interdiffusion between chromium and aluminium was studied on small scale chromium plated uranium elements with A5 type aluminium canning and heat treated under various conditions of time, temperature and pressure.

The composition of the various zones of diffusion was determined by means of an electron microprobe, specially in the case of the total consumption of the chromium barrier where a ternary diffusion U-Cr-Al occurs. Several tests of thermal cycling were run on small scale fuel elements in an attempt to prove the behaviour of the electrolytic deposition of chromium and the resistance of the bonding between the core and the can.

INTRODUCTION

1°/ OBJECTIF RECHERCHE.

L'étude confiée par EURATOM à la CERCA se rapporte à la version "combustible métallique" envisagée pour le réacteur ORGEL. Selon cette version, le gainage serait effectué en aluminium. Or la température prévue sur gaine étant de l'ordre de 450°C, il est nécessaire de prévoir entre uranium et aluminium une barrière empêchant ou limitant considérablement leur interdiffusion. Celle-ci a en effet pour résultat de former le composé U-Al₃ fragile, et de provoquer la migration d'uranium vers l'extérieur de la gaine.

Cependant, pour assurer de bonnes caractéristiques de transfert de chaleur, il faut que cette barrière constitue en même temps une liaison en diffusant modérément avec l'uranium et l'aluminium, d'où la recherche d'une "liaison métallique antidiffusante".

2°/ CHOIX DU CHROME COMME LIAISON POSSIBLE.

Nous avons guidé notre choix d'après les critères suivants :

- Absence d'eutectique à bas point de fusion avec Aluminium ou Uranium.
- Facilité de mise en oeuvre.
- Section efficace d'absorption aussi faible que possible.
- Formation d'eutectiques à bas point de fusion : Cuivre, Argent, Silicium, Magnésium qui forment avec Aluminium des eutectiques fondant au-dessous de 600°C sont à éliminer.
- Facilités de mise en oeuvre : Molybdène, Niobium, Titane, Vanadium, Béryllium peuvent être envisagés comme liaisons possibles. Mais il faudrait avoir recours pour leur dépôt à la métallisation sous vide, ce qui ne manquerait pas de poser un difficile problème technologique pour l'éventuelle fabrication industrielle de tels éléments.
- Trois métaux retiennent l'attention, offrant des caractéristiques voisines : Fer, Nickel, Chrome. Tous trois :
 - sont faciles à déposer par voie électrolytique,
 - ne forment pas avec Uranium et Aluminium d'alliage à très bas point de fusion,
 - possèdent une section efficace d'absorption acceptable.
- Le Nickel a fait l'objet de nombreuses études dans ce but, et figurait déjà au programme de recherches d'EURATOM.
- Le Chrome présente sur le Fer les avantages suivants :
 - Inaltérabilité du dépôt (le fer rouille).
 - Absence de composés définis dans le diagramme U-Cr.
 - Section efficace d'absorption du même ordre (2,9 contre 2,5).

Nous avons donc retenu le Chrome comme liaison antidiffusante possible entre Uranium et Aluminium et procédé à la présente étude en vue de préciser ses possibilités.

SECTION I = CHROMAGE ELECTROLYTIQUE DE L'URANIUM.

Etant donnée la fragilité bien connue des dépôts de chrome, il nous est immédiatement apparu que l'alternative qui aurait consisté à chromer intérieurement la gaine, ne pouvait être retenue : le dépôt serait détruit au gainage.

Seul est à envisager le chromage de l'uranium. Deux voies s'offraient, l'une électrolytique classique, tout au moins pour les métaux autres que l'uranium, l'autre, la chromisation, plus récente et séduisante dans le cas des aciers (1).

Pendant il apparaît immédiatement que la chromisation, basée sur la décomposition thermique de fluorure de chrome gazeux à des températures supérieures à $> 850^{\circ}\text{C}$, ne peut s'appliquer à l'uranium en raison de la réactivité chimique de ce dernier.

Nous avons donc étudié la voie électrolytique.

- Le décapage préalable de l'uranium a une influence prépondérante sur la qualité des dépôts : nous avons mis au point une méthode de décapage électrolytique en solution chlorhydrique qui donne satisfaction.
- Deux formules classiques de bains de chromage ont été essayées, dont l'une (bain de Passal) a été définitivement adoptée pour la suite de l'étude.
- Nous avons mis au point une gamme opératoire simple qui permet de réaliser sur uranium des dépôts de chrome sains et adhérents, résistant par exemple à plusieurs franchissements des points de transformation de l'uranium (sous vide).

SECTION II = ETUDE DE LA DIFFUSION URANIUM-CHROME.

Un examen théorique du problème, basé sur le fait qu'entre Uranium et Chrome il ne se forme pas de composé défini, nous a permis de choisir une méthode pour le résoudre : par étude de la diffusion entre Uranium et alliage Uranium-Chrome nous avons pu déterminer les valeurs du coefficient de diffusion du chrome dans l'uranium à 700°C (β) et 800°C (γ).

Nous avons mis en évidence une importante interdiffusion entre Uranium et Chrome par traitements en phases β et γ d'échantillons d'uranium chromés électrolytiquement, ce qui démontre la qualité de l'interface Uranium-Chrome et l'adhérence des dépôts.

Par contre nous n'avons jamais mis en évidence, même au microanalyseur électronique, d'interdiffusion Uranium-Chrome par traitement en phase α , ni entre échantillons massifs, ni sur dépôts électrolytiques.

SECTION III = ETUDE DE LA DIFFUSION CHROME-ALUMINIUM.

Après quelques essais comparatifs de l'interdiffusion dans les couples Aluminium-Chrome et Aluminium-Nickel sur échantillons massifs, la diffusion Aluminium-Chrome a été étudiée sur plaquettes d'aluminium chromé électrolytiquement. Les courbes de croissance de la couche interdiffusée en fonction du temps ont été tracées à 450° et 500°C , et comparées aux courbes publiées concernant la diffusion Aluminium-Nickel. L'analyse à la microsonde électronique indique que la couche interdiffusée est constituée de trois composés définis, sur 7 que comporte le diagramme d'équilibre Aluminium-Chrome.

Puis la diffusion Aluminium-Chrome a été étudiée entre échantillons d'uranium chromé et gaine d'aluminium. Bien que les conditions d'une interdif-fusion régulière n'aient pu être déterminées, ces essais ont mis en évidence la grande influence d'une pression même faible sur le phénomène.

Quelques essais de diffusion entre Uranium chromé et Aluminium fritté sont ensuite rapportés.

SECTION IV = ETUDE DE LA DIFFUSION TRIPLE URANIUM-CHROME-ALUMINIUM.

Quelques échantillons dans lesquels la barrière de chrome avait par place complètement interdiffusée avec la gaine ont été examinés au microscope et à la microsonde électronique. On constate une migration importante de l'Alu-minium formant des précipités caractéristiques d' $U-Al_3$ dans l'Uranium. Par contre, la diffusion inverse de l'uranium ne franchit pas la dernière couche interdiffusée Aluminium-Chrome et n'atteint donc pas la gaine.

SECTION V = REALISATION ET ETUDE D'ELEMENTS COMBUSTIBLES MINIATURES.

Des éléments combustibles miniatures comportant un coeur d'Uranium chromé gainé d'aluminium, ont été réalisés afin de tester leur tenue au cyclage thermique. Le comportement du dépôt de chrome s'est avéré satisfaisant. La tenue au cyclage des éléments filetés, compte-tenu des sévères conditions d'essai, est également acceptable.

SECTION I

CHROMAGE ELECTROLYTIQUE DE L'URANIUM

Alors que le nickelage électrolytique de l'uranium a fait l'objet de nombreuses recherches et publications, nous n'avons eu connaissance que d'une seule étude antérieure concernant le chromage effectué au Département de Métallurgie du C.E.A. dans le Laboratoire de MM. CORIOU et CHAUVIN (2). L'auteur retient les conditions opératoires suivantes qui seront détaillées plus loin.

- Décapage préalable chimique selon le processus de Lietazke.
- Chromage électrolytique en bain de Passal.
- Diffusion U-Cr : non observée en phases α ni β .
- Quelques diffusions observées par traitement à 820°C. Mais la plupart des dépôts se décollent avant que la température de diffusion soit atteinte, et leur fissuration au refroidissement est systématique.

Cette thèse constituait un excellent travail d'approche du problème, dont nous sommes partis pour nos propres recherches.

CHAPITRE I = Décapage de l'uranium avant chromage.

Il nous est vite apparu que le chromage lui-même soulèverait moins de difficultés, du moins pour le revêtement d'éprouvettes, que le décapage préalable dont dépend essentiellement la qualité du dépôt. Quatre voies ont été étudiées :

- Décapage de Lietazke.
- Décapage chimique nitrique.
- Polissage électrolytique.
- Décapage électrolytique chlorhydrique.

I. 1.1. Méthode de Lietazke.

Cette attaque ayant été étudiée et recommandée pour le nickelage (3) et le chromage électrolytique de l'uranium, il était naturel de l'essayer d'abord.

Elle consiste en immersions alternées dans HCl-12 N et NO₃H-11 N. Le premier produit une très vive attaque de l'uranium et un gravage macrographique de la surface, le second sert à dissoudre la couche d'oxydes et oxychlorures formés par le premier, aussi sa concentration peut-elle varier selon les auteurs de 6 N à 11 N.

Résultats de nos essais :

Après ce décapage, on obtient d'excellents dépôts de chrome sur l'uranium.

Cependant cette méthode est peu commode d'emploi en raison des inconvénients suivants :

- L'attaque chlorhydrique d'abord lente devient brusquement très violente et, étant irrégulièrement répartie à la surface des pièces, crée des surfaces très corrodées et piquées (cavités de l'ordre de 1 mm. de profondeur). La diminution de concentration de HCl n'apporte aucune amélioration. Au-dessous de 8 N, l'attaque se réduit à la formation de quelques piqûres; au-dessus elle devient violente après un temps d'incubation variable.
- Dissolution importante d'uranium : une pastille ϕ 12 x 3 mm. perd 7% de son poids après un décapage de 2 minutes.
- Le brillantage nitrique est long et ne dissout pas toujours parfaitement la couche noire.

I. 1.2. Décapage chimique nitrique.

Contrairement à l'attaque chlorhydrique, l'attaque nitrique est progressive. En opérant à 90°C avec de l'acide dilué à 30% dans l'eau (environ 4 N), on obtient des surfaces lisses et brillantes. La durée du décapage dépend de l'état d'oxydation de l'éprouvette. Sur un échantillon sablé au préalable, moins de 5 mn. suffisent.

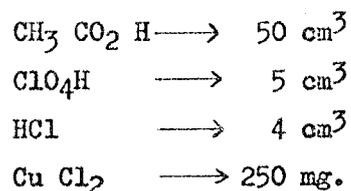
Le chrome déposé après cette préparation présente une excellente apparence, un bon pouvoir de recouvrement, et une adhérence satisfaisante à froid. Malheureusement ces dépôts se décollent lorsque l'uranium est porté en phase β , même lentement, traduisant par là un manque redhibitoire d'adhérence.

I. 1.3. Polissage électrolytique.

Il est bien connu, et nous l'avons vérifié pour le chromage, que les polissages électrolytiques classiques, tant en bains sulfo ou phospho-chromiques que perchloriques, passivent les surfaces d'uranium et ne permettent pas un bon accrochage des dépôts électrolytiques. (Il faut noter que les dépôts sont bien formés, mais manquent totalement de liaison avec le support : sur une éprouvette cylindrique on arrive à faire glisser en entier le tube que constitue le dépôt).

Outre les bains classiques, nous avons essayé quelques solutions originales, qui bien qu'elles aient échoué, méritent cependant d'être mentionnées :

- Polissage électrolytique dans le bain de chromage (Passal) par inversion de courant : bon polissage sous 12 - 15 volts, dépôts bien formés, mais aucune adhérence.
- Polissage électrolytique en bains dépassivants : en ajoutant à des bains acéto-perchloriques moins de 1% de sels de métaux nobles (Ag Au Pt Cu) on obtiendrait après polissage des surfaces d'uranium dépassivées, protégées par un mince dépôt du métal noble, et aptes à la diffusion de dépôts métallisés (4). Nos essais sous 15 volts avec le bain suivant recommandé par les auteurs, ne nous ont donné aucune amélioration d'adhérence.



I. 1.4. Décapage chlorhydrique électrolytique.

Le but recherché était de conserver les avantages du décapage chlorhydrique, tout en maîtrisant la réaction. Il était logique de penser y parvenir par la voie électrolytique qui devrait permettre l'utilisation de solutions plus diluées.

Effectivement, en milieu ClH à 10% dans l'eau, on obtient sous faible tension une attaque anodique très progressive. Bien que les conditions ne soient pas critiques, nous pouvons définir le mode opératoire suivant :

- Température ambiante.
- Tension : 2 volts.
- Procéder par 3 à 4 immersions d'environ 10 sec. entrecoupées de rinçages à l'eau.
- Brillantage final en solution nitrique à 30% à 90°C.

L'emploi d'ultrasons de fréquence 23 KHz permet de réduire à quelques secondes ce brillantage, même à la température ambiante.

Ce procédé permet d'obtenir des surfaces beaucoup moins piquées qu'après décapage de Lietazke, la macrostructure étant finement révélée. (Planche II-1). La perte de poids n'excède pas 0,7% soit une dissolution d'environ 10 μ contre 40 à 60 μ par le procédé de Lietazke.

Les coupes micrographiques montrent que la surface d'uranium dessine des micro-indentations dans lesquelles s'accroche le dépôt de chrome. Nous verrons plus loin que l'adhérence des dépôts obtenus sur plus de 300 éprouvettes est parfaite.

I. 1.5. Traitement complet de préparation de l'uranium avant chromage.

- Usinage : L'usinage doit être suivi d'une passe de rectification au papier 600 afin d'éliminer toutes les traces d'outils, qui se sont révélées incompatibles avec l'obtention de dépôts réguliers.
- Sablage humide : L'opération est de pratique courante en galvanoplastie, pour éliminer les pellicules d'oxydes et graver les surfaces. Nous l'avons donc naturellement incluse dans le processus de préparation. Indiscutablement elle constitue un bon point de départ, constant pour les traitements de préparation, rendant ceux-ci indépendants du temps de stockage des pièces par exemple. Cependant le sablage active notablement les surfaces qui se réoxydent rapidement. Aussi doit-il être effectué moins de deux heures avant le décapage. Dans une installation industrielle, l'opération serait à incorporer dans la chaîne, comme cela est pratiqué pour le chromage de l'aluminium.
- Dégraissage au trichloréthylène, opération rendue plus rapide et efficace par l'emploi d'ultrasons.
- Lavage à l'eau courante.
- Attaque chlorhydrique anodique.
- Lavage immédiat à l'eau courante.
- Attaque nitrique à 30% à 90°C ou à l'ambiante avec agitation ultrasonore.

- Lavage à l'eau courante.
- Transport en bain de chromage.

Tous les temps d'exposition à l'air nécessités par les transports des pièces doivent être réduits au plus strict minimum après l'opération de décapage anodique.

CHAPITRE 2 = Chromage électrolytique de l'uranium.

Suivant les renseignements donnés par COLLOT (2), nous avons essayé d'abord le chromage en bain de Passal qui nous a donné de bons résultats et qui fut utilisé, sauf essais particuliers, pour l'ensemble du contrat.

Nous avons également étudié comparativement le bain de Bornhauser et diverses solutions en vue de pallier la porosité inhérente aux dépôts de chrome électrolytique.

I. 2.1. Chromage en bain de Passal:

I. 2.1.1. Composition et propriétés :

CrO ₃	→	300 g
SO ₄ Sr	→	15 g
Si F ₆ K ₂	→	40 g
H ₂ O	→	1000 g

Ce bain est autorégulateur, c'est à dire que, grâce à la présence de sulfate de strontium, la teneur en anions catalyseurs est constante. De plus l'anion Si F₆⁻² accroît notablement le rendement cathodique, la vitesse de déposition et le pouvoir de pénétration.

I. 2.1.2. Caractéristiques du bain :

- Température du bain :

De nombreux essais montrent sans ambiguïté que dès 50°C il se produit une forte corrosion de l'uranium et le dépôt perd toute adhérence. Nous nous sommes donc astreints à travailler à l'ambiante, ce qui est obtenu facilement par un serpentin de refroidissement à circulation d'eau et l'agitation du bain par un agitateur magnétique. Dans ces conditions il n'est pas nécessaire d'agiter les pièces.

Il faut remarquer que le maintien à basse température entraîne automatiquement l'impossibilité de réaliser sur uranium des chromages brillants, ceux-ci étant obtenus vers 40-50°C.

- Densité de courant :

Elle n'est pas un facteur critique, puisque des dépôts sains peuvent être obtenus entre 50 et 140 A/dm². Nous avons couramment adopté 80-100 A/dm². Signalons que, conformément à la technique bien établie dans l'utilisation des bains de chromage, nous pratiquons un "coup de courant" de 150-200 A/dm² durant les 30 premières secondes d'électrolyse. Par contre l'inversion de courant au démarrage est défavorable; les pièces sont introduites sous polarisation cathodique.

- Vitesse de déposition :

La vitesse de déposition croît presque linéairement avec la densité de courant jusqu'à 100 A/dm², beaucoup plus rapidement au-delà.

TABEAU I

Densité de courant A/dm ²	Vitesse de déposition μ/heure	Rendement % en courant
50	43	19
75	65	19
100	92	20
125	155	27

- Rendement de courant :

Le rendement exprime le rapport entre les poids réel et théorique, déposés par la quantité d'électricité considérée. Pour le déterminer il faut mesurer l'intensité, le temps et le poids déposé. Or ce poids n'est pas mesurable facilement, du fait que sitôt après décapage l'échantillon doit être transporté dans le bain de chromage, et aussi en raison de la corrosion produite à l'affleurement du bain. Aussi pratiquement calcule-t-on le rendement à partir des mesures de vitesse de déposition.

$$\rho \% = 1300 \frac{d}{\sigma t} \quad \text{avec } d = \text{Epaisseur déposée en } \mu$$

$$\sigma = \text{Densité de courant en A/dm}^2$$

$$t = \text{Durée d'électrolyse en mn.}$$

Les résultats figurent dans le Tableau I et Planche I. On remarque que le rendement reste pratiquement constant dans le domaine de densité de courant utilisée. Sa valeur de 20% correspond à celle qui est généralement conseillée en chromage dur.

I. 2.1.3. Conditions pratiques d'utilisation.

Nous avons chromé 4 sortes d'éprouvettes :

- Eprovettes pour l'étude du chromage ϕ 6 x 60 mm, chromées unitairement. L'anode est un tube de plomb de 70 mm. de diamètre, la cathode étant disposée au centre. Dans les conditions normales de densité de courant il n'est pas nécessaire d'abattre les angles, le dépôt n'ayant pas tendance à former d'arborescences.
- Eprovettes pour essais de diffusion U-Cr, hémicylindriques ϕ 10 x 32 mm. Dans ce cas l'anode située à 10 cm de la pièce comprend 2 éléments : une anode principale hémicylindrique parallèle à la face hémicylindrique de l'éprouvette, et une anode secondaire plane parallèle à la face plane de l'éprouvette. Les dépôts ainsi obtenus sont d'épaisseur très uniforme.
- Eprovettes pour essais de diffusion du triplet U-Cr-Al ϕ 10 x 10 mm. Elles sont chromées 3 par 3, tenues immergées par un fil d'aluminium verni, serti dans les pièces.
- Eléments combustibles miniatures ϕ 10 x 80 mm. Par suite de la faible capacité de notre générateur de courant continu, le chromage de ces pièces a dû être effectué en deux fois. Pour éviter la corrosion à la ligne d'affleurement du bain, la moitié réservée était protégée par un vernis cellulosique résistant également au décapage nitrique chaud. Le bourrelet de chrome formé au recouvrement s'élimine facilement par avivage et les éprouvettes offrent après chromage un aspect continu (Planche XI).

Cependant au cours des traitements ultérieurs de diffusion à 550°C et de cyclage thermique, nous avons constaté d'assez fréquents décollements du dépôt dans cette zone.

Une partie de ces éléments comportait un filetage au pas de 4 mm. profond de 0,3 - Nous n'avons jamais noté de manque de chromage à fond de filet ni d'arborescence au sommet, la grande distance anode-cathode, d'environ 15 cm, favorisant une distribution uniforme des lignes de courant.

Dans tous les cas, les éprouvettes étaient fixes, le bain étant refroidi par circulation d'eau et agitation magnétique.

I. 2.2. Chromage en bain de Bornhauser.

I. 2.2.1. Composition et propriétés :

Le bain de Bornhauser fut mis au point pour le chromage des métaux réactifs tels que le zinc (5). La composition la plus utilisée est la suivante :

Cr O ₃	—————>	330 g/l
NaOH	—————>	48 "
Cr ₂ O ₃	—————>	6 "
SO ₄ H ₂ (d = 1,84)	—————>	0,6"

(La composition originale ne contenait pas d'acide sulfurique).

Les caractéristiques de ce bain, comparativement aux bains acides seraient :

- Non agressivité vis à vis des métaux réactifs.
- Possibilité d'emploi de très fortes densités de courant (jusqu'à 1000 A/dm²).
- Meilleur rendement de courant, croissant avec la densité de courant (20% pour 5 A/dm² - 37% pour 250 A/dm²).
- Obtention de dépôts moins durs et moins fissurés. En fonction de la densité de courant, Bornhauser distingue 2 variétés de chrome :
 - Avec des densités modérées, le chrome est bleuâtre et dur, comparable au chrome obtenu en bains acides.
 - Avec des densités élevées, le chrome est jaunâtre, moins dur et plus ductile.

Ces propriétés sont certainement en relation avec le dégagement d'hydrogène qui diminue lorsque la densité de courant croît.

I. 2.2.2. Utilisation dans le cas de l'uranium:

Une série d'échantillons ϕ 10 x 10 mm. a été chromée dans ce bain. Les conditions optimales sont les suivantes :

- Composition ci-dessus.
- Tension : 6 volts.
- Densité de courant 150-160 A/dm²
- Température 30°C.
- Vitesse de déposition environ 180 μ /heure.
- Rendement de courant, environ 40 %.

Les dépôts sont gris-bleu, relativement brillants. Nous verrons plus loin que leurs caractéristiques sont semblables à celles des dépôts de Passal quant à la dureté.

Par rapport au bain de Passal, il se présente ainsi :

- Avantages : ne corrode pas l'uranium.
- Inconvénients : préparation et utilisation plus délicates en raison de la sensibilité à la température (décomposition du tétrachromate dès 40°C) et de l'absence de régulateur.

En fait, pour des raisons non identifiées, quelques éprouvettes seulement ont pu être correctement chromées. Mais dans ce cas nous verrons que l'adhérence des dépôts était excellente (parag. II. 3.3.)

Une caractéristique, signalée par Bornhauser, est l'aptitude à la diffusion du chrome déposé avec ce bain. Nous verrons que les résultats obtenus dans la diffusion U-Cr confirme le fait. Faute d'un nombre suffisant d'échantillons corrects nous n'avons pu le vérifier dans le cas de la diffusion Cr-Al.

I. 2.3. Essais de chromage non poreux.

La porosité des dépôts de chrome est un fait bien établi, attribué à l'existence de "fissures" (cf. I. 3.2.). Nous avons effectué quelques essais en vue de diminuer cette porosité dont les résultats sont rassemblés ci-dessous.

I. 2.3.1. Bain de chromage sans fissure :

Il existe dans le commerce des bains "sans fissure" de compositions non divulguées. Nous avons essayé le bain RF 1120 de Pélissier-Deinert, dont les conditions d'emploi sont : 30 A/dm² - 45°C - 20 µ/h.

Nous avons fait deux essais :

- l'un en déposant 2 µ par dessus un dépôt de Passal, solution qui ne saurait être retenue pour un élément combustible puisque la couche "sans fissure" disparaîtrait par diffusion avec l'aluminium,
- l'autre en intercalant 2 µ de ce dépôt entre 2 Passal; on ne peut en effet déposer directement le chrome sans fissure sur l'uranium étant donnée la température de 45°C nécessaire et incompatible avec l'uranium.

Dans les deux cas les dépôts obtenus sont sains, mais la résistance à la corrosion ne s'en est pas trouvée améliorée comme nous verrons plus loin (I. 3.5).

I. 2.3.2. Chromage avec nickelage intermédiaire :

Si le chromage du nickel est une opération classique, en revanche le nickelage du chrome est inusité et difficile. Utilisant le bain de nickelage sans bore mis au point par CHAUVIN et CORIOU (3),

SO ₄ Ni	—————>	70,4 g.
NH ₄ Cl	—————>	5,4 g.
H ₂ O	—————>	1000 g.
Densité de courant		2 A/dm ²

nous avons effectué 3 essais, dont aucun n'a donné de bon résultat, tant aux points de vue adhérence que résistance à la corrosion.

I. 2.3.3. Chromage multicouches :

Si la porosité des dépôts de chrome provient des fissures, on peut espérer diminuer cette porosité en superposant plusieurs couches dont les fissures ne coïncident pas. Entre chaque dépôt, nous inversons le courant dans le bain de chromage, pour attaquer le chromage précédent et faciliter l'accrochage. Deux séries d'échantillons ont été ainsi réalisées en bain de Passal :

- Dépôt 5 mn sous 100 A/dm^2 ; inversion 30 sec. Dépôt de 5 couches successives.
Épaisseur totale du dépôt : 10μ seulement.
- Dépôt 10 mn sous 100 A/dm^2 ; inversion 3 sec. 3 couches successives.
Épaisseur totale 50μ .

L'examen micrographique ne révèle aucune discontinuité dans les dépôts. Les structures basaltiques apparaissent continues dans toute l'épaisseur, et cependant, comme nous allons le voir, la résistance à la corrosion est nettement améliorée (I. 3.5).

CHAPITRE 3 = Caractéristiques des dépôts de chrome.

I. 3.1. Epaisseur :

L'épaisseur est mesurée soit au microscope (essai destructif), soit au moyen d'un appareil basé sur la mesure du temps de dissolution du dépôt (Ellomètre).

Examen micrographique :

Afin de protéger le dépôt de chrome et d'éviter les effets de bord, il faut le recouvrir d'un dépôt de nickel. Pour nettement séparer ces 2 dépôts, nous interposons une couche de cuivre. Le cuivre adhérant mal sur le chrome, nous procédons d'abord à un cuivrage alcalin de quelques μ , suivi d'un cuivrage acide épais, sur lequel le nickelage adhère correctement.

Le découpage des échantillons constitue un véritable test d'adhérence : avec de bons dépôts, aucune précaution particulière n'est nécessaire.

Le polissage s'effectue de façon classique aux papiers émeri sous eau et à la pâte diamantée.

On peut polir électrolytiquement les échantillons dans le bain suivant qui polit U et Cr sans creuser les interfaces :

PO ₄ H ₃	1 vol.
Glycérine	1 "
C ₂ H ₅ OH	1 "
Tension	15 volts

Mesure à l'Ellomètre :

L'appareil opère par dissolution du chrome. Lorsque l'uranium est atteint on note une brusque chute du potentiel. En chronométrant le temps de dissolution on détermine l'épaisseur du dépôt au moyen d'une table d'étalonnage. La méthode est rapide et non destructive. Elle n'est confirmée par l'examen micrographique que pour les faibles épaisseurs ($\leq 20 \mu$). Dans le cas particulier d'un élément combustible ORGEL où le dépôt de chrome serait limité à 15μ la méthode serait parfaitement valable.

I. 3.2. Structure des dépôts de chrome :

L'examen micrographique des dépôts en lumière polarisée révèle en général une structure basaltique (Planche II - 3 et 4). Ces "grains" basaltiques seraient en réalité des domaines de grains ayant une orientation voisine. Quant au grain véritable, P.A. JACQUET l'a mis récemment en évidence par microscopie électronique (6) : il présente l'aspect d'une fibre de $0,1 \mu$ de diamètre, de longueur variable. L'étude du recuit tend à prouver que cette fibre constitue bien le grain comme nous le verrons plus loin.

D'après P.A. JACQUET, les "fissures" des dépôts de chrome sont en réalité des inclusions d'hydrate de chrome, allongées parallèlement aux fibres. Cette nature chimique par opposition à des porosités réelles, semble démontrée par le fait qu'elles coalescent au cours de recuit à température élevée. Quoiqu'il en soit, faute sans doute d'une préparation micrographique adéquate, nous n'avons jamais mis les "fissures" en évidence dans nos dépôts malgré leur porosité démontrée par les essais de corrosion à l'eau bouillante.

I. 3.3. Adhérence des dépôts :

L'adhérence est une propriété essentielle facile à définir qualitativement, mais difficile à chiffrer. Nous la qualifions aux moyens de divers tests :

Essais d'arrachements brutaux :

Les bons dépôts résistent au choc au marteau, au sciage, à l'abrasion, etc ... : un fragment peut être arraché sans entraîner l'écaillage du dépôt alentour.

Essais de dureté :

L'essai que nous utilisons consiste à effectuer des empreintes Vickers très proches les unes des autres sous 3,5 - 5 et 10 kg. et noter l'apparition de fissures et l'écaillage du dépôt. Par exemple, un dépôt effectué après décapage nitrique seul, éclate et se détache par plaque sous 3,5 kg. Par contre après décapage tel que nous l'avons mis au point, si des fissures apparaissent sous 10 kg, on n'observe jamais d'éclatement du dépôt. De même une empreinte effectuée sous 20 kg. n'écaille pas un dépôt adhérent.

Essais de choc et cyclage thermique :

Les dépôts effectués après décapage nitrique seul, se décollaient par passage en phase β . Or des dépôts corrects (Passal ou Bornhauser) résistent aux tests suivants :

- Chauffage en γ et refroidissement.
- Trempe à l'eau depuis β .
- Trois cycles $\alpha \rightleftharpoons \beta$, suivis d'un passage en γ
- 70 cycles entre 450° et 15°C (trempe à l'eau).
- 100 " " 350° et 15°C (trempe à l'eau).

Nous voyons donc que l'adhérence des dépôts obtenus selon le mode opératoire décrit précédemment semble excellente. Une raison pourrait en être le micro-relief créé à la surface de l'uranium par le décapage anodique chlorhydrique, servant d'ancrage au dépôt de chrome. L'examen micrographique révèle en effet que le chrome pénètre parfaitement dans les anfractuosités de surface même les plus aigües. (Planche II - 2)

I. 3.4. Dureté des dépôts :

Variation avec la densité de courant :

La dureté des dépôts sous faible charge varie linéairement avec la densité de courant.

TABLEAU II

Densité de courant : A/dm ²	Microdureté Vickers : sous 20 g - Kg/mm ²
50	580
75	690
100	800
125	900

Variation avec les traitements de recuit :

La dureté décroît considérablement après recuit, pour les dépôts de Passal comme de Bornhauser.

TABLEAU III

Microdureté Vickers sous: 50 g. Etat	Dépôt Passal	Dépôt Bornhauser
Brut	820	800
Recuit 10 h. à 640°C	360	-
Recuit 15 h. à 825°C	-	260

C'est une propriété bien connue des dépôts de chrome électrolytique. P.A. JACQUET a montré par microscopie électronique que cet adoucissement résulte de deux phénomènes (6) :

- Recristallisation des fibres de chrome en grains equiaxes. Cette recristallisation est déjà très importante à 600°C.
- Coalescence des "fissures" en inclusions géométriques. En fait ce phénomène ne se produit qu'au dessus de 1000°C, ce qui explique que l'on n'obtienne pas par recuit même à 825°C, la dureté du chrome fondu : 150 à 200 Vickers.

I. 3.5. Essai de corrosion : par immersion dans l'eau bouillante (cf. I. 2.3.)

Après 3 heures de maintien, les dépôts suivants sont décollés, l'uranium apparaissant très oxydé :

- Dépôt de Passal.
- Dépôt de Bornhauser.
- Les deux dépôts "sans fissure".
- Dépôt avec nickel intermédiaire.

Par contre les 2 dépôts multicouches sont parfaitement adhérents.

Après un traitement supplémentaire de 3 heures, on constate une amorce d'écaillage de ces dépôts, mais ils adhèrent encore notablement dans leur ensemble.

La technique des dépôts multicouches constitue donc le meilleur remède, bien qu'imparfait, à la porosité des dépôts de chrome. Elle offre également l'avantage de sa grande simplicité.

CHAPITRE 4 = Essais de déchromage.

En pratique se pose le problème de la récupération des pièces mal chromées. La dissolution anodique chlorhydrique couramment utilisée ne peut convenir en raison de la corrosion de l'uranium. Quant à la dissolution alcaline, elle est contrariée par la formation sur la pièce d'une couche visqueuse; par contre l'application d'un champ ultrasonore, dispersant cette couche, lève la difficulté.

Mode opératoire : Solution de soude à 500 g/litre.

Tension : 3 volts.

Agitation ultrasonore : 23 KHz.

Vitesse de dissolution du chrome : 3 μ /mn.

SECTION II

ETUDE DE LA DIFFUSION URANIUM-CHROME

CHAPITRE I = Considérations théoriques préliminaires.

II. 1.1. Diagramme d'équilibre U-Cr.

En ce qui concerne les transformations à l'état solide, le diagramme est assez mal connu aux extrémités : la solubilité du chrome dans l'uranium est très faible, et celle de l'uranium dans le chrome n'a pas été décelée (7). Les passages des points de transformation de l'uranium donnent lieu à des réactions eutectoïdes, et l'on peut résumer ainsi les variations de solubilité du chrome au cours du refroidissement depuis 825°C d'un alliage U-Cr. (Planche III et Tableau IV).

TABLEAU IV

Réaction	Température	Variation de solubilité en atomes %
Refroidissement en γ	825 à 765°C	1,8 - 1,6 = 0,2 %
Eutectoïde $\gamma \rightarrow \beta$	765°C	1,6 - 1,0 = 0,6 %
Refroidissement en β	650°C	1,0 - 0,9 = 0,1 %
Eutectoïde $\beta \rightarrow \alpha$	650°C	0,9 - 0,2 = 0,7 %
Refroidissement en α	20°C	0,2 - 0,0 = 0,2 %

Il en ressort que les 2 importantes précipitations de Cr accompagnent les transformations $\gamma \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$.

II. 1.2. Essais d'interprétation analytique.

II. 1.2.1. Aspect qualitatif :

La concentration du chrome dans l'uranium par diffusion à une température θ est égale au maximum à la solubilité donnée par le diagramme d'équilibre.

Les précipités de diffusion seront d'autant plus visibles que sera grande la différence des solubilités entre θ et l'ambiante. Par exemple après diffusion en haut de α , la précipitation de chrome dans l'uranium, visible à l'ambiante sera au maximum de 0,2 at. % soit 0,042% en poids. Il sera difficile par micrographie de discerner ces 420 ppm de précipité et plus encore de mesurer l'épaisseur de la zone qu'ils intéressent.

(Nous verrons plus loin que l'utilisation de la microsonde de Castaing permet de lever cette difficulté).

II. 1.2.2. Aspect quantitatif :

Les calculs suivants sont inspirés des bases mathématiques réunies par CASTELMAN (8).

En supposant que les concentrations à l'interface restent égales aux solubilités limites à la température, θ et que la position de cet interface varie selon une loi parabolique avec le temps de diffusion, la solution de l'équation de diffusion peut s'écrire :

$$\frac{(C_0 - C_\alpha) \sqrt{D_\alpha} \cdot e^{-\frac{b^2}{4 D_\alpha}}}{1 + \operatorname{erf} \left(\frac{b}{b/2 \sqrt{D_\alpha}} \right)} - \frac{C_\beta \sqrt{D_\beta} \cdot e^{-\frac{b^2}{4 D_\beta}}}{1 - \operatorname{erf} \left(\frac{b}{b/2 \sqrt{D_\beta}} \right)} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot b (C_\alpha - C_\beta)$$

- C_0 = concentration initiale en uranium (= 100).
- C_α et C_β = concentrations en uranium aux limites de solubilités.
- $C_\alpha - C_\beta$ = variation de concentrations en uranium à l'interface.
- D_α et D_β = coef. de diffusion dans les solutions α et β .
- b = coef. de vitesse lié au déplacement de l'interface λ par la relation $\lambda = b \sqrt{t}$
- $\operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-z^2} dz$ fonction gaussienne d'erreur

Nous pouvons considérer comme négligeable la solubilité de l'uranium dans le chrome, donc $C_\beta = 0$, faisant une estimation par excès du déplacement d'interface. Il vient :

$$\frac{(C_0 - C_\alpha) \sqrt{D_\alpha} \cdot e^{-\frac{b^2}{4 D_\alpha}}}{1 + \operatorname{erf} \left(\frac{b}{2 \sqrt{D_\alpha}} \right)} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} b C_\alpha$$

posons $\lambda = 2 p \sqrt{D_\alpha t}$, il vient :

$$\frac{e^{-p^2}}{p [1 + \operatorname{erf}(p)]} = \sqrt{\frac{\pi}{D_\alpha}} \frac{C_\alpha}{C_0 - C_\alpha} \quad (\text{équation 1})$$

Le facteur p peut être déterminé si l'on connaît les concentrations à l'interface :

- C_α = concentration en uranium correspondant à la solubilité maximale.
- $C_0 - C_\alpha$ = concentration en chrome correspondante.

Connaissant p , on peut déterminer le coefficient de diffusion D par la relation $\lambda = 2 p \sqrt{D_\alpha t}$. Il suffit de mesurer le déplacement d'interface λ .

Considérons avec ADDA (9) un couple de diffusion constitué d'uranium d'une part et d'un alliage U-Cr d'autre part, de teneur en chrome C_{Cr} . En remarquant que dans ce cas la variation de concentration en uranium à l'interface vaut $C_\alpha - (C_0 - C_{Cr})$ il vient :

$$f(p) = \frac{e^{-p^2}}{p (1 + \operatorname{erf} p)} = \sqrt{\frac{\pi}{D_\alpha}} \frac{C_\alpha - (C_0 - C_{Cr})}{C_0 - C_\alpha} = \sqrt{\frac{\pi}{D_\alpha}} \left(\frac{C_{Cr}}{C_0 - C_\alpha} - 1 \right) \quad (\text{équation 2})$$

En remarquant que la fonction de p est décroissante, et que $C_{Cr} \ll C_{\alpha}$, on voit que la valeur de p , donc le déplacement d'interface, sera plus grande en utilisant un alliage U-Cr (équation 2) qu'en utilisant le chrome pur (équation 1), et ce, d'autant plus que la concentration en chrome de l'alliage sera plus faible. (cf. II. 2.2. p. 29)

CHAPITRE 2 = Etude de la diffusion U-Cr entre échantillons massifs.

Avant de l'entreprendre sur échantillons d'uranium chromé, nous avons effectué une étude préalable de la diffusion U-Cr entre échantillons massifs, U-Cr purs et U-Alliage U-Cr, ainsi que quelques essais d'étalonnage, sur le couple U-Ni.

II. 2.1. Essais de diffusion entre Uranium et Chrome purs massifs.

La première difficulté concerne l'approvisionnement en chrome massif fondu. Nous n'avons pu nous en procurer ni en France ni aux U.S.A. Heureusement un lingot de 100 g. fût gracieusement élaboré spécialement à notre intention par l'I.R.S.I.D.*, ce qui nous a permis d'effectuer quelques essais de diffusion U-Cr et Cr-Al entre métaux massifs.

II. 2.1.1. Mode opératoire :

Inspiré des publications bien connues de Y. ADDA (10).

Les échantillons sont des disques de \varnothing 10 mm. épais de quelques millimètres. L'examen est effectué sur une portée plane découpée à la fraise avant diffusion.

Les échantillons d'uranium sont polis mécaniquement, puis électrolytiquement en bain phospho-chromique.

Les échantillons de chrome sont polis mécaniquement à l'alumine.

Pour le traitement de diffusion, les échantillons sont empilés et mis sous pression dans un système à vis. La pression est mesurée à froid mais il est certain qu'elle diminue notablement à chaud, aussi ne la donnons nous qu'à titre indicatif. Le montage est chauffé sous vide de 10^{-5} Torr. La température est mesurée par un thermo-couple placé au contact du montage.

II. 2.1.2. Diffusion en phase α :

Les essais suivants ont été effectués en vain : non collage des échantillons.

TABLEAU V

Température °C	Pression initiale kg/cm ²	Durée en H.
450	500	48
550	1000	48
600	2000	95

II. 2.1.3. Diffusion en phase β : deux essais concluants.

1er essai : L'échantillon a subi 2 traitements successifs, l'un de 70 heures à 700°C sous 2000 kg/cm² initial, l'autre de 96 heures à 700°C sans pression.

Après ce double traitement, on observe une zone de précipités dentelée côté uranium, sur environ 120 μ à partir de l'interface.
(Planche IV - 2)

* Institut de Recherches de la Sidérurgie - Saint-Germain en Laye - France.

2ème essai : L'échantillon a subi 2 traitements successifs : un collage de 1 h. à 800°C sous 1000 kg/cm² puis un traitement de 100 heures à 700°C sans pression.

L'examen micrographique révèle l'existence d'une zone dentelée de précipités s'étendant sur environ 700 μ dans l'uranium.

II. 2.1.4. Conclusions :

La diffusibilité en phase β du chrome dans l'uranium est ainsi indiscutablement démontrée; elle semble s'effectuer le long des joints de grains et sous-grains, ce qui expliquerait la vitesse de pénétration relativement importante observée.

Les différences de profondeur de précipités entre les deux essais peut s'expliquer par la plus ou moins bonne qualité des contacts U-Cr.

Par contre aucune diffusion n'a pu être mise en évidence en phase α. Un fin liseré de quelques μ souvent visible à l'interface s'est révélé être du chrome pur à l'analyse à la microsonde de Castaing (Voir parag. II. 3.2.3).

II. 2.1.4. Comparaison de la diffusion entre U-Cr et U-Ni :

Dès le début de l'étude, afin de nous étalonner, nous avons entrepris des essais comparatifs de diffusion entre échantillons massifs d'uranium et de nickel. Le Tableau VI résume les points de comparaison obtenus entre les couples U-Ni et U-Cr.

TABLEAU VI

Couple	Traitement de diffusion			Epaisseur diffusée : μ	Remarques
	Temps en H.	Température °C.	Pression T/cm ² initiale		
U-Cr	1 dizaine d'essais de 100 H	450-500 650	0,5 à 2	Néant	Pas de composé défini. Précipité eutectoïde de Cr pur dans l'uranium.
	166	700	70 H à 2 T 96 H sans p.	120	
	1	800	1		
	+ 100	700	nulle	700	
U-Ni	27	550	2	10	3 couches composés déf.
	27	550	1	10	3 couches
	48	550	1	15	4 couches
	90	600	1	40	7 couches

Mesures de microduretés Vickers (50 g.) :

	<u>Couple U-Ni</u>	<u>Couple U-Cr</u>
Nickel	= 155	Chrome = 155
U-Ni 5	= 690	Zône diffusée = 275
U6 Ni	= 470	Uranium = 275
Uranium	= 275	

Par opposition au chrome, la diffusion du nickel dans l'uranium est déjà notable en phase α; elle procède par formation de couches successives de composés définis assez durs, d'où une fragilité prévisible de la liaison.

Ces essais comparatifs montrent que l'absence de diffusion U-Cr en phase α ne saurait être attribuée aux conditions opératoires, puisque dans ces mêmes conditions nous obtenons des résultats classiques avec le couple U-Ni.

II. 2.2. Etude de la diffusion entre Uranium et alliage U-5% poids Cr :

Suite aux considérations théoriques précédemment développées, nous avons effectué quelques essais de diffusion en utilisant un alliage à 5% en poids de chrome dans l'uranium.

Les échantillons ont été préparés comme décrit précédemment. Avant le traitement de diffusion proprement dit, ils subissent un traitement de soudure dans le montage à vis = (1 heure 600°C - 500 kg/cm²).

II. 2.2.1. Diffusion en phase γ :

Par traitement de 24 heures à 800°C, la zone appauvrie côté alliage atteint 230 μ (Planche IV - 4) et on observe une précipitation de chrome d'aspect eutectoïde dans toute l'épaisseur de la pastille d'uranium.

Le développement des calculs exposés précédemment donne pour le coefficient de diffusion $D\gamma = 6,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{S}^{-1}$ (ADDA indique $3,1 \cdot 10^{-7}$ à 900°C avec un alliage U-Cr entre 2 et 6% at.)

II. 2.2.2. Diffusion en phase β :

Par traitement de 100 heures à 700°C, la zone appauvrie en chrome atteint 6 μ (Planche IV - 3).

On en déduit la valeur du coefficient de diffusion à 700°C. $D\beta = 3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{S}^{-1}$

CHAPITRE 3 = Etude de la diffusion U-Cr sur échantillons d'uranium chromé.

Les résultats précédents devaient être vérifiés sur les dépôts électrolytiques de chrome sur uranium. En effet leur mise en oeuvre peut introduire de notables différences par rapport aux couples d'échantillons massifs, en raison notamment de différences concernant :

- L'interface U-Cr. Il pourrait exister à la surface de l'uranium un mince film d'oxyde qui, sans nuire à la qualité du dépôt, s'oppose à la diffusion.
- La structure du chrome : il y a une grande différence entre le chrome électrolytique, poreux, dur (800 Vickers) et le chrome fondu (155 Vickers).

II. 3.1. Techniques d'examen :

Examens micrographiques :

Il s'est avéré que la mise en évidence des précipités souvent très fins, est particulièrement délicate.

Les plaquettes de chrome ou les filaments résultant de la diffusion en phase γ sont aisés à révéler par polissage diamant suivi d'oxydation atmosphérique de l'uranium. Les précipités de chrome se détachent en clair sur fond sombre. Sans oxydation, par exemple par examen suivant immédiatement le polissage, ils ne sont guère visibles et aucune diffusion de l'uranium dans le chrome ne peut être mise en évidence.

Les fins précipités uniformes, résultant par exemple de la diffusion en phase β , ne sont pas révélés par oxydation de l'uranium. Nous avons utilisé pour cela plusieurs techniques :

- Attaque anodique dans un bain phospho-chromique qui polit l'uranium mais noircit les précipités de chrome.
- Examen en fond noir.
- Oxydation atmosphérique qui colore beaucoup plus vite la zone à fins précipités que l'uranium pur.

Analyses à la microsonde électronique :

Ces essais ont été effectués au C. C. R. d'ISPRA.

- L'interdiffusion du chrome et de l'uranium s'effectue, conformément au diagramme d'équilibre par la précipitation locale de chrome ou d'uranium purs. Aussi la détermination des courbes de concentration en fonction de la pénétration, qui devrait permettre le calcul des coefficients de diffusion, ne donne-t-elle aucun résultat dans ce cas.
- Comme la mise en évidence des très fins précipités est particulièrement délicate, ainsi que nous l'avons signalé plus haut, par des moyens micrographiques, certains échantillons ont été analysés à l'aide du dispositif automatique pour microsonde électronique. Ce dispositif permet d'explorer automatiquement une plage de 50 à 300 μ de côté. Il fournit une image photographique donnant la distribution élémentaire de la plage analysée avec un pouvoir de résolution de l'ordre du micron.

II. 3.2. Diffusion de dépôts de Passal :

Une éprouvette d'uranium chromé a subi un traitement de 24 heures à 800°C, puis a été partagée en 3 parties, l'une pour examen en l'état, les deux autres pour examens après traitements supplémentaires respectifs de 100 heures à 700°C et 100 heures à 640°C. Les résultats sont les suivants (Tableau VII)

TABLEAU VII

: Traitement :	: Diffusion maximale en μ :	
	: Dans Cr :	: Dans U :
: Diffusion en phase γ = 24 heures - 800°C :	: 20 :	: 700 à 800 :
: Diffusion en phase β = 24 H/800°C + 100 H/700°C :	: 20 :	: 1200 à 1300 :
: Diffusion en phase α = 24 H/800°C + 100 H/640°C :	: 20 :	: 700 à 800 :
: :	: :	: :

II. 3.2.1. Diffusion en phase γ (Planche V - 1)

La diffusion de l'uranium dans le chrome atteint 20 μ ; cette couche présente un important réseau de porosités dues à l'effet Kirkendall.

La diffusion du chrome dans l'uranium se présente en 2 zones successives irrégulières :

- un réseau de précipités en filaments entourant des plages de précipités eutectiformes très fins,
- plus avant dans l'uranium, un nuage de précipités uniformes très fins.

II. 3.2.2. Diffusion en phase β (Planche V - 3)

Le traitement supplémentaire en β ne modifie ni l'aspect ni l'importance de la diffusion d'uranium dans le chrome, non plus que la première zone de précipitation dans l'uranium.

En revanche il accroît considérablement l'importance de la zone de précipités fins uniformes.

Un autre essai de diffusion de 90 heures à 740°C a été réalisé, mais sans prédiffusion en γ . Une seule zone de diffusion est visible, en fins précipités eutectiformes.

II. 3.2.3. Diffusion en phase α :

Nous n'avons découvert qu'une seule référence concernant la diffusion U-Cr en phase α (4) : la diffusion dans l'uranium d'une couche de chrome métallisée serait effective dès 30 mn à 600°C, lorsque l'uranium est poli électrolytiquement dans un bain approprié. Cependant nos nombreux essais ont été négatifs tant à l'examen micrographique qu'à l'analyse à la microsonde électronique.

Le traitement supplémentaire de 100 h. à 640°C sur le couple prédiffusé en γ ne modifie pas la structure si ce n'est une certaine coalescence des précipités.

5 autres essais de 100 heures à 640°C ont été effectués sans prédiffusion, sans que l'on puisse mettre en évidence aucune trace de diffusion. Seul est visible à l'interface un fin liseré de quelques μ , dont l'analyse à la microsonde révèle qu'il s'agit de chrome pur et non d'une couche de diffusion. (Planche IV - 1)

II. 3.3. Diffusion d'un dépôt Bornhauser.

Un dépôt de Bornhauser a été traité 15 heures à 825°C.

La diffusion d'uranium dans le chrome atteint 60 μ . L'ancien interface est matérialisé par un alignement de porosités.

La diffusion du chrome dans l'uranium s'étend dans la totalité de l'échantillon (diamètre 6 mm), et comporte en plus des deux zones décrites ci-dessus à propos des dépôts de Passal, une première zone partant de l'interface, constituée d'un précipité eutectiforme dense de plaquettes de chrome pouvant atteindre 10 μ (Planche V - 2). Cette zone atteint 350 μ de profondeur. La Planche VI montre l'analyse qui en a été faite à l'aide du dispositif de balayage automatique de la microsonde électronique. Les images sont obtenues par balayage d'une plage carrée de 100 μ de côté, utilisant les rayonnements caractéristiques Cr-K α 1 (Pour la mise en évidence du chrome) et U-M β (Pour la mise en évidence de l'uranium), excités par un faisceau d'électrons accélérés à 13 KV. On remarque la parfaite correspondance entre la micrographie et les "images électroniques".

La zone de précipités en filaments mesure 150 μ .

Quant aux fins précipités uniformes, une série de balayages électroniques confirme leur présence dans la totalité de l'échantillon.

L'existence de la zone eutectiforme dans cet échantillon ne peut s'expliquer ni par la température plus élevée (825°C au lieu de 800°C) ni par une meilleure diffusibilité du chrome de Bornhauser, car on aurait dans ces deux hypothèses une variation progressive de densité des précipités et non une limite brutale. En fait l'existence de cette zone pourrait s'expliquer par un passage accidentel à la température eutectique (860°C). Les essais de confirmation ont malheureusement échoué.

CHAPITRE 4 = Conclusions.

Nous avons obtenu de très importantes interdiffusions sur des éprouvettes d'uranium chromé électrolytiquement, par traitement en phases γ et β , ce qui démontre la bonne qualité de l'interface U-Cr et l'adhérence des dépôts.

La diffusion en phase γ du chrome dans l'uranium se traduit par la précipitation de plaquettes de chrome pur disposées en réseau.

Elle s'accompagne d'une diffusion inverse de l'uranium dans le chrome, de beaucoup plus faible amplitude.

La diffusion du chrome dans l'uranium en phase β sur échantillons d'uranium chromé ou entre métaux purs massifs se manifeste par la formation de fins précipités de chrome pur uniformément répartis. Elle ne semble pas s'accompagner d'une diffusion inverse de l'uranium dans le chrome.

La détermination des coefficients de diffusion à partir d'échantillons d'uranium chromés ou massifs n'a pu être effectuée à la microsonde en raison de la solubilité très faible du chrome dans l'uranium.

Par contre l'étude de la diffusion entre uranium pur et un alliage à 5% en poids de chrome nous a permis de déterminer les coefficients de diffusion du chrome dans l'uranium en phases γ et β .

$$D_{\gamma} = 6,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{S}^{-1} \text{ à } 800^{\circ}\text{C}$$

$$D_{\beta} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{S}^{-1} \text{ à } 700^{\circ}\text{C}$$

Nous n'avons jamais mis en évidence de diffusion U-Cr en phase α , ni sur dépôts électrolytiques, ni entre échantillons massifs, avec ou sans prédiffusion en γ .

Le calcul montre que si elle existe, elle doit être extrêmement faible donc difficile à déceler.

SECTION III

ETUDE DE LA DIFFUSION CHROME-ALUMINIUM

CHAPITRE I = Données et essais d'orientation.

III. 1.1. Diagramme d'équilibre (11). (Planche VII)

Le diagramme d'équilibre Cr-Al met en évidence l'existence des phases suivantes :

- Côté chrome une importante solution solide s'étendant jusqu'à 15% en poids d'aluminium.
- Puis 7 composés définis à fusion non congruente, Tableau VIII, donnant lieu à des réactions de décomposition péritectique.

TABLEAU VIII

Composé	Température péritectique	Dureté Vickers d'après (12)
Cr ₂ Al	850	
Cr ₅ Al ₈	1350	
Cr ₄ Al ₉	980	
Cr Al ₃	1180	
Cr Al ₄	1000	
Cr ₂ Al ₁₁	930	710
Cr Al ₇	661	500

III. 1.2. Essais d'orientation.

Comme pour l'uranium, nous avons débuté notre étude par une série d'essais comparatifs entre les couples Ni-Al et Cr-Al, le premier bien connu et le deuxième pour lequel nous n'avons trouvé aucune publication. Ces essais ont été effectués entre échantillons massifs. Le nickel était poli à l'alumine, l'aluminium électrolytiquement en bain perchlorique-acétique. Les échantillons sont de forme identique à ceux décrits au paragraphe II. 2.1.1., et diffusés sous pression dans les mêmes conditions. Après diffusion, les couples sont polis mécaniquement au diamant, ou électrolytiquement dans le bain acide phosphorique-glycérine-alcool indiqué au paragraphe I. 3.1., qui polit le chrome et la couche diffusée mais non l'aluminium.

On peut voir Planche VIII - 1, la micrographie de la couche interdiffusée entre 2 échantillons massifs de chrome et d'aluminium traités 48 h. à 450°C sous une pression initiale à froid de 2000 kg.cm⁻². La persistance dans presque tous les couples de plages non diffusées marque l'interface initial et permet de constater que la couche diffusée, en dents de scie, croît presque uniquement dans l'aluminium. Après attaque on distingue 3 zones qui nous le verrons (parag. IV - 2), correspondent, en partant du chrome, à Cr Al₃, Cr₂ Al₁₁, Cr Al₇ (rappelons que le diagramme comporte 7 composés définis). Lorsqu'on rompt un couple, la couche diffusée reste attenante au chrome.

Le tableau IX résume les résultats obtenus :

TABLEAU IX

		: Traitement de diffusion :				Profon-:	
Couple	Essais	Temps en:	Tempéra:	Pression:	deur		Remarques
	N°	H.	ture °C:	T. cm-2	diffu-:		
					initiale:	sée μ	
	1	48	450	0	20*		:3 couches de composés définis
	2	48	450	1	100		:nis visibles :
	3	24	450	0,5	25		:Microdureté/ 50 g.du Cr à Al=
Cr-Al	4	24	550	0,5	80		:Cr = 155
							:Couche 1 = 645 - Cr Al ₃
							: " 2 = 660 - Cr ₂ Al ₁₁
							: " 3 = 360 - Cr Al ₇
	5	70	600	0,5	500*		:Diffusion totale, alliage
							:Al-Cr à 35% en poids.
	6	48	450	1	50		:2 couches composés définis
Ni-Al	7	+ 48	450	0	+ 10		:Microdureté/50 g.du Ni à Al =:
							:Ni = 160
							:Ni ₂ Al ₃ = 860
							:NiAl ₃ = 325

* Echantillon d'aluminium chromé (cf. chapitre suivant).

De ces résultats il ressort :

- La grande sensibilité à la pression de la diffusion dans les deux couples (comparaison des essais 1 et 2 d'une part et 6 et 7 d'autre part).
- La plus grande vitesse de diffusion, sous pression élevée, du couple Cr-Al.
- Le bon accord de nos résultats sur le couple Ni-Al (vitesse de diffusion, nombre de phases, dureté), avec la littérature, ce qui constitue un étalonnage de nos méthodes.
- La moins grande dureté du composé le plus dur formé par diffusion dans le couple Cr-Al (Cr₂ Al₁₁ = 660 Vickers), par rapport au couple Ni-Al. (Ni₂ Al₃ = 860 Vickers).

CHAPITRE 2 = Etude de la diffusion Cr-Al sur aluminium chromé électrolytiquement.

Les essais sur échantillons massifs ont été abandonnés pour plusieurs raisons :

- Difficulté pour se procurer régulièrement du chrome fondu.
- Nécessité de procéder à un début de diffusion sous pression pour coller les échantillons.
- Grande différence entre le chrome fondu (Dureté 155 kg.mm⁻²) et le chrome électrolytique (Dureté 700 à 1000 kg.mm⁻²).

Nous avons poursuivi les essais sur plaquettes d'aluminium chromé (épaisseur d'aluminium 0,5 mm, épaisseur de chrome 0,1 mm), très aimablement fournies par le Centre de Recherches Métallurgiques de Chambéry de la Société PECHINEY, que nous tenons à remercier pour son esprit de collaboration désintéressée.

III. 2.1. Essais de diffusion sous vide (sans pression d'application)

Chaque essai de diffusion a été mené conjointement sur au moins deux échantillons. L'aspect des couches diffusées est identique à celui obtenu entre échantillons massifs. En raison de leur front dentelé, les valeurs rapportées dans ce qui suit sont les profondeurs maximales mesurées.

A titre de comparaison avec des résultats connus, nous avons rapproché les valeurs déterminées pour le couple Cr-Al de celles publiées pour le couple Ni-Al dans les mêmes conditions de température et de pression (13).

Nous avons déterminé pour chaque température et chaque système l'équation donnant l'épaisseur diffusée en fonction du temps, de la forme : $\log(\text{prof.}) = a \log t + b$ d'où l'on tire l'expression de la profondeur : $x = c.t.d.$

La dérivée de cette expression donne l'équation de la vitesse instantanée de diffusion en fonction du temps.

III. 2.1.1. Température de début de diffusion :

Aucune diffusion n'a été observée après des traitements de 10 - 15 - 25 - 50 - 100 et 120 heures à 380°C. Des essais systématiques de 15 heures entre 380° et 450°C ont montré que la diffusion n'apparaît que vers 430-440°C.

III. 2.1.2. Diffusion à 450°C :

Les résultats sont résumés dans le tableau X, et les courbes donnant la profondeur et la vitesse de diffusion en fonction du temps représentées Planches IX et X. La micrographie 2 de la Planche VIII montre l'aspect de la zone diffusée.

TABLEAU X

Temps de diffusion en H.	Epaisseur diffusée en μ		Vitesse de diffusion en μ/H	
	Couple Cr-Al	Couple Ni-Al	Couple Cr-Al	Couple Ni-Al
3,5		5		
7		9,6		
8,3			0,46	0,71
10	13			
16	16	12,7		
16,6			0,29	0,53
24	15			
25	17		0,22	0,45
33,3			0,18	0,40
48	20	26,8		
50			0,14	0,34
83			0,10	0,27
86	26			
96		45,3		
Equation des phénomènes.	0,32	0,59	$\frac{dx}{dt} = 0,525 t^{-0,68}$	$\frac{dx}{dt} = 0,15 t^{-0,41}$
	$x = 1,64 t$	$x = 0,26 t$		

- On voit que la profondeur diffusée dans le système Cr-Al, plus importante au début, croît nettement plus lentement que dans le système Ni-Al.
- Les vitesses de diffusion décroissent toutes deux avec le temps, mais celle du système Cr-Al reste toujours nettement la plus faible.
- Dans ces conditions on peut expliquer la plus forte épaisseur diffusée initiale dans le couple Cr-Al par le fait que nous l'avons étudié sur des dépôts électrolytiques, dont le contact doit être très supérieur à celui de deux échantillons massifs comme c'est le cas pour le couple Ni-Al.

III. 2.1.3. Diffusion à 500°C.

Les résultats sont résumés dans le Tableau XI.

TABLEAU XI

: Temps de diffusion : : en H. :	: Epaisseur diffusée en μ :		: Vitesse de diffusion en $\mu/H.$:	
	: Couple Cr-Al :	: Couple Ni-Al :	: Couple Cr-Al :	: Couple Ni-Al :
: 0,25 :	:	: 4 :	:	: 8,69 :
: 0,50 :	:	: 6 :	:	: 6,36 :
: 1 :	:	: 9 :	:	: 3,70 :
: 3 :	:	: 17 :	:	: 2,84 :
: 7 :	:	: 26 :	:	: 1,94 :
: 10 :	: 21 :	:	: 1,35 :	:
: 16 :	:	: 41 :	:	: 1,34 :
: 25 :	: 36 :	:	: 0,93 :	:
: 38 :	: 54 :	:	: 0,79 :	:
: 48 :	:	: 63 :	:	: 0,82 :
: 50 :	: 66 :	:	: 0,70 :	:
: 100 :	: 87 :	:	: 0,54 :	:
: Equation des phénomènes. :	: 0,60 :	: 0,55 :	: -0,40 :	: -0,45 :
:	: $x = 0,49 t$:	: $x = 0,89 t$:	: $\frac{dx}{dt} = 0,29 t$:	: $\frac{dx}{dt} = 0,49 t$:

- La croissance de la diffusion dans le système Cr-Al est nettement plus rapide à 500 qu'à 450°C.
- Elle reste cependant toujours inférieure à celle du système Ni-Al.
- Les courbes donnant la profondeur diffusée et la vitesse instantanée en fonction du temps sont sensiblement parallèles dans les deux systèmes. (Planches IX et X).

III. 2.1.4. Diffusion à 550°C.

Tous les essais effectués se sont soldés par un échec, en raison du décollement du chrome à cette température, quelque lente que soit la vitesse de chauffage. Seul résultat, d'ailleurs douteux, la diffusion atteindrait 36 μ après 10 heures.

III. 2.1.5. Conclusions :

Sous vide et sans pression d'application, la vitesse d'interdiffusion dans le système Cr-Al est inférieure à celle du système Ni-Al, aux températures de 450° et 500°C.

Dans ces conditions d'essais, la diffusion Cr-Al ne débute qu'au-dessus de 430°C.

Les couches formées par diffusion dans le système Cr-Al sont constituées de trois composés (Section IV).

- Le premier, côté chrome, d'épaisseur régulière identifié à Cr Al₃ (Dureté 650 kg.mm⁻²).
- Le deuxième, d'épaisseur assez régulière, la plus importante, identifié à Cr₂ Al₁₁ (Dureté 660 kg.mm⁻²).
- Le troisième, côté aluminium au contour extrêmement dentelé, identifié à Cr Al₇ (Dureté 350 kg.mm⁻²).

La liaison Cr-Al après diffusion est fragile à la jonction entre couche diffusée et aluminium, malgré le profil dentelé et la dureté peu élevée du composé en contact.

Le non parallélisme des droites de diffusion en fonction du temps en coordonnées logarithmiques, dont le principe est classique mais dont ici l'importance est très marquée, pourrait s'expliquer par les énergies d'activation très différentes des 3 composés; c'est ainsi que le rapport des épaisseurs

$\frac{\text{Cr}_2 \text{ Al}_{11}}{\text{Cr Al}_3}$ vaut 2,2 à 2,3 à 450°C et 3 à 500°C.

III. 2.2. Essais de diffusion sous pression pneumatique.

Nous avons observé au cours des essais d'orientation le rôle très important joué par la pression. Il était donc très intéressant d'étudier l'influence de pressions modérées, et particulièrement 40 kg.cm⁻² indiquée comme pression de fonctionnement d'ORGEL.

Malheureusement, étant donnée la porosité du chromage, le maintien sous pression pneumatique à chaud s'accompagne d'une oxydation de l'aluminium sous jacent qui ralentit et fausse complètement la diffusion quand elle ne conduit pas au décollement complet du chromage. Pour ces raisons nous n'avons pu tracer sous pression les courbes équivalentes à celles tracées sous vide.

Le Tableau XII rapporte des essais cependant concluants. Ils montrent qu'une pression de 40 kg.cm⁻² accélère la diffusion mais que pour mesurer exactement l'influence de la pression en opérant en gaineuse pneumatique il faut enfermer l'échantillon pour le préserver de l'oxydation. Ce sera le but des essais exposés au paragraphe suivant, sur échantillons d'uranium chromés et gainés.

TABLEAU XII

: Essai N°	: Temps H.	: Pression : kg.cm ⁻²	: Température °C	: Atmosphère	: Epaisseur diffusée en μ	: Remarques
: 1	: 72	: 0	: 450	: Vide	: 23	: La différence entre (1) et
: 2	: 72	: 1	: 450	: Air	: 18	: (2) illustre l'influence de
: 3	: 72	: 40	: 450	: Air	: 32	: l'oxydation à l'air.
						: Malgré l'oxydation, diffu-
						: sion plus grande sous action
						: de la pression.
: 4	: Essai 2 + Essai 3			: Air	: 38	: Influence de l'oxydation =
						: non additivité des profon-
: 5	: 24	: 1	: 500	: Air	: 20	: deurs diffusées.
: 6	: 24	: 40	: 500	: Air	: 25	: Action de la pression
						: malgré l'oxydation.

Les essais précédents effectués tant entre échantillons massifs que sur aluminium chromé ne sont qu'une image de la réalité d'un élément combustible, constitué d'un coeur d'uranium chromé gainé d'aluminium. Il est probable que la diffusion entre gaine et chromage doit posséder des caractères propres.

Nous avons vu que la pression accélère la diffusion Cr-Al. Mais des déterminations exactes ne peuvent être faites ni sur Al chromé en gaineuse pneumatique à cause de l'oxydation, ni entre échantillons massifs par suite de la méconnaissance de la pression à chaud.

Nous n'avons pu étudier la diffusion Cr-Al à 550°C sur aluminium chromé en raison des décollements du chrome.

Ces divers problèmes peuvent être résolus en étudiant la diffusion Cr-Al intervenant entre un dépôt électrolytique de chrome sur uranium et une gaine étanche d'aluminium.

Les essais ont été effectués sur des cylindres d'uranium de \varnothing 10 x 10 mm, chromés en bain de Passal sur 30 μ environ. Les gaines sont en aluminium A5, de 1 mm. d'épaisseur. Les deux bouchons d'aluminium sont soudés sous vide par bombardement électronique.

III. 3.1. Etude des facteurs préalables influençant la diffusion.

Indépendamment des conditions des essais de diffusion (température, pression, temps), divers facteurs inhérents à la préparation des échantillons peuvent influencer les résultats :

- Etat de surface des gaines.
- Etat de surface du chrome.
- Traitements de préparation avant mise en gaine.
- Traitement de gainage.

III. 3.1.1. Etat de surface des gaines :

La littérature signale de nombreux bains de décapage de l'aluminium dont trois ont particulièrement retenu notre attention.

III. 3.1.1.1. Décapage en solution de soude :

C'est le procédé le plus courant. Le décapage s'effectue par immersion des pièces pendant quelques minutes dans une solution de soude à 100 g/l à 70°C suivie d'un rinçage et d'une neutralisation en solution nitrique diluée.

La surface obtenue est brillante et légèrement granuleuse par suite de l'attaque macrographique qui accompagne le décapage.

III. 3.1.1.2. Décapage en mélange nitrique-fluorure :

L'immersion dans la solution ci-dessous froide conduit en quelques minutes à une surface régulièrement décapée, d'un bel aspect satiné.

NO_3H	(dé 1,38)	=	400 cm^3
F Na		=	20 g.
H_2O		=	pour 1 litre

Seule la couche d'alumine serait dissoute, le métal lui-même n'étant pratiquement pas attaqué.

III. 3.1.1.3. Polissage électrolytique en bain perchlorique :

Les bains perchloriques sont rapportés comme donnant des surfaces particulièrement aptes à la diffusion (14). Nos essais ont porté sur le bain suivant :

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ crist.	=	100 cm^3
ClO_4H (dé 1,615)	=	20 cm^3
Tension en charge	=	30 volts

Le brillant obtenu est remarquable. Afin de polir sans échauffement la surface intérieure des gaines, nous avons mis au point un petit montage utilisant une cathode centrale filiforme refroidie par circulation de l'électrolyte.

III. 3.1.1.4. Essais comparatifs :

Nous avons effectué deux séries d'essais comparatifs portant sur des échantillons \varnothing 10 mm. gainés définis précédemment.

Série n°1 : Gainage 2 H/450°C/200 kg.cm^{-2} + traitement 600°C/2 H. à l'air.

Série n°2 : Gainage 2 H/500°C/200 kg.cm^{-2} + traitement 600°C/2 H. à l'air.

Quel que soit le décapage, nous n'avons jamais noté de diffusion après gainage, que ce soit à 450 ou à 500°C.

Après traitement à 600°C, la seule interdiffusion régulière que nous ayons observée, et encore sur une moitié seulement de la section examinée, s'est produite après décapage nitrique-fluorure. (Planche VIII - 4).

Après décapage sodique, la diffusion est faible et très irrégulière tant en profondeur qu'en répartition (Planche VIII - 3).

Le décapage électrolytique se situe entre les deux premiers, donnant lieu à une diffusion plus importante mais irrégulièrement répartie.

III. 3.1.1.5. Conclusions :

Des trois procédés étudiés, le décapage nitrique-fluorure, de mise en oeuvre aisée, est celui qui a donné les couches interdiffusées Cr-Al les plus régulières, bien que loin d'être satisfaisantes.

Ces conclusions ont malheureusement été dégagées alors que l'étude était très avancée, et la plupart des essais rapportés plus loin ont été effectués après décapage sodique.

III. 3.1.2. Etat de surface du chrome.

Nous avons signalé (Section I) que les dépôts de Passal présentent un aspect granuleux et gris. Nous avons signalé également l'impossibilité, en raison de la réactivité chimique de l'uranium, d'utiliser la technique du chromage brillant qui nécessite une température voisine de 50°C. Aussi avons-nous cherché une méthode de décapage qui brillante le dépôt.

Le décapage chimique ou électrolytique des dépôts de chrome semble avoir été peu étudié en galvanoplastie, en raison de son faible intérêt : les dépôts minces sortent brillants bruts de chromage, quant aux dépôts épais, toujours granuleux, l'état physico-chimique de leur surface important peu, ils sont avivés par polissage mécanique.

III. 3.1.2.1. Avivage mécanique :

Il permet d'obtenir sur uranium des dépôts d'un brillant classique (Planche XI).

Cependant pour être utilisée sans risquer de polir irrégulièrement le chrome, cette méthode exigerait une technique de rectification difficilement envisageable dans le processus de fabrication d'un élément combustible. Nous verrons cependant que nous l'avons utilisée pour la préparation des éléments combustibles miniatures (paragraphe V - 1.1).

III. 3.1.2.2. Décapage électrolytique en bain phosphorique :

Nous avons essayé le bain suivant :

PO_4H_3	=	128 ml
SO_4H_2	=	30 "
H_2O	=	42 "

Mais quelle que soit la tension, ce bain corrode profondément le dépôt.

III. 3.1.2.3. Décapage électrolytique en bain perchlorique :

Le polissage électrolytique dans un bain à 5% d'acide perchlorique dans l'acide acétique est rapporté dans la littérature (15). Nous avons obtenu les meilleurs résultats en portant la concentration à 10%. En opérant sous 40 volts pendant 20 à 30 secondes, un certain brillantage est obtenu, bien que la surface reste grenue. La dissolution de chrome est très importante : 5 à 10 μ dans ces conditions. La cellule doit être énergiquement refroidie.

En portant à 20% la teneur en acide perchlorique, le brillantage est meilleur mais l'échauffement est tel que cette solution ne peut être retenue pratiquement.

III. 3.1.2.4. Essais comparatifs :

Des échantillons bruts de chromage et décapés selon les 3 procédés précédents ont été gainés à 450°C/20 mm/200 kg.cm⁻², puis traités 15 heures à 500°C. Aucune diffusion n'a été observée sur aucun échantillon.

En pratique, à de rares exceptions près, nous avons finalement adopté le polissage perchlorique qui donne des échantillons relativement brillants. Il faut noter cependant que par suite de la nature granuleuse de leur surface, les dépôts décapés sont loin d'être aussi brillants que par avivage mécanique.

III. 3.1.3. Traitements de préparation avant mise en gaine.

Quelques déboires dans des séries d'essais nous ont permis de mettre en évidence deux causes d'insuccès tenant à la préparation des échantillons.

III. 3.1.3.1. Rainure d'accrochage des échantillons :

Nous avons vu que pendant le chromage, l'arrivée de courant à la pièce est réalisée au moyen d'un fil d'aluminium serti dans une rainure de l'échantillon. Si celle-ci est trop profonde, lors du gainage elle occasionne une percée de la gaine d'où entrée d'air chaud et combustion de l'uranium.

La meilleure solution consiste à faire une rainure fraisée qui ne débouche pas latéralement.

III. 3.1.3.2. Dégazage avant mise en gaine :

Sur certaines séries d'essais plus de 50% des échantillons furent éliminés pour gonflement intervenant soit au gainage, soit au cours des traitements de diffusion.

Ce phénomène se caractérise par la distension de la gaine. Les échantillons sont cependant étanches au spectrographe de masse à hélium, ce qui prouve que la pression gazeuse est endogène. Après ouverture, on constate de nombreux décollements du chrome, l'uranium sous-jacent présentant un aspect oxydé.

La comparaison des conditions opératoires suivies pour ces séries et pour d'autres où aucun cas de gonflement ne s'était produit, fournit l'explication du phénomène:

- Dans les séries correctes, les échantillons (uranium chromé et gaines) étaient dégazés plusieurs heures à 250°C sous 10^{-5} Torr, et sortis juste avant mise en gaine et soudage.
- Dans les séries gonflées, ce dégazage avait été supprimé et remplacé par un simple séchage à l'air chaud après décapage, effectué juste avant la mise en gaine et la fermeture. Etant donné l'état de surface granuleux du chromage, on imagine aisément la rétention d'humidité ou d'hydrates dans les porosités. Au chauffage, étant donné la perméabilité du dépôt, cette eau réagit avec l'uranium pour former de l'oxyde et de l'hydrure. Mais celui-ci se dissocie à 435°C sous 1 atm. libérant de l'hydrogène dont, selon l'importance de l'entrée d'eau, la pression peut être suffisante pour produire le gonflement de la gaine à 450 ou 500°C (décompression en fin de gainage) ou 600°C (traitement de diffusion).

III. 3.1.3.3. Gamme de préparation des échantillons :

- Préparation et chromage de l'uranium comme décrit Section I.
- Dégazage 3 heures à 200°C sous 10^{-5} Torr.
- Décapage électrolytique en bain acéto-perchlorique à 10%.
- Séchage à l'air chaud.
- Décapage des gaines et bouchons au mélange $\text{NO}_3\text{H} - \text{FNa}$.
- Séchage à l'air chaud.
- Dégazage de toutes les pièces uranium et aluminium plusieurs heures à 250°C sous 10^{-5} Torr.
- Mise en gaine et soudage sous vide immédiatement après la sortie de l'enceinte de dégazage.

III. 3.1.4. Conditions de gainage.

Selon les conditions de température, temps de maintien et pression, le gainage peut avoir deux effets :

- Mettre en contact intime la gaine et le coeur.
- Initier la diffusion entre uranium chromé et aluminium.

- Facteur température : nous étions limités par notre appareil à 450°C. Nous avons effectué cependant un certain nombre d'essais jusqu'à 500°C.

- Facteur pression : nous étions limités par notre appareil à 200 kg.cm⁻²

- Facteur temps : l'opération de gainage nécessite des temps relativement courts : généralement 30 minutes, certaines séries jusqu'à 2 heures. Les essais de plus longue durée seront exposés au paragraphe suivant.

Après plusieurs dizaines d'essais dont certains dans les conditions extrêmes 500°C/200 kg.cm⁻²/2 H, nous n'avons jamais constaté de diffusion Cr-Al après gainage.

Cependant deux essais ont été effectués au Centre de Recherches d'ISPRA dans des conditions plus élevées de Température et Pression, que nous décrirons plus loin (III. 3.2.6).

III. 3.2. Résultats des essais de diffusion.

Les traitements de diffusion de longue durée ont été effectués sous vide et en gaineuse thermopneumatique sous 40 kg.cm⁻²; mais dans ce dernier cas, la température maximale possible était de 500°C.

III. 3.2.1. Méthodes d'examen.

- Examen micrographique : Les échantillons après traitement sont enrobés en totalité dans l'araldite, tronçonnés au tour, puis usés sur 2 à 3 mm. sur papier abrasif. Ils sont ensuite polis mécaniquement jusqu'au papier 600 et au diamant (10 - 6 - 1 - 1/4 μ) sur polisseuse vibrante.

Les difficultés rencontrées dans la préparation de surfaces propres à l'examen et en particulier exemptes de décollements et fissures dans les couches diffusées, sont bien connues. Les triplets U-Cr-Al n'y font pas défaut. Le procédé de préparation exposé ci-dessus permet d'obtenir généralement des surfaces acceptables.

Il existe dans cette étude une difficulté supplémentaire qui tient à la grande irrégularité de la diffusion entre chromage et gaine, irrégularité tant en répartition à la surface des échantillons (Planche XVI), qu'en profondeur. Aussi, selon la section examinée la diffusion peut-elle apparaître soit très importante, soit inexistante, et il ne faut considérer que comme des ordres de grandeur les valeurs rapportées ci-dessous.

- Examen macroscopique : Une partie des échantillons a été examinée après écorchage de la gaine. Nous pouvons ainsi noter l'adhérence du chrome et la répartition de la diffusion sur l'ensemble de l'échantillon examiné, alors que l'examen micrographique est très localisé.

III. 3.2.2. Diffusion à 450°C :

Les essais ont porté sur des échantillons dont les gaines avaient été décapées en bain sodique.

L'absence de diffusion a été amplement vérifiée aussi bien sous vide que sous pression de 40 kg.cm^{-2} même après 200 heures (cf. Tableau XIII). Lorsqu'on dégaine un tel échantillon, on ne décèle aucun collage Cr-Al. D'autre part la préparation micrographique de ces échantillons est révélatrice : l'interface Cr-Al ne subit jamais les arrachements qui accompagnent la présence de couches diffusées. Cette absence de diffusion est à rapprocher des résultats obtenus sous vide sur aluminium chromé : la diffusion ne débute que vers 440°C (paragraphe III. 2.1.1).

III. 3.2.3. Diffusion à 500°C : (cf. Tableau XIII)

Les essais ont porté sur des échantillons dont les gaines avaient été décapées en bain sodique.

La diffusion à 500°C est caractérisée par la grande influence de la pression : après traitement de 15 heures, nous observons une couche interdiffusée de 10μ sous vide, contre 25μ sous 40 kg.cm^{-2} , mais avec dans ce dernier cas des pics atteignant presque l'uranium. (Planche XII - 1 et 2). Il semble qu'à partir de 60 heures sous 40 kg.cm^{-2} le dépôt de chrome (30 à 50μ) ait en grande partie réagit avec l'aluminium (cf. Section IV).

L'analyse à la microsonde effectuée sur un échantillon traité 5 h. à 500°C , sous 40 kg./cm^2 apporte un renseignement intéressant sur la cinétique de croissance des couches interdiffusées : inférieure à 10μ , la zone diffusée n'est constituée que d'un seul composé Cr Al₇. (Planche XIII). Pour la description de la méthode utilisée (cf. Section IV).

III. 3.2.4. Diffusion à 550°C :

Les essais ont porté sur des échantillons dont les gaines avaient été décapées en bain sodique. En raison des performances limitées de notre gaineuse, seuls ont été possibles les essais sous vide (cf. Tableau XIII). La micrographie 3 - Planche XII montre la diffusion irrégulière obtenue en 25 heures (25μ maxi).

III. 3.2.5. Diffusion à 600°C :

Les essais ont porté sur des échantillons dont les gaines avaient été décapées en solution $\text{NO}_3\text{H} - \text{FNa}$. Comme précédemment, seuls ont pu être effectués des traitements sans pression extérieure de 1 - 2 - 8 - 15 - 20 heures. Ces séries ont été affectées de nombreux cas de gonflement au cours des traitements. Des échantillons exploitables, il ressort une très grande hétérogénéité des résultats : diffusion très importante en 2 heures (20μ en moyenne. Planche VIII - 4), pouvant aller jusqu'à la percée de la barrière de chrome, tandis que plusieurs essais de 10 et 20 heures ne produisent aucune diffusion.

III. 3.2.6. Conclusions.

Le tableau XIII rassemble les résultats obtenus qui doivent être interprétés avec prudence étant donnée l'imprécision des mesures.

TABLEAU XIII

°C:	450°C		500°C		550°C	600°C
Heures:	sous vide	sous 40 kg.cm ⁻²	sous vide	sous 40 kg.cm ⁻²	sous vide	sous 1 atm.
1						Néant
2						20 μ
15	Néant	Néant	10 μ	25 μ		
25	"		Néant	50 μ	25 μ	
30		Néant				
40		"				
60	Néant	"	40 μ		35 μ *	
85	"		70 μ	200 μ *		
100	"					
110	"	Néant	70 μ		90 μ	
200	"					

* Essais doublés.

Il ne fait aucun doute que la pression exerce une influence prépondérante sur la diffusion Cr-Al, soit qu'elle améliore le contact entre les matériaux, soit qu'elle agisse comme facteur thermodynamique de croissance des phases.

Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus sur aluminium chromé, (Planche IX), on voit que sans pression extérieure, la diffusion Al-Cr entre gaine et chromage est nettement inférieure, et notamment qu'elle est nulle à 450°C. Ce dernier point serait à étudier après initiation préalable de la diffusion à température et pression plus élevées. L'essai suivant a été effectué dans ce but : 1 h. à 600°C + 110 h. à 450°C. On observe une diffusion assez régulière de 15-20 μ, avec quelques percées de la couche de chrome. Il n'est malheureusement pas possible de dissocier les effets des 2 traitements successifs, en raison de l'irrégularité des résultats.

La diffusion Al-Cr entre gaine et chromage est irrégulière à deux points de vue : en répartition et en profondeur sur un même échantillon et d'un échantillon à un autre ayant subi le même traitement.

L'état de surface de la gaine semble hors de cause : avec de l'aluminium préparé de la même manière, nous obtenons sur échantillons massifs une diffusion Ni-Al très régulière, et une diffusion Cr-Al moins régulière certes, mais beaucoup plus cependant qu'entre gaine et chromage.

L'état de surface du chromage est certainement, en raison de son caractère granuleux, en grande partie responsable de ce manque de reproductibilité des essais. Une amélioration serait à attendre d'un chromage lisse et brillant, qui pourrait être obtenu:

- par rectification mécanique,
- par la technique du chromage brillant. Mais nous avons vu (Section I) que les bains de chromage brillant ont tous en commun la propriété de travailler à une température supérieure à 50°C, ce qui est incompatible avec l'uranium.

Il serait donc nécessaire de protéger ce dernier, ce qui pourrait avantageusement être obtenu par quelques microns de nickel électrolytique.

Le facteur pression au cours du gainage est certainement fondamental pour l'initiation de la diffusion. C'est ainsi que l'étude de la diffusion des triplets U-Ni-Al comporte d'abord une opération de gainage à 525°C sous 700 kg. cm⁻² qui amorce les interdiffusions régulières U-Ni et Ni-Al (14).

Etant limités par nos moyens propres à 500°C et 200 kg.cm⁻², deux premiers essais dans ce sens ont été effectués au Centre de Recherches d'ISPRA :

1er essai : Gainage 1 heure 535°C. 650 kg/cm² suivi d'un traitement de 360 h. à 450°C sans pression extérieure. On ne remarque alors aucune diffusion Al-Cr dans la section examinée, ce qui signifie que la pression de 650 kg/cm² est incapable d'amorcer une diffusion régulière, dans les conditions de préparation de surface précisée plus haut. (III. 3.1.3.3.)

2ème essai : Gainage 1 heure 535°C. 500 kg/cm² suivi d'un traitement de 185 h. à 525°C. L'examen de cet échantillon est rendu difficile par suite d'un gonflement assez important. Toutefois on remarque dans certaines zones une diffusion Al-Cr considérable atteignant l'uranium. On peut estimer qu'elle est due au recuit à 525°C sans pression extérieure.

CHAPITRE 4 = Etude de la diffusion entre chrome et aluminium fritté.

Quelques essais ont été effectués en remplaçant l'aluminium A5 par de l'aluminium fritté Pechiney comme matériau de gainage. Le Tableau XIV rassemble les résultats obtenus.

TABLEAU XIV

°C :	450°C		500°C		550°C	600°C
Heures :	sous vide	40 kg.cm ⁻²	sous vide	40 kg.cm ⁻²	sous vide	sous vide
24	:	:	:	:	:	Néant
40	:	Néant	:	:	:	:
45	:	:	:	Néant	:	:
60	:	:	:	:	Néant	:
85	:	:	:	Pics diffu- sion attei- gnant U	:	:
100	Néant	Néant	:	:	:	:

Nous n'avons observé aucune diffusion même après 24 heures à 600°C sans pression extérieure.

Cependant il semble que comme avec l'aluminium, la pression soit un facteur prépondérant : Après 85 heures/500°C/40 kg.cm⁻², nous observons quelques pics de diffusion isolés mais pouvant atteindre l'uranium. En dehors de ces ilots, l'interface Cr-Al est rigoureusement exempt de diffusion.

De ces essais d'orientation, on peut conclure que la diffusion Cr-Aluminium Fritté est beaucoup plus lente que la diffusion Cr-Al fondu. Il n'est pas impossible que quelque hétérogénéité dans le matériau soit à l'origine des importants pics de diffusion constatés sur un échantillon.

SECTION IV

ETUDE DE LA DIFFUSION TRIPLE URANIUM-CHROME-ALUMINIUM

La micrographie de la Planche XIV montre l'aspect d'un échantillon traité 85 heures à 500°C sous 40 kg.cm⁻². Il subsiste encore quelques fragments de la barrière de chrome, mais les couches interdiffusées Cr-Al ont atteint l'uranium en de nombreux points, y produisant une abondante précipitation arborescente caractéristique.

Afin de déterminer la nature des différentes phases visibles, cet échantillon a été analysé à la microsonde électronique aux Laboratoires de Métallurgie et Céramique du Centre de Recherches d'ISPR.

IV. 1. Techniques opératoires.

L'échantillon est enrobé dans une résine conductrice (Struers), poli au diamant (1/2 à 1/4 μ), puis inséré dans un porte échantillon spécial (16) et analysé sur sa section plane dans le microanalyseur à sonde électronique Caméca.

Les concentrations en Cr ont été déterminées à l'aide de sa raie caractéristique Cr.Kα₁, excitée par un faisceau d'électrons accélérés sous 10 KV ; les concentrations en uranium à l'aide de sa raie caractéristique U.Lα₁ excitée par un faisceau électronique accéléré sous 30 KV. La méthode de calcul des corrections a précédemment été décrite par l'un des auteurs (17). Les différences de concentrations dues aux corrections sont les plus importantes pour l'aluminium. C'est la raison pour laquelle les concentrations en Aluminium des différentes couches ont été déterminées à l'aide de la raie caractéristique Al.Kα₁, excitée successivement par des faisceaux d'électrons sous 5 - 8 et 10 KV. L'extrapolation des mesures expérimentales, corrigées pour l'absorption massique du rayonnement caractéristique à la tension critique de la raie Al.Kα₁ (en remarquant qu'à cette accélération du faisceau électronique la rétrodiffusion électronique devient nulle), fournit les valeurs qui sont rassemblées dans le tableau XV, et ont permis de tracer les courbes de concentration en Al-Cr-U en fonction de la pénétration.

IV. 2. Diffusion simple Cr-Al.

L'analyse des régions où subsiste encore la barrière de chrome a permis de connaître la nature des différentes phases formées par l'interdiffusion Cr-Al (Planche XIV - diagramme supérieur).

Partant du chrome pur, nous trouvons :

- Le composé Cr Al₃, sur 10 μ environ. (Rappelons sa dureté 645 Vickers).
- Le composé Cr₂ Al₁₁, sur 130 μ environ (Dureté 660 Vickers).
- Le composé Cr Al₇, sur 35 μ environ. (Dureté 360 Vickers).

IV. 3. Diffusion triple U-Cr-Al.

Le Tableau XV rassemble les compositions moyennes des couches de diffusion rencontrées lorsque la barrière de chrome est dissoute. La Planche XIV - représente les variations de concentrations en Al-Cr-U en fonction de la pénétration. On remarque que la couche de composé Cr Al₃ a disparu au contact de U Al₃. La composition figurant dans le Tableau a été déterminée dans la zone contiguë où la barrière de chrome n'était pas totalement dissoute. La présence d'uranium dans cette région montre qu'il y a eu diffusion horizontale de l'uranium derrière la barrière.

TABLEAU XV

Résultats expérimentaux corrigés et ramenés à 100% en poids			
Al % en poids	Cr % en poids	U % en poids	Phases correspondantes en partant de l'Aluminium.
78,6	21,4	Néant	Cr Al ₇
72,5	27,3	0,2	Cr ₂ Al ₁₁
61,6	38,1	0,3	Cr Al ₃
26,9	Néant	73,1	U Al ₃

Le caractère remarquable de cette diffusion triple concerne la rétrodiffusion de l'uranium vers la gaine:

La solubilité de l'uranium dans le composé Cr Al₃ varie de 0,3 % au contact U Al₃-Cr-Cr Al₃, à 0,17% à l'interface Cr Al₃ - Cr₂ Al₁₁.

La solubilité de l'uranium dans le composé Cr₂ Al₁₁ est sensiblement constante et égale à 0,17%. Ceci montre que les arborescences visibles dans la couche de diffusion côté chrome ne traduisent pas une importante migration d'uranium.

La solubilité de l'uranium dans le composé Cr Al₇ n'a pas été mise en évidence.

Ainsi donc, contrairement aux mesures effectuées à EURATOM sur des triplets U-Ni-Al et U-V-Al présentant un aspect d'interdiffusion comparable, dans le triplet U-Cr-Al la rétrodiffusion d'uranium n'atteint pas la gaine; elle ne franchit pas la dernière couche Cr Al₇.

SECTION V

REALISATION ET ETUDE D'ELEMENTS COMBUSTIBLES MINIATURES

Nous avons vu lors de l'étude du chromage que les dépôts de chrome sur uranium peuvent supporter plusieurs cyclages $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$ et même une trempe à l'eau de β . Il restait cependant à étudier leur comportement au cours d'un grand nombre de cycles en α .

Un essai de cyclage avait été fait en enfermant les échantillons dans un contenant sous argon; mais l'oxydation avait été suffisante pour décoller les dépôts. Pour que ces essais soient significatifs il faut gainer les crayons d'uranium chromé afin de les soustraire à toute oxydation.

De même nous savons produire une certaine diffusion entre uranium chromé et gaine d'aluminium A5. Mais il est difficile de mesurer l'adhérence obtenue de la gaine sur le barreau.

Pour mesurer la qualité de la liaison et de la barrière constituée par le chromage de l'uranium, nous avons eu recours au test de cyclage thermique sur éléments combustibles miniatures. Le principe de ce test en tant qu'essai mécanique des cartouches, est le suivant (18) : Le coefficient de dilatation de l'aluminium étant supérieur à celui de l'uranium moulé si l'on porte l'élément gainé à une température θ , la gaine aura tendance à se dilater plus que le cœur. Si on le refroidit brutalement, la gaine sera froide instantanément, et sa contraction sera bloquée par le barreau d'uranium encore chaud, d'où un certain micro-allongement plastique au retour de l'élément à l'ambiante. Si l'on effectue un grand nombre de cycles entre l'ambiante et θ ces micro-allongements s'ajoutent et l'on finit par mesurer un macro-allongement de plusieurs millimètres.

Pour qu'un élément combustible soit valable il faut que sa liaison cœur-gaine soit suffisante pour éviter cet effet de rochet, d'où le test de cyclage thermique sur nos éléments miniatures.

V. 1. Conditions d'essais.

V. 1.1. Éléments miniatures :

Crayons d'uranium moulé ϕ 10 x 80 mm, certains lisses, d'autres filetés au pas 0,4 x 0,3 mm. (J.A. STOHR signale en effet que même en l'absence de liaison par diffusion, le filetage suffit à assurer une bonne liaison mécanique). (18) (Planche XI)

Les dépôts de chrome ont été réalisés en bain de Passal comme décrit Section I (Rappelons que le chromage a été effectué en deux opérations par moitié d'échantillon). Les crayons subissent un avivage mécanique, un traitement de dégazage sous vide de 3 H/200°C, puis de "diffusion" (bien qu'elle soit invisible) 24 H/600°C; on peut penser que ce dernier traitement, par l'adoucissement qu'il produit sur le chrome électrolytique, a une heureuse influence sur la tenue du dépôt au cyclage thermique.

Gaines d'aluminium A5, \varnothing 12 x 10,1 mm. 100mm. de long. Avant fermeture, gaines et bouchons sont découpés dans une solution de soude à 10%, rincés à l'alcool, séchés et dégazés 2 heures à 250°C sous vide de 10^{-5} Torr.

Les crayons d'uranium subissent en même temps que les gaines le dégazage à 250°C; à l'ouverture de l'étuve ils sont immédiatement mis en gaine et les bouchons sont soudés sous vide par bombardement électronique.

V. 1.2. Traitements de diffusion :

- Gainage : en gaineuse pneumatique dans les conditions standard définies précédemment : 0,5 H/450°C/200 kg.cm⁻² . Nous avons vu que ce gainage ne produit pas de diffusion chrome-aluminium.
- Prédiffusion : Nous avons effectué deux sortes de traitements :
 - l'un de 10 H/550°C sans pression extérieure, devant produire une diffusion voisine de 5-10 μ . Ces éléments sont représentatifs d'éléments neufs,
 - l'un de 50 heures dans les mêmes conditions, devant produire une diffusion de 25-30 μ , représentative d'éléments ayant déjà servi en pile.

V. 1.3. Essais de cyclage thermique :

- Le chauffage est effectué en four Adamel sous air, régulé.
- Le refroidissement est effectué par trempe à l'eau dans un bac à circulation.
- Un thermo-couple fixé sur les échantillons permet d'ajuster exactement les conditions de cyclage pour obtenir une bonne homogénéité de température.
- Les conditions de cyclage sont les suivantes :
 - Séjour en zone chaude de 25 mn.
 - Translation 15 sec.
 - Séjour en zone froide 5 mn.
- L'opération est entièrement automatique.

V. 1.4. Méthodes d'analyse des résultats :

- Examen visuel : appréciation des déformations et de l'allongement de la gaine.
- Radiographie : mesure de l'allongement et appréciation des décollements de la gaine; appréciation de la diffusion entre barreau et gaine lorsqu'elle est importante.
- Dégainage : la diffusion Cr-Al se présente sous forme de trainées de teinte claire illustrant parfaitement le caractère discontinu du phénomène. Lorsqu'elle se produit, notamment au raccordement des 2 dépôts de chrome, la diffusion U-Al apparaît en teinte noire:
- Examen micrographique : profondeur et comportement des couches diffusées et du chromage.

V. 2. Résultats.

Les essais suivants ont été effectués :

- 76 cycles entre 15 et 450°C sur 4 éléments (2 lisses + 2 filetés).
- 70 " " 15 et 400°C sur 6 éléments (3 L + 3 F).
- 100 " " 15 et 350°C sur 6 éléments (3 L + 3 F).

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau XVI (Importance des diffusions Al-Cr et éventuellement U-Al, tenue du chromage, déformation de la gaine).

V. 3. Discussion.

- Liaison U-Cr : Malgré l'absence d'interdiffusion U-Cr visible, les dépôts électrolytiques de chrome sur l'uranium supportent bien le cyclage en phase α = bonne adhérence, ni fissuration ni décollement même lorsque l'uranium présente de la peau d'orange. (Planche XII - 4 et Planche XV).
- Liaison Cr-Al : Malgré une interdiffusion importante quoique très irrégulière, (Planche XV), la liaison Cr-Al est insuffisamment résistante pour s'opposer à l'allongement de la gaine sur éléments lisses.

Par contre l'adhérence est bonne sur barreaux filetés pour deux raisons jouant dans le même sens :

- Ancrage mécanique de la gaine dans les gorges.
- Interdiffusion Cr-Al favorisée par les filets. En effet les éprouvettes filetées présentent après cyclage des profondeurs diffusées nettement plus importantes que les éprouvettes lisses. La diffusion maximale part des arêtes et se développe tantôt à fond, tantôt au sommet des filets.

Le problème posé est de savoir si la diffusion ainsi constatée provient du traitement de prédiffusion, ou si le phénomène s'est poursuivi au cours du cyclage là où il avait été amorcé (cf. l'élément 07 F présentant des pics de diffusion de 70 μ après prédiffusion 10 H/550°C et 100 cycles à 350°C, et l'élément 05 F, 150 μ après la même prédiffusion et 70 cycles à 400°C).

Le rôle favorable du filetage sur l'interdiffusion peut s'expliquer par le déchirement de la couche d'alumine par les arêtes des filets au cours du gainage. Nous touchons là une difficulté caractéristique de l'aluminium, mais en même temps à un moyen efficace d'étude par la comparaison des profondeurs diffusées sur éprouvettes lisses et filetées.

- Il faut remarquer que le test de cyclage thermique dans ces conditions et à ces températures est extrêmement sévère; en effet dans le réacteur ORGEL l'allongement des gaines serait combattu par la pression extérieure de 40 kg.cm⁻² ce qui limiterait certainement les déformations.
- Diffusion U-Al : On constate assez souvent un manque d'adhérence du chrome dans la zone de raccordement des deux opérations de chromage, ce qui permet à la diffusion U-Al de se produire. (Planche XV - 2 - la diffusion Al-U apparaît en taches noires sur les 2 derniers filets).

TABLEAU XVI

Cyclage	Repère : éléments	Prédiffusion : à 550°/vide	Diffusion : Al - Cr	Diffusion : U - Al	Tenue du : chromage	Déformation gaine	
76 cycles : entre 450 : et 15°C.	08 F	10 H	50 μ irrégulière		Bonne	+ 3 mm Extrémités tordues.	
	09 F	10 H	50 μ irrégulière	Au raccord ^t	"	+ 2 mm Léger décoll. ^t selon génératrice.	
	cf. 12 L	10 H	Faible		"	+ 6 mm (2 extrémités).	
	Planche XVI	15 L	50 H	"	Au raccordement	+ 14mm (1 extrémité) Extrémités tordues.	
70 cycles : entre 400 : et 15°C.	01 L	10 H	Profonde irrégul.		Bonne	+ 7 mm (1 extrémité)	
	02 L	10 H	Faible		Léger écaillage	+ 5 mm (2 extrémités) Extrémités tordues.	
	04 F	10 H	Import. sommet et fond filets		Bonne	+ 1 mm (2 extrémités) Extrémités tordues.	
	cf. Planche XVI	05 F	10 H	150 μ fond filets	Au raccordement	Bonne	+ 1 mm (2 extrémités)
		10 F	50 H	70 μ sommet filets		"	+ 0,2 mm (2 extrémités)
	13 L	50 H	80 μ irrégulière		"	+ 8 mm (1 extrémité tordue)	
100 cycles : entre 350 : et 15°C.	03 L	10 H	50 μ irrégulière		Bonne mal-gré peau orange	+ 7 mm (1 extrémité) 1 extrémité tordue.	
	06 F	10 H	Faible fond filets		Bonne	+ 0,4mm (2 extr.) Léger décollement selon génératrice.	
	cf. Planche XVII	07 F	10 H	70 μ sommet et fond filet		Bonne	+ 1 mm (2 extrémités) 1 extrémité tordue.
		11 L	10 H	Faible		"	+ 13mm (1 ext) Extrémités tordues.
		14 L	50 H	"		"	+ 10mm (1 ext) 1 extrémité tordue.
	16 F	50 H	Import. sommet et fond filets		"	+ 1,1 mm (2 extrémités)	

CONCLUSIONS GENERALES

L'ensemble des études rapportées ici doit être considéré comme un travail d'approche du problème posé par l'utilisation du chrome comme liaison métallique antidiffusante entre Uranium et Aluminium. La plupart des sujets étudiés n'ayant fait auparavant l'objet d'aucune publication, on ne saurait tirer de ces premiers résultats de conclusions définitives. Cependant de nombreux renseignements ont été acquis sur des problèmes nouveaux, qui peuvent servir de point de départ pour des recherches futures plus précises.

VI. 1. Le chromage électrolytique de l'uranium a d'abord été étudié. Il s'est avéré que la principale difficulté concerne le décapage préalable en raison de la grande réactivité chimique de l'uranium. Nous avons notamment vérifié qu'après polissage électrolytique dans divers bains, malgré un excellent aspect, il est impossible d'obtenir un dépôt adhérent. Le processus que nous avons retenu est le suivant :

- Décapage électrolytique sous 2 volts en solution chlorhydrique à 10% suivi d'un brillantage nitrique à 30% à 90°C.

Deux bains de chromage classiques, l'un acide, l'autre neutre, ont été essayés. Le premier, bain de Passal, donnant des résultats plus constants a été retenu pour l'ensemble de l'étude. La température devant être maintenue au-dessous de 30°C, les dépôts sont ternes et granuleux, mais sains et adhérents : ils résistent très bien aux chocs mécaniques violents et au passage de l'uranium en phase γ , sous vide. Comme les dépôts de chrome en général, celui-ci est poreux ainsi que le révèle un test simple de corrosion dans l'eau bouillante.

Divers essais ont été effectués pour remédier à ce défaut classique; les meilleurs résultats ont été obtenus en réalisant le chromage par dépôts successifs.

VI. 2. La diffusion uranium-chrome entre échantillons massifs avec et sans pression extérieure, comme sur uranium chromé, n'est pas décelable en phase α . En revanche elle est nette en phase β et importante en phase γ . Elle se traduit, côté uranium, par la précipitation de plaquettes de chrome pur, formant un réseau par diffusion en γ , très fines et uniformément distribuées par diffusion en β . L'interdiffusion obtenue entre uranium et chrome démontre la qualité de l'interface U-Cr assurée par le décapage, et l'adhérence du dépôt électrolytique.

Les coefficients de diffusion du chrome dans l'uranium ont été déterminés par l'étude de la diffusion entre échantillons massifs d'uranium d'une part et d'alliage U-5% poids de chrome d'autre part :

$$D_{\gamma} = 6,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ à } 800^{\circ}\text{C.}$$

$$D_{\beta} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ à } 700^{\circ}\text{C.}$$

VI. 3. L'étude de la diffusion aluminium-chrome sur échantillons massifs a montré la grande sensibilité du phénomène au facteur Pression, plus grande comparativement que dans le système Al-Ni.

Les caractéristiques de la diffusion Al-Cr sans pression extérieure ont été déterminées sur des plaques d'aluminium chromé électrolytiquement :

- Elle débute à 430°-440°C.
- A 450° et 500°C, la diffusion est moins rapide que dans le couple Al-Ni (valeurs publiées).
- Lorsque la diffusion débute (épaisseur diffusée de l'ordre de 10 μ), la couche diffusée est constituée d'un seul composé Cr Al₇.
- La diffusion progressant, la couche comprend 3 composés de dureté modérée. On trouve à partir du chrome :

Cr Al₃ (645 Vickers). Cr₂ Al₁₁ (660 Vickers). Cr Al₇ (360 Vickers).

Le diagramme d'équilibre comporte 7 composés.

- Les deux composés Cr Al₃ et Cr₂ Al₁₁ ont une épaisseur régulière, par contre Cr Al₇ présente côté aluminium un front très dentelé.

La diffusion entre uranium chromé et gainé d'aluminium s'est révélée très irrégulière. Deux facteurs ont été envisagés :

- Etat de surface des constituants :

- Le décapage de l'aluminium dans une solution NO₃H + FNa semble satisfaisant.

- Par contre, l'état de surface du dépôt de chrome, terne et granuleux est vraisemblablement peu propice à une interdiffusion régulière. Un certain brillantage est obtenu par polissage électrolytique en bain acéto-perchlorique, mais il ne confère pas aux échantillons le poli spéculaire que seul permet d'obtenir l'avivage mécanique. La meilleure solution serait de réaliser un dépôt poli à l'état brut par l'emploi d'un bain nivelant et brillant (chromage décoratif). De tels bains travaillant généralement au-dessus de 40°C, sont incompatibles avec l'uranium. Une solution simple serait de le protéger par un premier dépôt de quelques microns de nickel. Ceci présenterait également l'avantage de remédier à la porosité du chromage.

- Initiation de la diffusion au cours du gainage. L'étude de triplets identiques U-Ni-Al montre qu'une diffusion régulière entre nickelage et gaine n'est obtenue qu'après initiation par un gainage à température et pression élevée (525°C/700 kg.cm⁻²). Pour des raisons d'appareillage, nos essais se sont limités à 500°C/200 kg.cm⁻². Deux essais effectués à ISPRA dans les conditions suivantes 535°C sous 500 kg.cm⁻² et 650 kg/cm² n'ont pas donné de résultats concluants. Ils seraient à poursuivre en augmentant température et pression.

Quoiqu'il en soit, ces essais ont confirmé la grande influence de la pression sur le phénomène : par traitement de 85 heures à 500°C, la couche diffusée atteint 70 μ sous vide contre 200 μ sous 40 kg.cm⁻².

Une série d'essais effectués dans des conditions identiques en remplaçant l'aluminium par une gaine d'aluminium fritté, montrent que la diffusion s'amorce difficilement (nulle après 24 heures à 600°C). Cependant lorsqu'elle se produit, elle progresse par pics aussi rapidement qu'avec l'aluminium.

VI. 4. L'étude à la microsonde électronique de triplets dans lesquels la couche de chrome avait entièrement réagi avec la gaine, a permis de faire les constatations suivantes :

- Disparition du constituant Cr-Al_3 .
- Très faible rétrodiffusion de l'uranium, dont la teneur est nulle dans la dernière couche (Cr Al_7), donc à fortiori dans l'aluminium de gainage.

Ces premiers résultats demanderaient à être confirmés par des essais de diffusion de plus longue durée.

VI. 5. Des éléments combustibles miniatures (coeur d'uranium chromé, lisse ou fileté, diamètre 10 mm, longueur 80) ont été réalisés et testés au cyclage thermique après divers prétraitements de diffusion.

Le comportement du chrome est satisfaisant : ni fissuration ni décollement après 76 cycles entre 450°C et la température ambiante.

D'importantes diffusions ont été constatées sur éléments filetés, sans que l'on puisse dire, étant donnée l'irrégularité du phénomène, si elles proviennent du prétraitement ou du cyclage thermique. Il est certain en tout cas que le filetage favorise le phénomène.

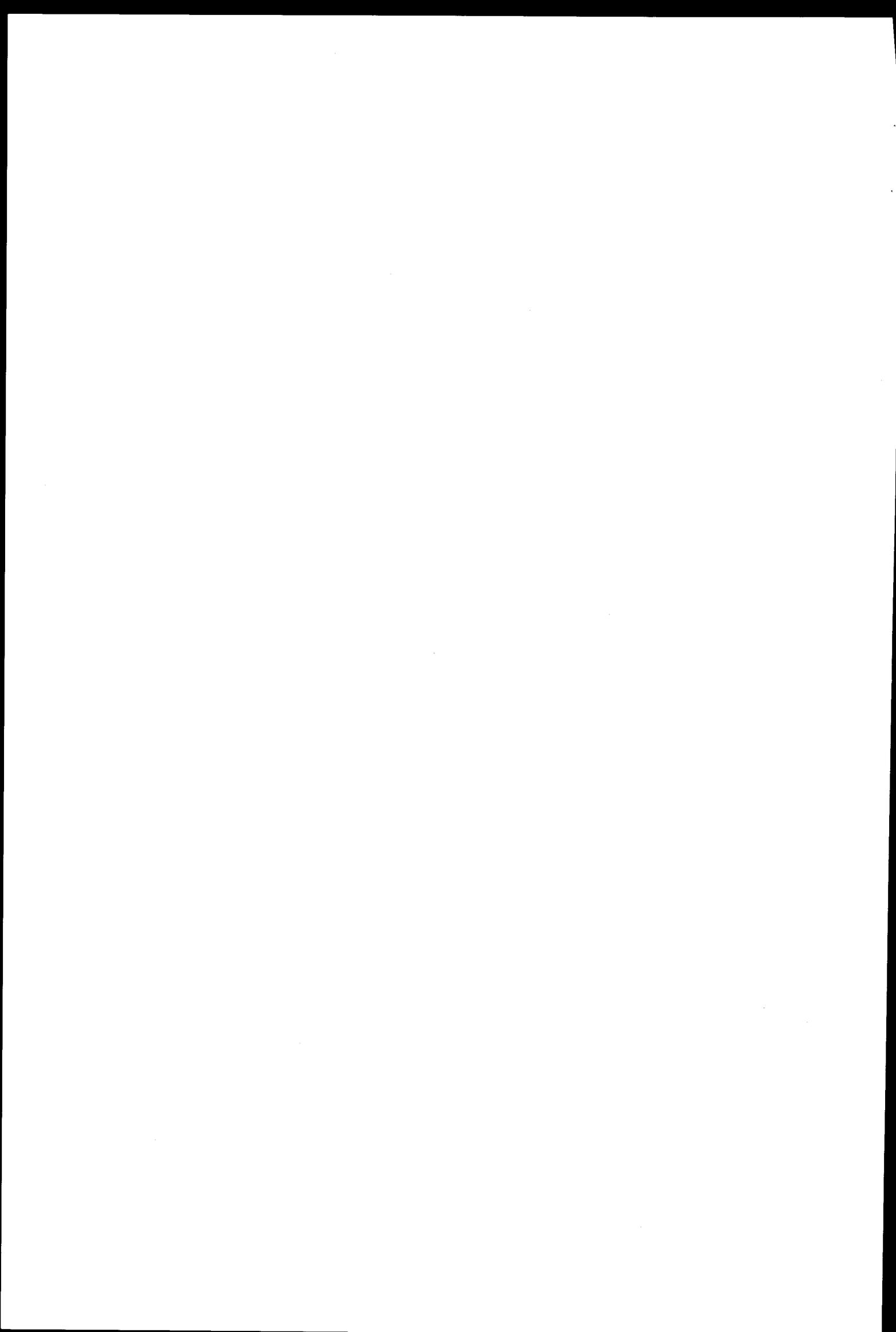
Sur éléments lisses la résistance de la liaison due à l'interdiffusion Al-Cr est insuffisante en raison de son irrégularité, principalement pour s'opposer au phénomène d'allongement par rochet, même par cyclage à 350°C.

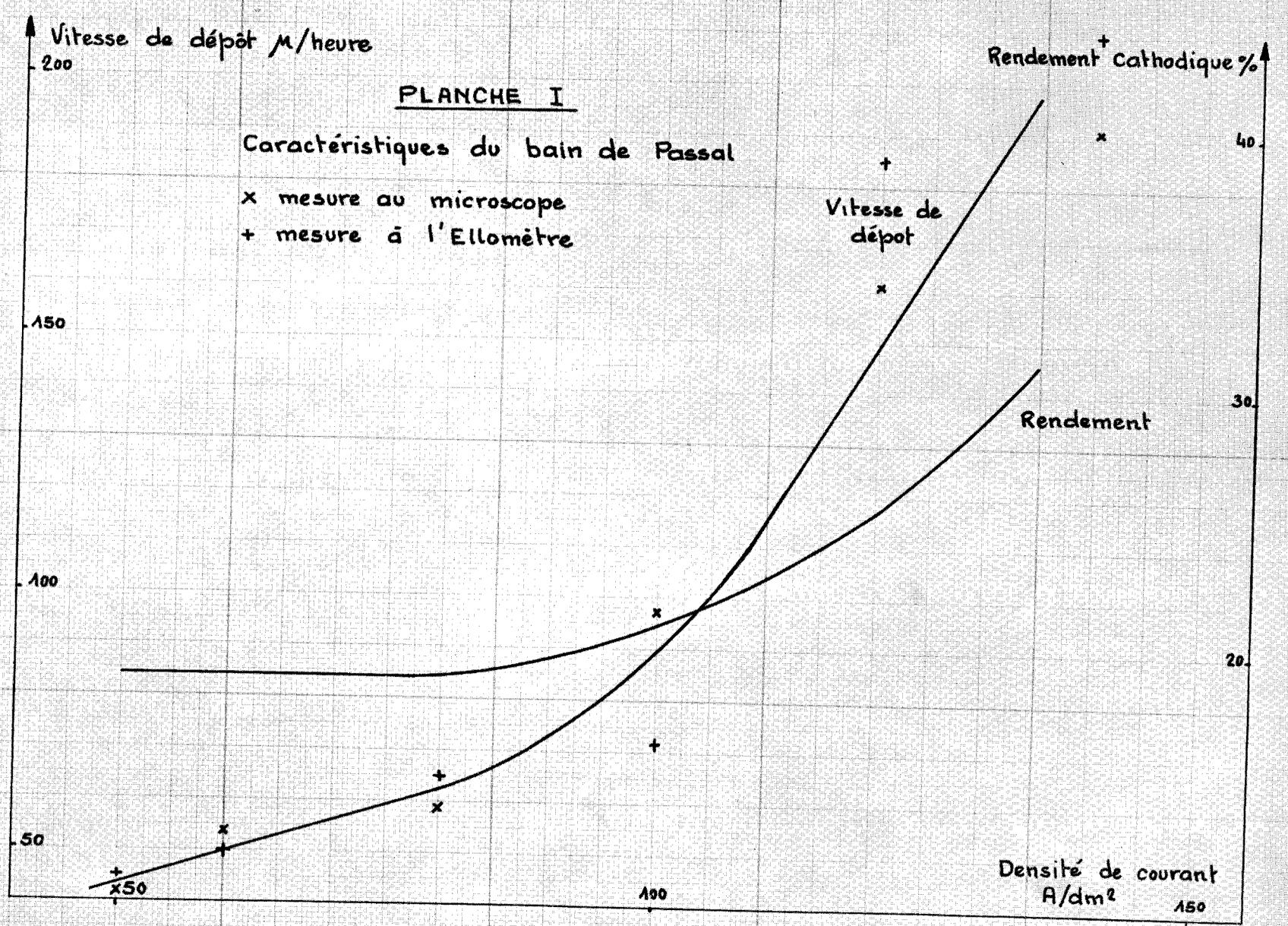
Par contre sur éléments filetés, les allongements sont faibles, même par cyclage à 450°C.

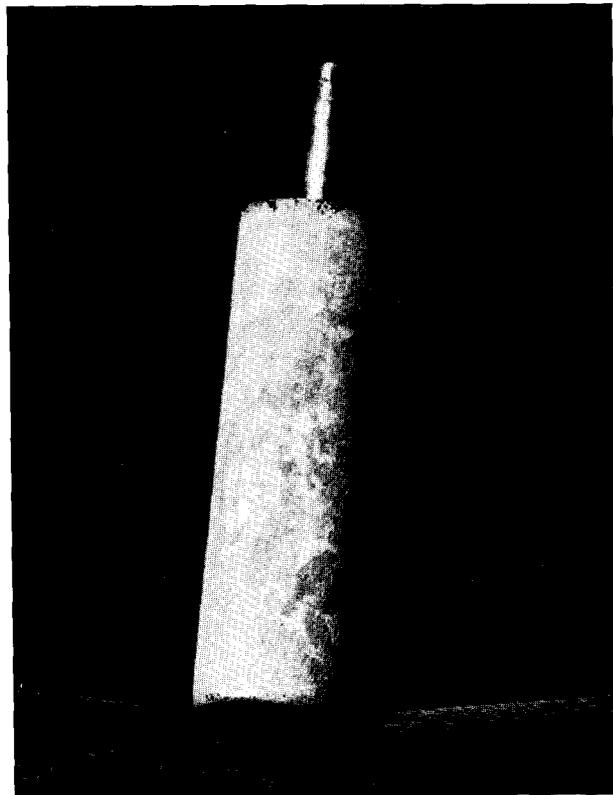


B I B L I O G R A P H I E

- (1) - Ph. GALMICHE - Revue de Métallurgie. LI n°7 - 1954
- (2) - M. COLLOT - Thèse de l'Ecole Technique Supérieure du Laboratoire. 1958
- (3) - G. CHAUVIN et H. CORIOU - Rapport C.E.A. n°1299. 1959
- (4) - C. SELLA et J.J. TRILLAT - Revue de Métallurgie LVI n°2. 1959
- (5) - O. BORNHAUSER - Brevet Français n° 754 299 - 29/7/1932
- (6) - P.A. JACQUET - Conférence annuelle du chrome dur. Paris 1962
- (7) - G. CABANE - Nouveau traité de chimie minérale. Pascal, Tome XV fasc. 1
- (8) - L.S. CASTLEMAN - Nuclear Science and Engineering. 4/2/1958
- (9) - Y. ADDA et col. - Rapport C.E.A. n°1608 (1960)
- (10) - Y. ADDA et col. - Rapport C.E.A. n° 672 (1957)
- (11) - C.J. SMITHELLS - Metals Reference Book. 1955
- (12) - E.R. PETTY - Journal of the Inst. of Metals. 1960-61 Vol. 89 p. 343
- (13) - L.S. CASTLEMAN et L. SEIGLE - Fundamentals of diffusional bonding
SEP 227 - 245 - 251 - 253
- (14) - F. BROSSA, R. THEISEN, J.J. HUET et D. TYTGAT - Etude du nickel comme
barrière de diffusion entre l'uranium et l'aluminium. EUR 17 F. 1962
- (15) - P. MORISSET - Chromage dur et décoratif. Centre d'information du
chrome dur. 1961
- (16) - J. LEMAITRE et R. THEISEN - EUR 109 F. 1962
- (17) - R. THEISEN - EUR I 1 (1961)
- (18) - J.A. STOHR et col. - Genève 1958 - P/1167



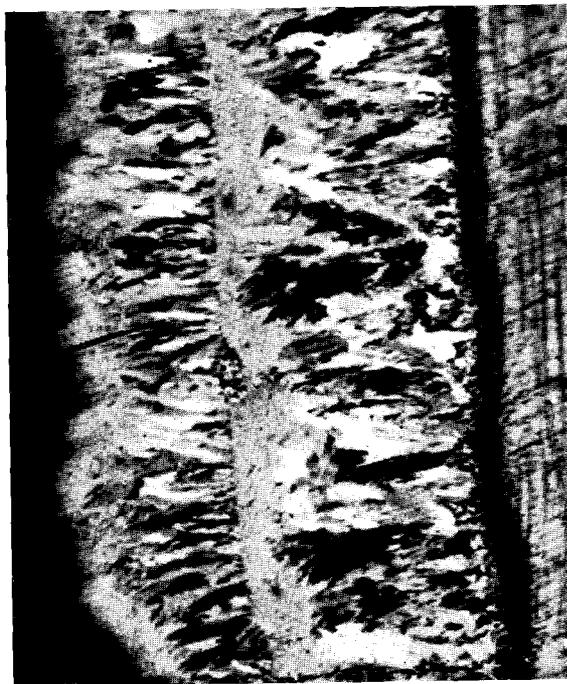




1) × 2
Echantillon d'uranium décapé électrolytiquement



2) × 200
Interface uranium-chrome électrolytique



3) × 200
Structure basaltique de deux dépôts
de chrome superposés, lumière polarisée



4) × 400
Structure fine d'un dépôt de chrome
électrolytique

Planche III

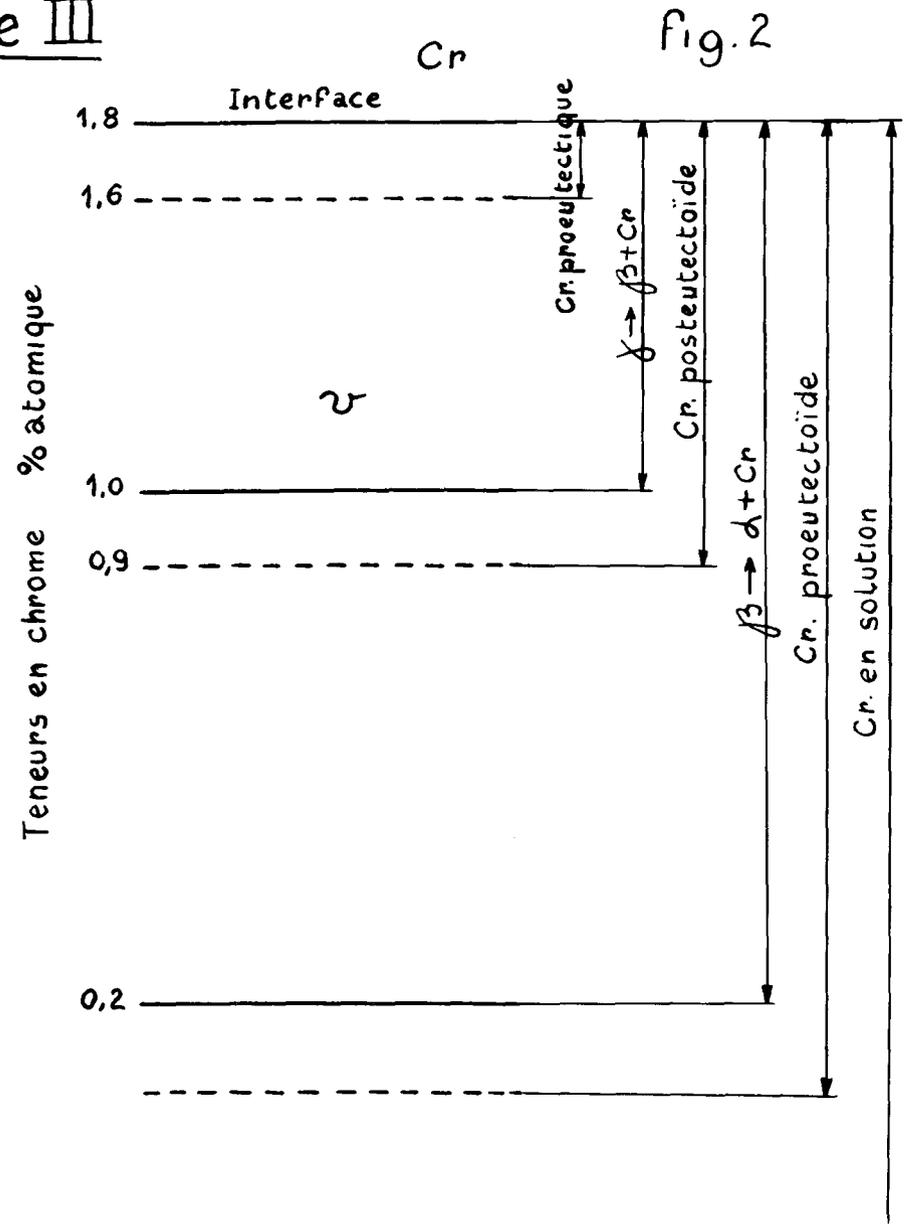
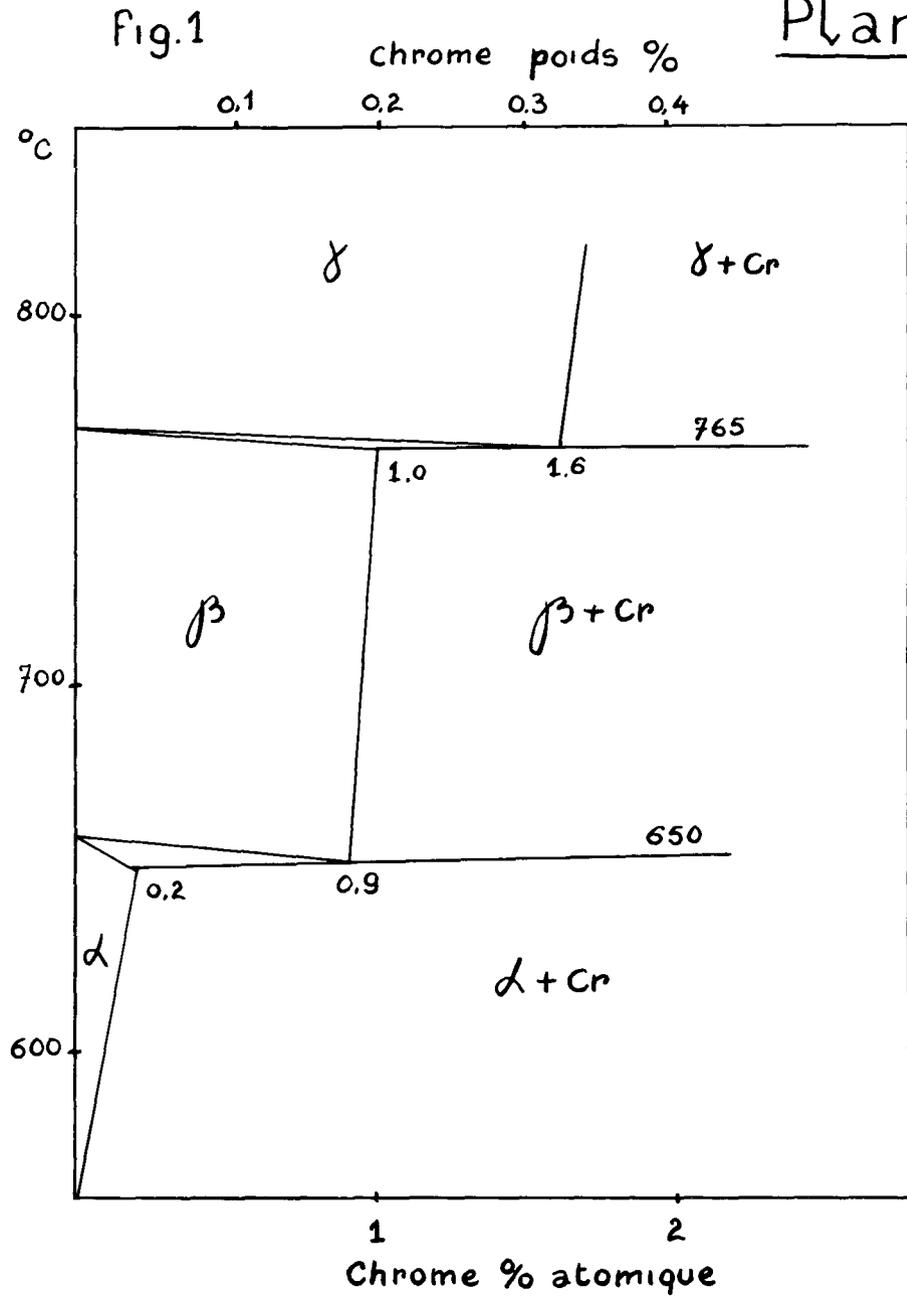
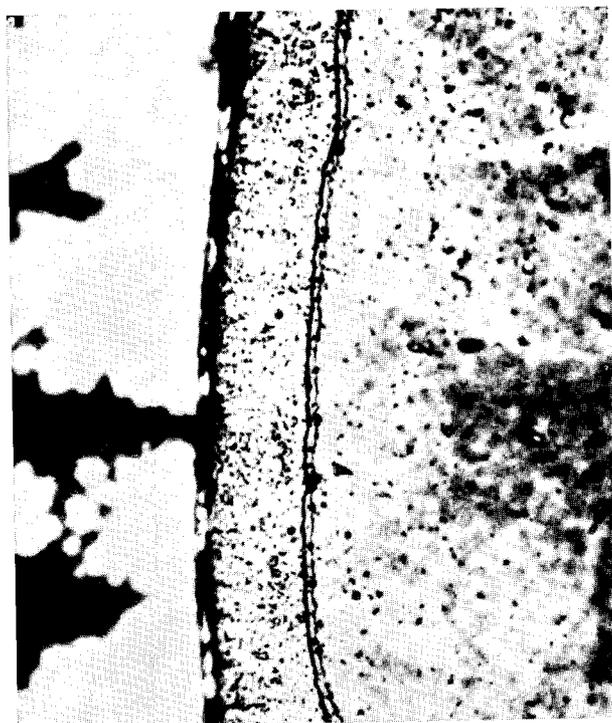


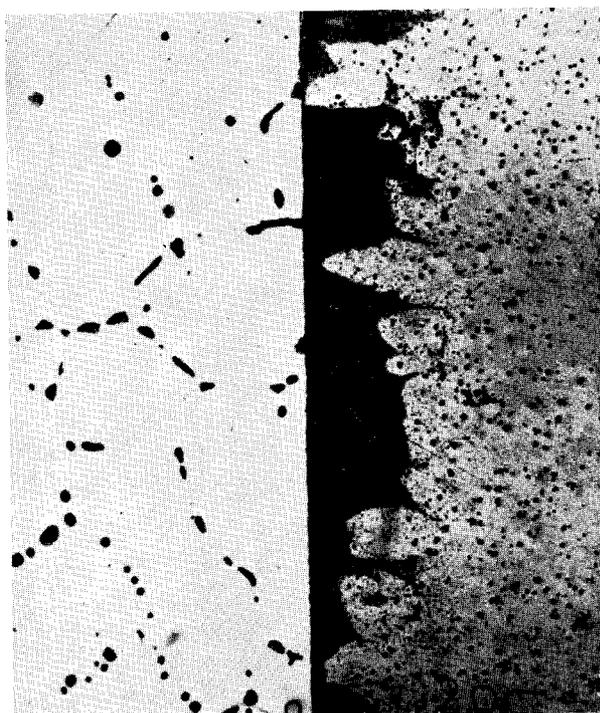
PLANCHE IV

Cr U



1) Uranium chromé traité 100 h à 600° C × 800

Cr U



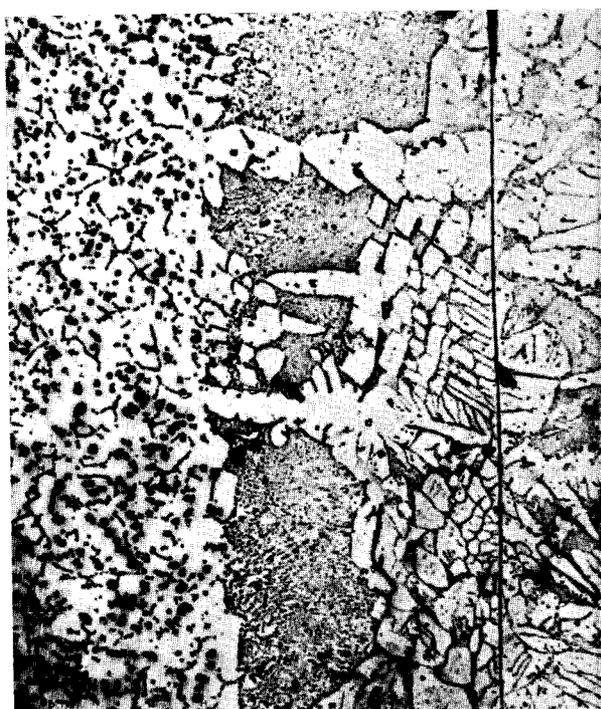
2) Couples U. Cr massifs traités 166 h à 700° C × 150

U. 5 % Cr U



3) Couple U. U 5 % Cr traité 100 h à 700° C × 200

U. 5 % Cr U

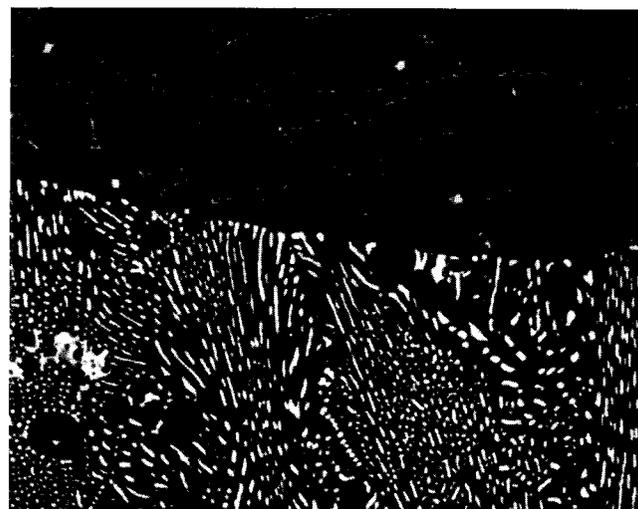


4) Couple U. U 5 % Cr traité 24 h à 800° C × 150

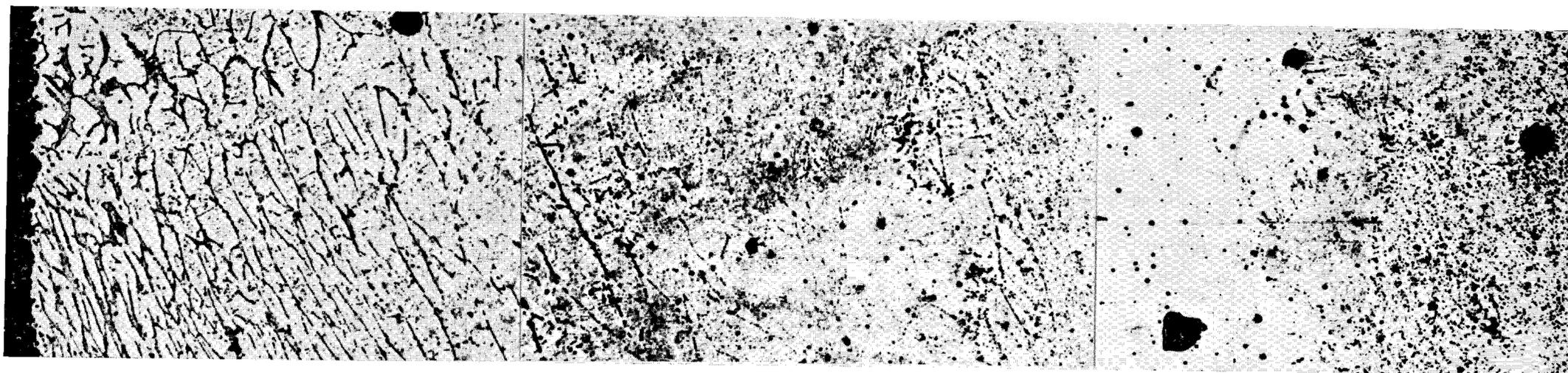
PLANCHE V



1) × 400
Dépôt Passal traité 24 h à 800° puis 100 h à 700° C



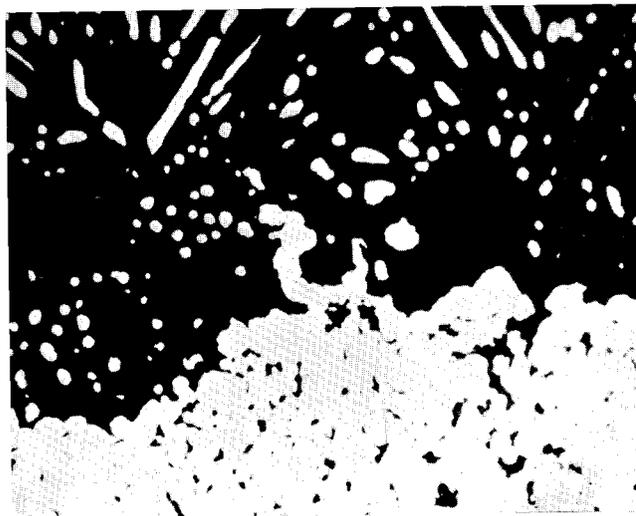
2) × 400
Dépôt Bornhauser traité 15 h à 825° C
Deux zones de précipités dans l'uranium



3) × 400
Dépôt Passal traité 24 h à 800° C + 100 h à 700° C
Présence de 2 types de précipités dans l'U

PLANCHE VI

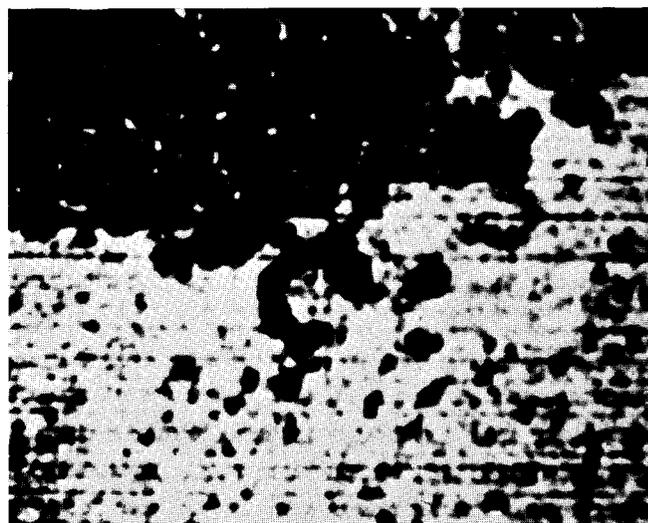
Dépôt de chrome Bornhauser traité 15 h. à 825° C



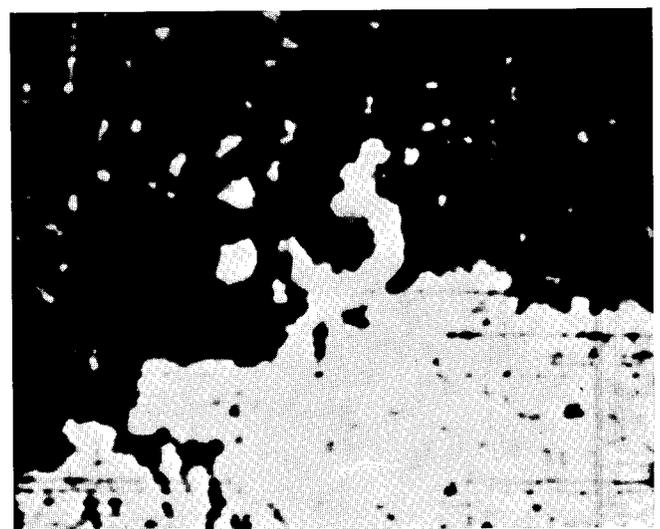
U

Cr

1) Micrographie optique



2) Répartition de l'uranium
Balayage automatique en UM_{β}
sous 13 KV d'une plage de $100 \times 100 \mu$



3) Répartition du chrome
Balayage automatique en $Cr_{\alpha 1}$
sous 13 KV d'une plage de $100 \times 100 \mu$

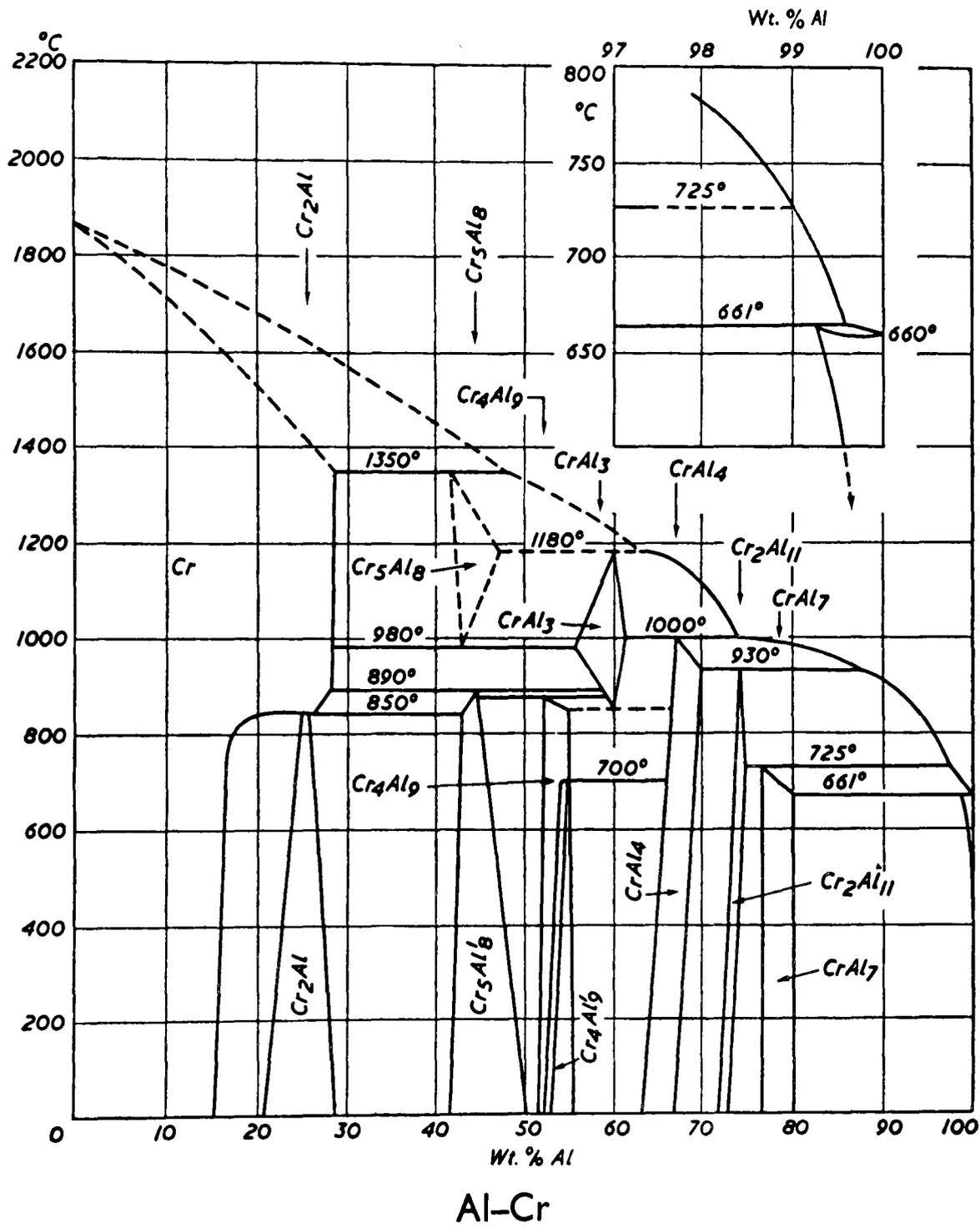
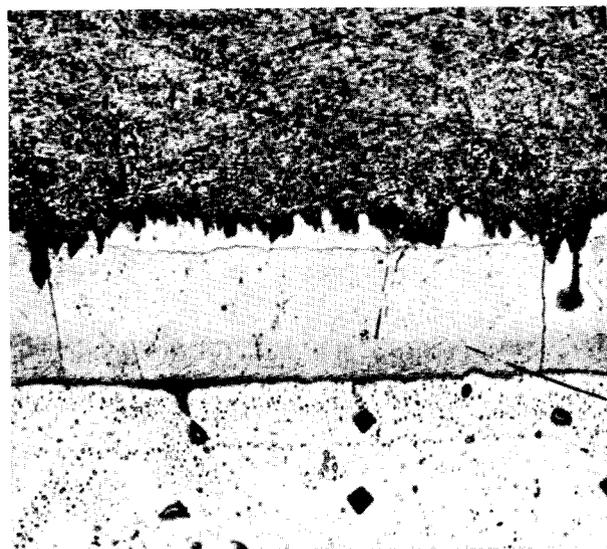
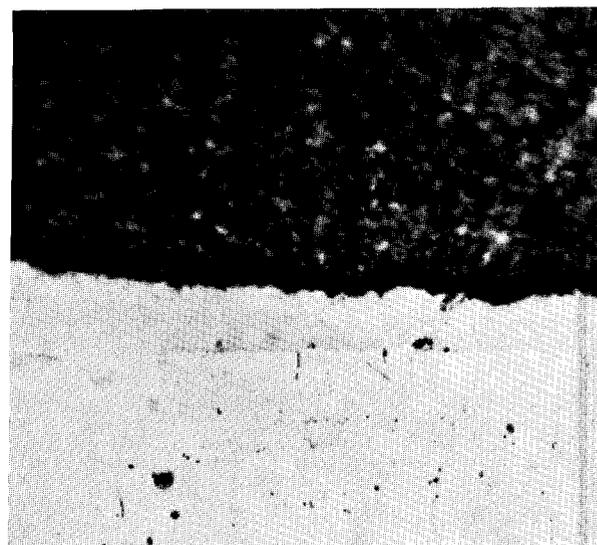


PLANCHE VIII



1) × 200

Couple Al. Cr traité 48 h à 450° C
sous 2000 kg/cm²

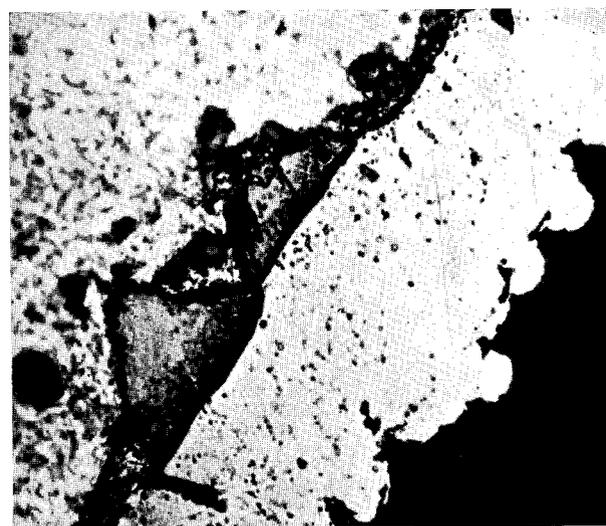


A1

Cr

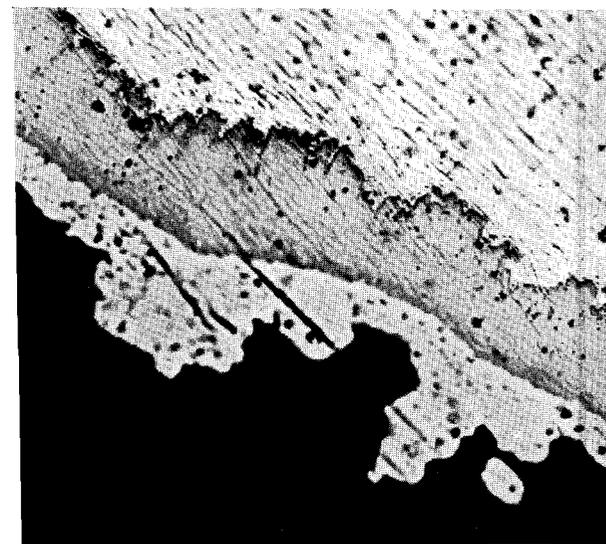
2) × 500

Aluminium chromé traité 24 h. à 450° C



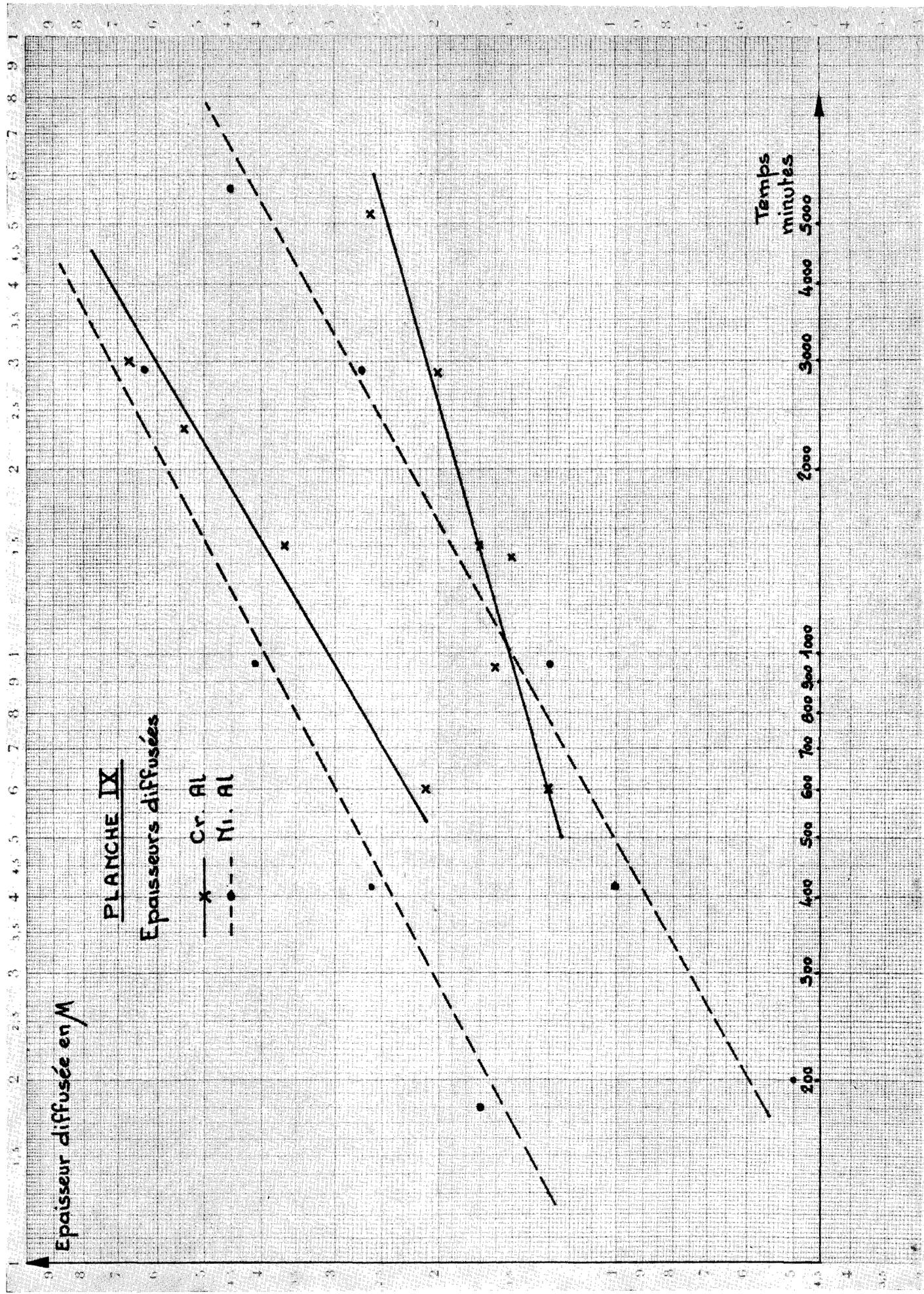
3) × 600

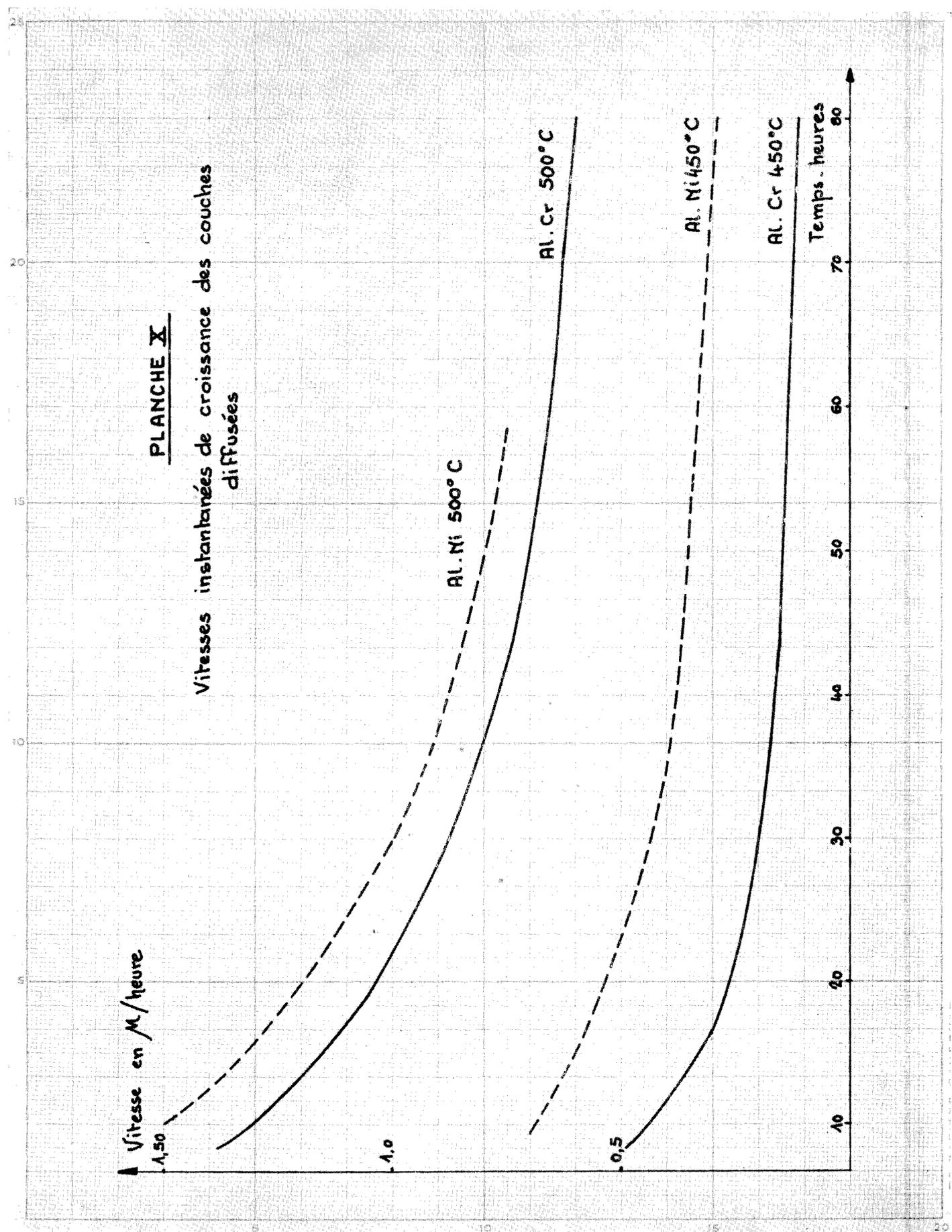
Triplet U Cr Al gainé à 450° C
puis traité 2 h à 600° C — gaine décapée NaOH



4) × 600

Triplet U Cr Al gainé à 450° C
puis traité 2 h à 600° C — gaine décapée No₃ FNa





Vitesse en µ/heure

PLANCHE X

Vitesses instantanées de croissance des couches diffusées

Al. Ni 500°C

Al. Cr 500°C

Al. Ni 450°C

Al. Cr 450°C

Temps. heures

1.50

1.0

0.5

10

20

30

40

50

60

70

80

15

20

25

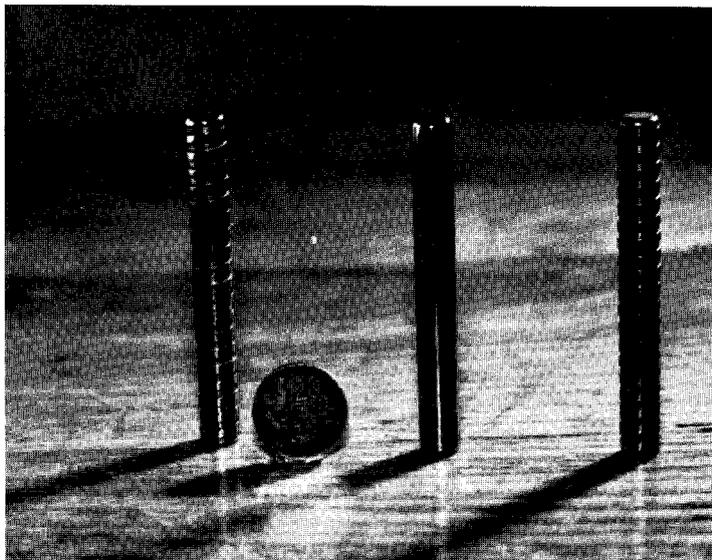


PLANCHE XI

Crayons d'uranium
chromés, gaines et
bouchons d'aluminium
Eléments gainés.

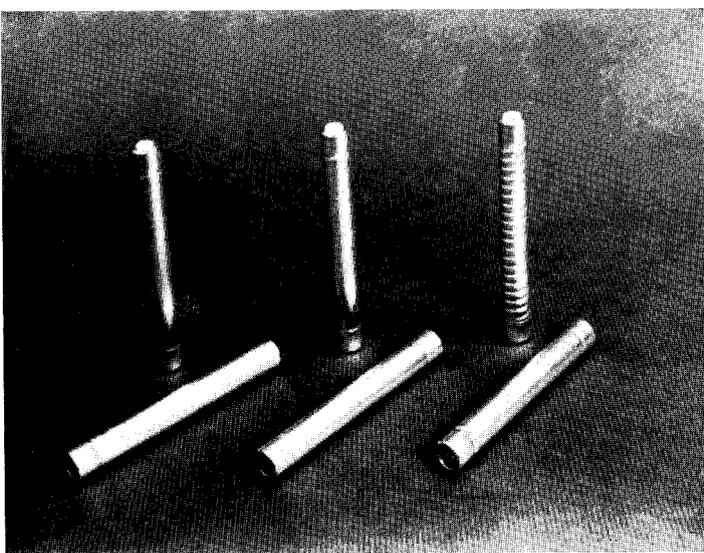
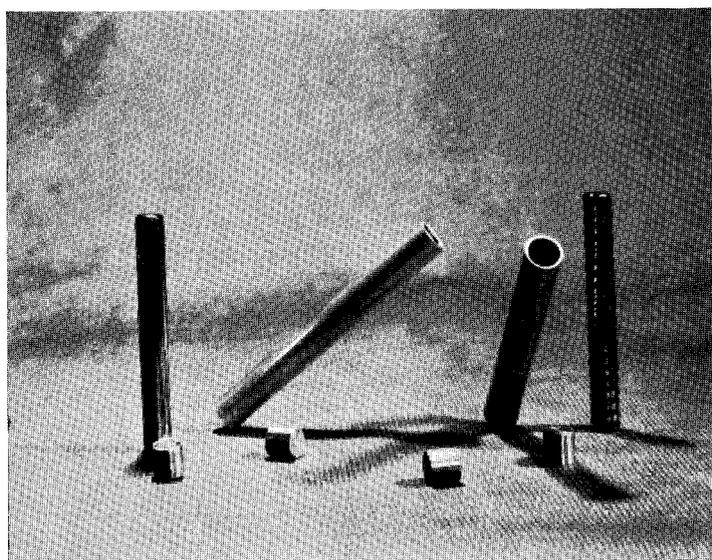
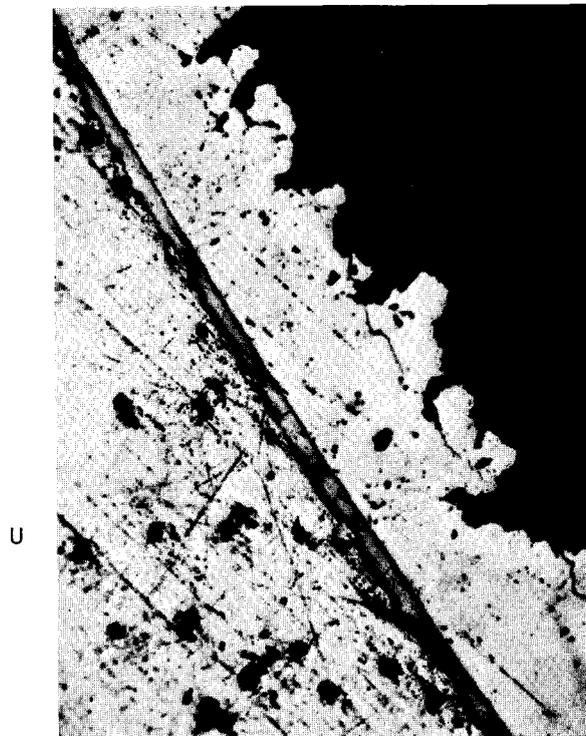
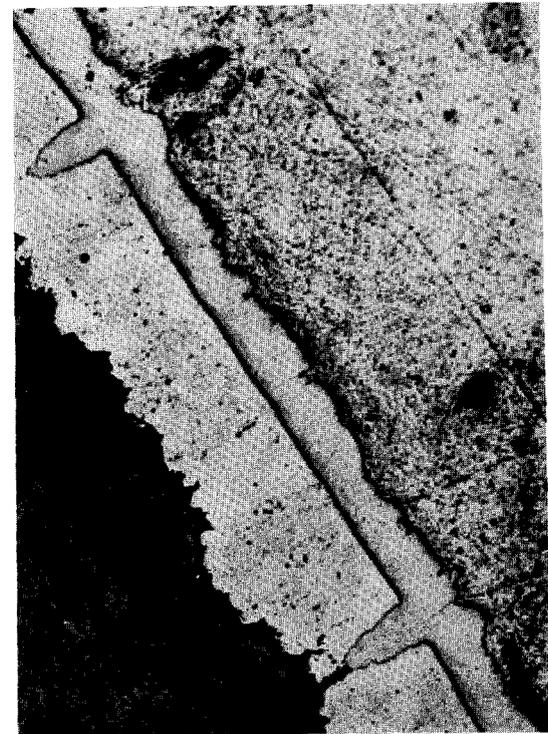


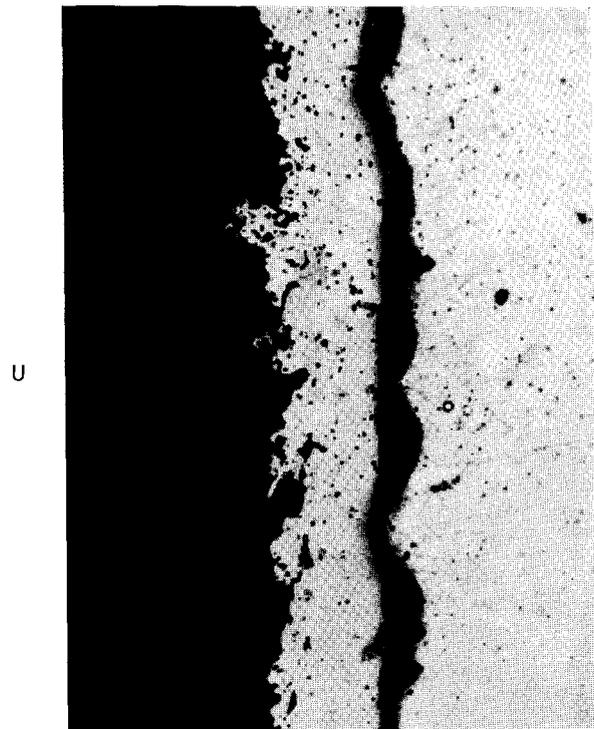
PLANCHE XII



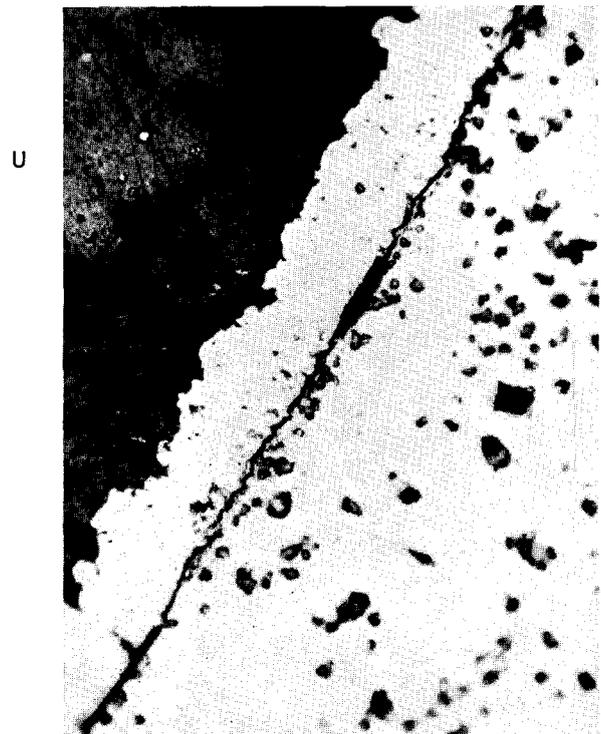
1) × 150
Triplet U-Cr-Al traité 15 h. à 500° C.



2) × 300
Triplet U-Cr-Al traité 15 h. à 500° C sous 40 kg/cm²



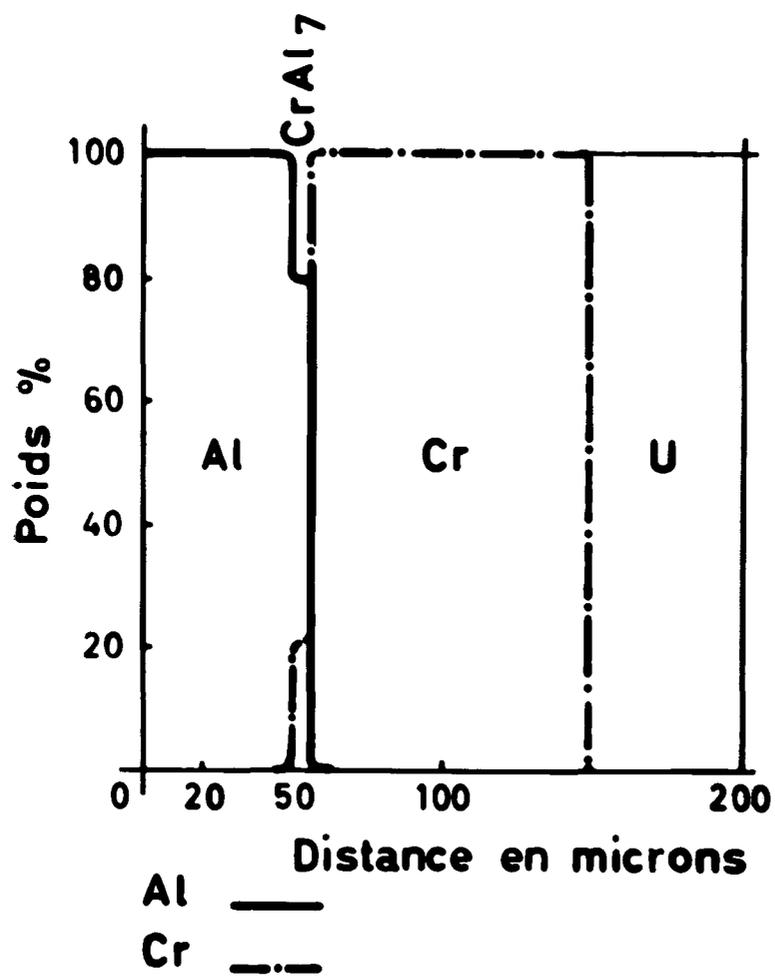
3) × 100
Triplet U-Cr-Al traité 25 h. à 500° C.



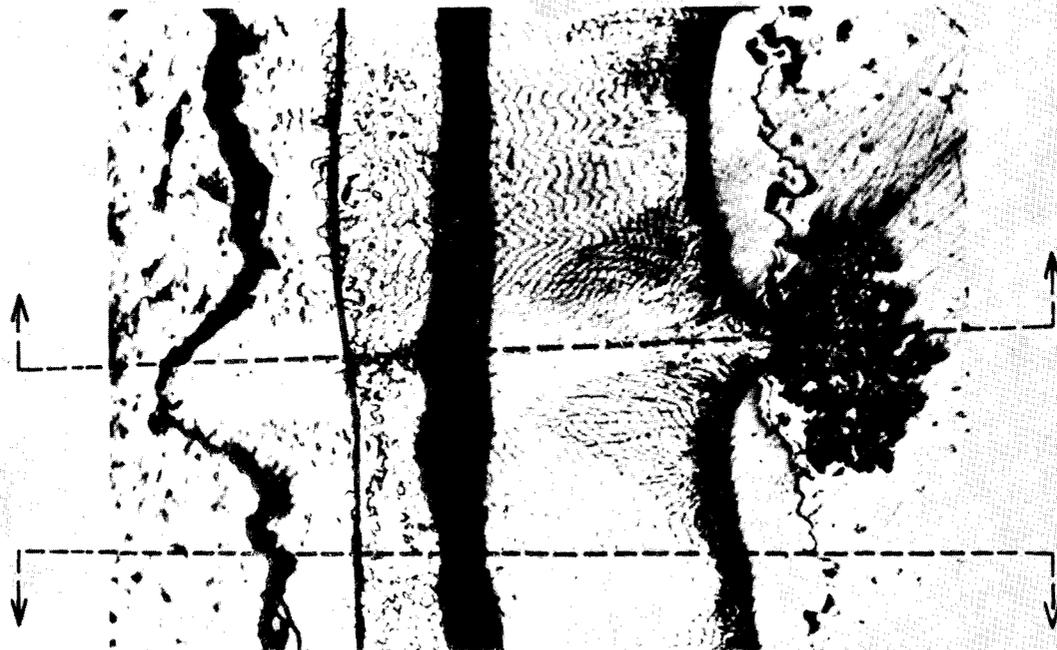
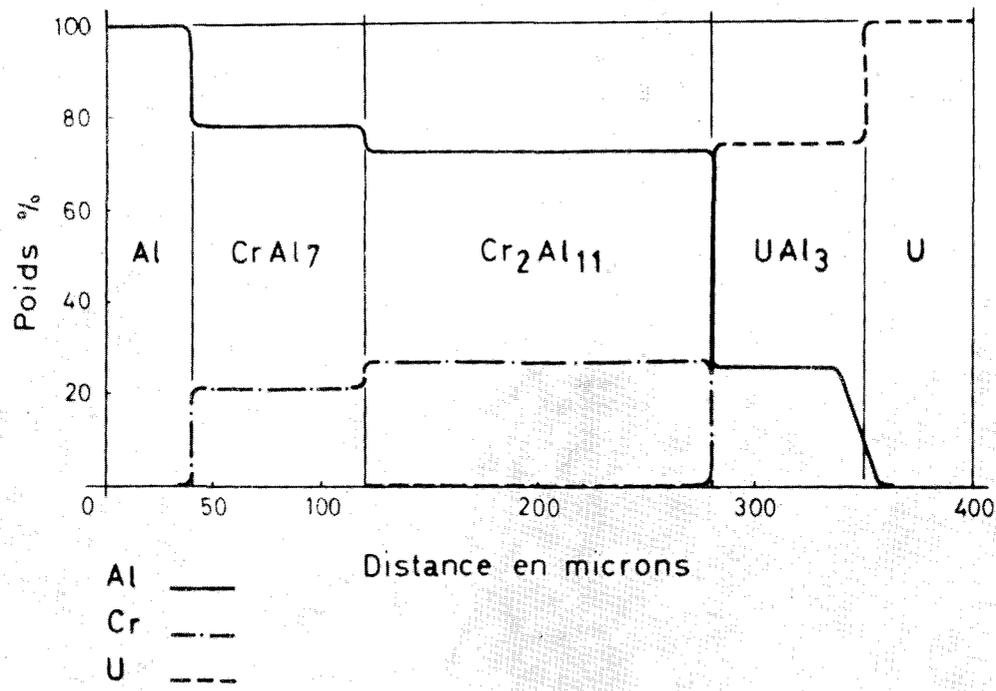
4) × 400
Liaison U-Cr-Al après 76 cycles entre 15 et 450° C

PLANCHE XIII

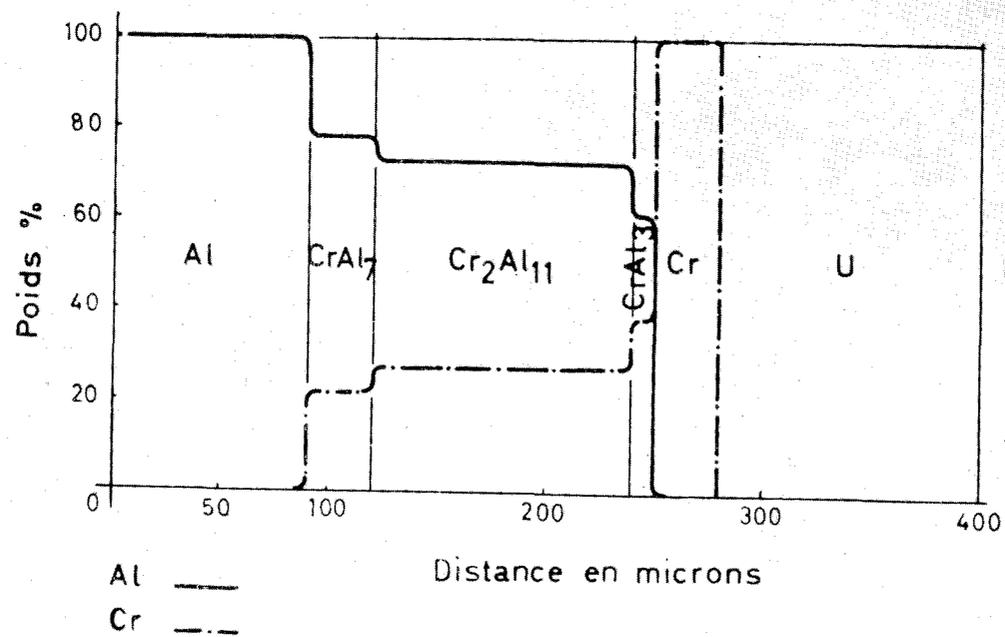
Analyses à la microsonde électronique



Triplet U-Cr-Al traité 5 h. à 500° C
Concentrations en Cr et Al dans la zone diffusée.



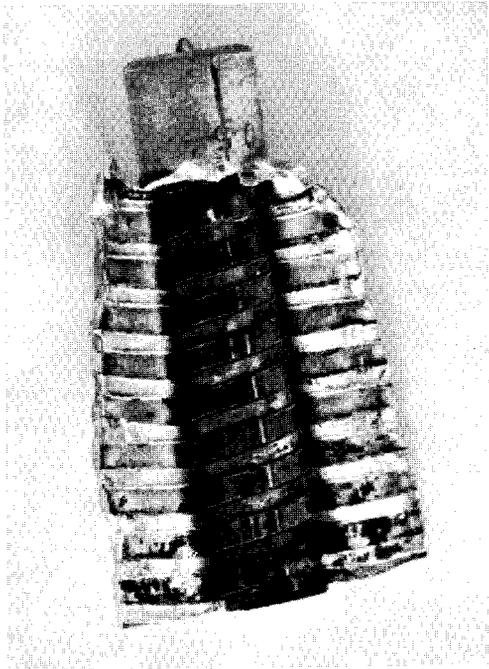
DIFFUSION 85^H à $500 \pm ^\circ C$ sous 40 Kg/cm^2



DIFFUSION TERNAIRE URANIUM CHROME GAINE D'ALUMINIUM

PLANCHE XV

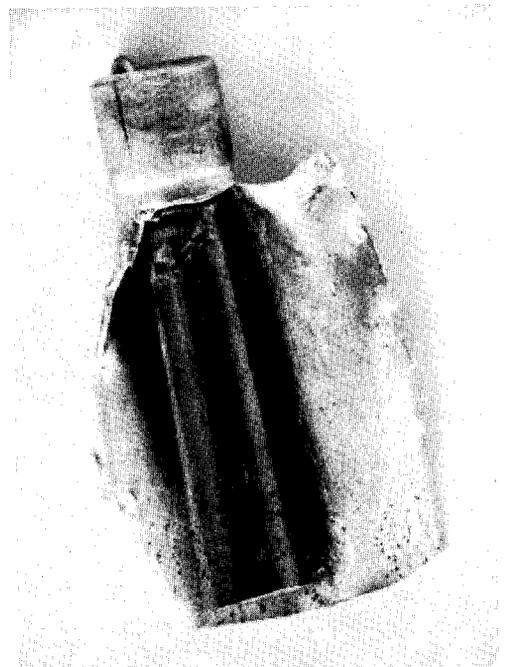
Triplets U-Cr-Al ayant subi 76 cycles entre 15 et 400° C.
(voir Tableau XVI)



1) Repère 13 L × 1
Prédiffusion 50 h à 550° C



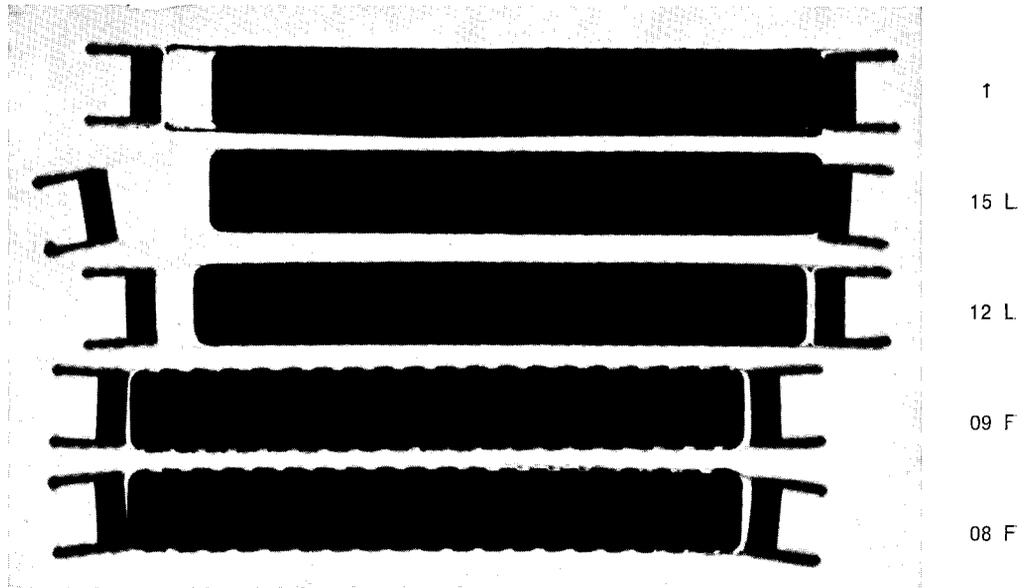
2) Repère 05 F × 1
Prédiffusion 10 h à 550° C



3) Repère 02 L × 1
Prédiffusion 10 h à 550° C

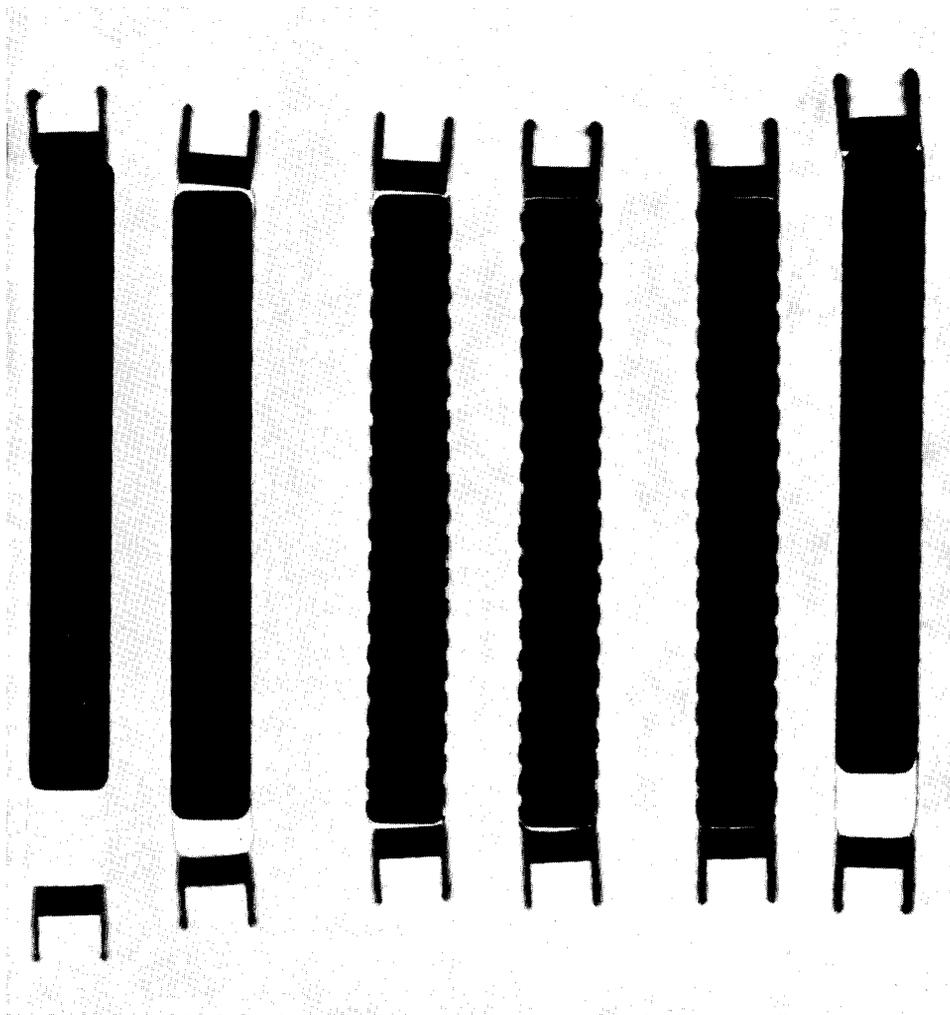
PLANCHE XVI

(Pour la signification des repères voir Tableau XVI)



1) Radiographies d'éléments ayant subi 76 cycles entre 450 et 15° C.

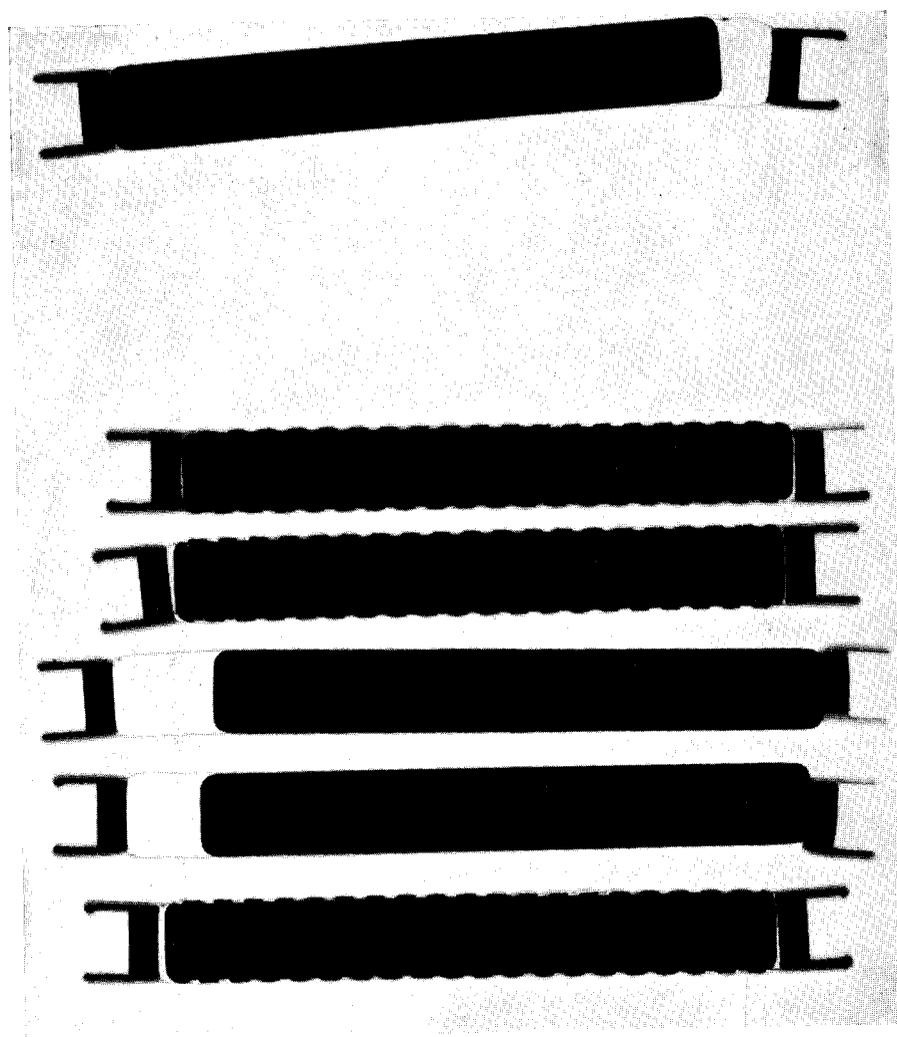
01 L 02 L 04 F 05 F 10 F 13 L



2) Radiographies d'éléments ayant subi 70 cycles entre 400 et 15° C.

PLANCHE XVII

(Pour la signification des repères voir Tableau XVI)



03 L

06 F

07 F

11 L

14 L

16 F

Radiographies d'éléments ayant subi 100 cycles entre 350° C et 15° C

