

FR 8600461

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES DE SACLAY

Service de Documentation

F91191 GIF SUR YVETTE CEDEX

CEA-CONF - - 8124

M2

ETUDE DE L'HYDRURATION D'UN ALLIAGE URANIUM-VANADIUM A 0.2% EN POIDS

DION, L.; FIOT, M.; FONTAINE, J.M.; HEMET, P.; LOZES, G.

CEA Centre de Bruyeres-le-Châtel

Communication présentée à : Actinides 85 conference
Aix-en-Provence (France)
2-6 Sep 1985

ETUDE DE L'HYDRURATION D'UN ALLIAGE URANIUM-VANADIUM A 0.2% EN POIDS

L.DION _ M.FIOT _ J.M.FONTAINE _ Ph.HEMET _ G.LOZES

CEA DAM . 29 - 33 rue de la Fédération
75752 PARIS - CEDEX 15

SUMMARY : The understanding of the hydriding mechanism of the uranium 0.2 wt% vanadium alloy lead us to study the influence of temperature (from room temperature to about 200°C) and hydrogen pressure (up to 10^5 Pa) on the reaction kinetic, using ultra-high vacuum technology to minimize the effect of gaseous impurities. After a short nucleation stage, the reaction rate remains constant and takes values higher than those already reported in the literature. The hydriding process cannot be described by a single activated mechanism. A complex hydrided zone is observed under the spall front of the reaction, displaying a double-layer structure; thin hydride precipitates are detected into the underlying metal up to a few microns depth.

RESUME : En vue de mieux comprendre les mécanismes d'hydruration de l'alliage uranium-vanadium 0.2% en poids nous avons étudié l'influence de la température (de l'ambiante à 200°C) et de la pression d'hydrogène (jusqu'à 10^5 Pa) sur la cinétique de réaction, en utilisant une technologie ultra-vide pour minimiser l'effet des impuretés gazeuses.

Après une étape de germination, la vitesse devient constante et prend des valeurs supérieures à celles rapportées jusqu'ici dans la littérature. La réaction ne peut être décrite par un mécanisme activé unique.

Derrière le front d'avancement, on met en évidence une zone hydrurée complexe, formée de deux sous-couches et dans le métal sous-jacent, des précipités d'hydrure sur une profondeur de plusieurs microns.

1/ INTRODUCTION

Bien que l'hydruration de l'uranium ait fait l'objet jusqu'ici d'une littérature abondante, l'interprétation détaillée des phénomènes observés demeure incertaine de même que la prévision des cinétiques de corrosion. En particulier, la sensibilité de la réaction uranium-hydrogène aux impuretés présentes tant en phase gazeuse que sur la surface du métal a déjà été signalée dans la littérature [1-4]. Elle se

traduit notamment par l'existence d'une période d'induction et par des différences marquées dans le processus de germination de la phase hydrure [5]. Il ressort de divers travaux qu'une compréhension détaillée des mécanismes d'hydruration nécessite un contrôle rigoureux des conditions expérimentales, en particulier de la pureté des gaz.

Ceci nous a conduit à réaliser nos travaux dans des systèmes expérimentaux sous ultra-vide. Nous nous sommes intéressés tant à l'aspect cinétique qu'à l'aspect germination de la réaction

2/ MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE

2-1 Dispositifs expérimentaux :

Les travaux ont été réalisés sur des installations qui, après étuvage, permettent d'obtenir un vide voisin de 10^{-6} Pa dans les parties principales (réservoir d'hydrogène, cellule de réaction, système d'introduction des gaz). Le fonctionnement de ces appareillages est basé sur l'utilisation de servo-vannes permettant de travailler à pression constante (Fig 1). L'un d'eux, monté sur vérins anti-vibratoires, est équipé d'un microscope optique Leitz Metallux 2 destiné à l'observation de l'étape de germination. L'hydrogène utilisé est de pureté N 55 ($H_2 > 99,9995 \%$; $N_2 < 2.5$ ppm; $H_2O < 2$ ppm; $O_2 < 1.5$ ppm; $CH_4 < 0.1$ ppm)

2-2 Echantillons :

Nous avons travaillé sur un alliage d'uranium à 0.2 % en poids de vanadium. Les échantillons (disques de diamètre 20 mm et épaisseur 2 mm) sont polis mécaniquement (diamant 1 μ m) et chargés dans la cellule d'hydruration en boîte à gants sous argon. Avant chaque essai l'ensemble du système est étuvé pendant 24 h à 250°C sous $5 \cdot 10^{-5}$ Pa.

3/ RESULTATS

3-1 Cinétiques :

L'enregistrement de la baisse de pression d'hydrogène dans le réservoir pendant la réaction (Fig 1) permet de déterminer le taux d'hydruration de l'échantillon en fonction du temps, la vitesse instantanée et le rendement global de la réaction. Les figures 2 et 3 montrent l'évolution des cinétiques de corrosion pour différentes pressions respectivement à 80°C et 150°C. Les vitesses mesurées sont reproductibles à mieux que 1% dans nos conditions expérimentales.

L'observation optique en cours d'hydruration montre une attaque homogène sur la totalité de la surface de l'échantillon (faces et tranche) donnant lieu à une diminution importante de la surface réagissante. Après correction de cet effet, on constate que la vitesse d'avance du front d'hydruration reste constante pour un taux d'hydruration compris entre 0.1 et 0.9.

Sur la figure 4 nous avons porté l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la pression. Les résultats obtenus sont en très bon accord avec des lois en $P^{0.5}$ à 80°C et $P^{0.7}$ à 150°C.

La figure 5 présente l'influence de la température sur la vitesse de corrosion sous une pression de $2,5 \cdot 10^4$ Pa. La courbe comporte un maximum à 150°C; de plus, la portion correspondant aux basses températures ne peut être considérée comme linéaire (du fait de la bonne reproductibilité et de la précision des résultats); la réaction d'hydruration ne peut donc pas être réduite à un phénomène activé unique

3-2 Germination:

Nous avons suivi, par microscopie optique, l'étape de germination à 80°C sous une pression de $2,5 \cdot 10^4$ Pa. On observe un jaunissement instantané de la surface suivi de l'apparition de piqûres uniformément réparties. On observe alors une croissance latérale des piqûres sous forme d'un film, ce qui conduit au recouvrement complet de l'échantillon (Fig 6). Des résultats identiques n'ont pu être observés par Bloch et coll [5] qu'à des températures plus élevées (190°C). L'étude métallographique en coupe d'échantillons hydrurés partiellement montre l'existence d'une couche d'hydrure, déjà observée par Bloch et coll [6]; elle révèle aussi une sous-couche à l'interface métal-hydrure et la présence de précipités dans le métal sous-jacent (Fig 7). L'analyse de la couche externe par diffraction de rayons X montre la présence des phases α et β de l'hydrure en proportions variables à 20°C et 80°C. Après essai à 210°C seule la phase β est observée. Ce résultat est en bon accord avec des observations précédentes concernant la stabilité des phases hydrures [3,7]. Des examens sont en cours pour déterminer la nature de la sous-couche et celle des précipités; l'hypothèse la plus vraisemblable est qu'il s'agit également de phases hydrurées apparues lors du refroidissement. Signalons enfin que l'épaisseur de la couche d'hydrure croît notablement avec la température (5 μ m à 20°C, 10 μ m à 80°C, 30 μ m à 210°C).

4/ DISCUSSION

Les résultats obtenus en ce qui concerne l'influence de la pression et de la température sur la vitesse de corrosion ne permettent pas de mettre en évidence

sans ambiguïté le mécanisme régissant l'hydruration de l'uranium . Il semble que les cinétiques soient le résultat de la conjugaison de plusieurs processus , les plus probables semblant être la diffusion de l'hydrogène dans le métal et dans l'hydrure et l'adsorption de cet élément à l'interface gaz-solide .

Tout d'abord ,l'augmentation avec la température de l'épaisseur de la couche hydrurée doit être considérée avec attention : bien que des fissurations de la couche puissent être détectées par endroits , on ne peut exclure qu'elle soit un frein à la réaction ; les variations d'épaisseur notées peuvent être responsables de l'existence du maximum de vitesse observé à 150°C sous $2,5 \cdot 10^4$ Pa , résultat difficilement explicable autrement, car la pression d'équilibre de l'hydrure à cette température est très inférieure à la pression imposée .

De plus, la présence de précipités d'hydrure à une profondeur notable (10 μ m) (Fig 7), atteste d'une diffusion de l'hydrogène plus importante que ne le laissent présager les calculs d'hydruration effectués dans l'hypothèse d'un contrôle de la réaction par la diffusion [8] ; l'existence d'un gradient indique cependant que la diffusion de l'hydrogène dans le métal limite au moins partiellement la cinétique . Il faut remarquer aussi que les vitesses de réaction déterminées dans cette étude sont supérieures à celles rapportées dans la littérature ; ainsi , sous une pression d'hydrogène de 10^5 Pa , la vitesse du front de réaction est de 120 nm.s⁻¹ à 80°C et 290 nm.s⁻¹ à 150°C à comparer avec 40 et 200 nm.s⁻¹ respectivement d'après [9] . Il est probable que cette différence de comportement est la conséquence directe de la mise en oeuvre expérimentale et que la présence d'impuretés gazeuses , essentiellement les traces de vapeur d'eau , modifie considérablement les phénomènes observés , en particulier aux faibles pressions et basses températures .

La même observation peut être faite sur le plan de la germination puisque les phénomènes rapportés ici (Fig 6) n'ont pu être observés par d'autres auteurs [5] qu'à plus haute pression et plus haute température : les impuretés , la vapeur d'eau en particulier , conduisent généralement à l'apparition d'une période d'incubation et corrélativement à une localisation marquée de l'attaque . Ces deux phénomènes disparaissent presque totalement dans des conditions de grande pureté de l'atmosphère réactive .

5/ CONCLUSION :

Même dans des conditions de contrôle rigoureux de la pureté des réactants , nos résultats montrent qu' une interprétation détaillée des cinétiques de corrosion reste délicate . Il semble que , pour obtenir une description valable dans une large

gamme de température et de pression , il soit nécessaire de prendre en compte la diffusion de l'hydrogène dans le métal , comme dans le modèle développé par Condon [9] , mais aussi la présence d'une couche hydrurée de structure complexe (α et β UH₃) et d'épaisseur très variable suivant la température .

REFERENCES :

- 1- J.E.Burke & C.S. Smith , J.Am.Chem.Soc. , 69 (1947) 2500 .
- 2- R.M.Aire, B.A.Mueller, C.L.Peterson, J.R.Mosley, J.Chem.Phys. ,52 (1970) 37
- 3- E.Wicke & K.I.Otto, Zeit.Phys.Chem.N.F. ,31(1962) 222 .
- 4- J.Bloch & M.H.Mintz , J.Less.Com.Met. ,81(1981) 301 .
- 5- J.Bloch & M.H.Mintz , J.Less.Com.Met. ,103(1984)163 .
- 6- J.Bloch & M.H.Mintz , J.Nucl.Mat. , 110(1982)251 .
- 7- R.N.R.Mulford, F.H.Ellinger, W.H.Zechariasen, J.Amer.Chem.Soc. ,76(1954)297
- 8- J.R.Kirkpatrick, J.Phys.Chem. ,85(1981)3444 .
- 9- J.B.Condon , J.Phys.Chem. ,79(1975)392 .

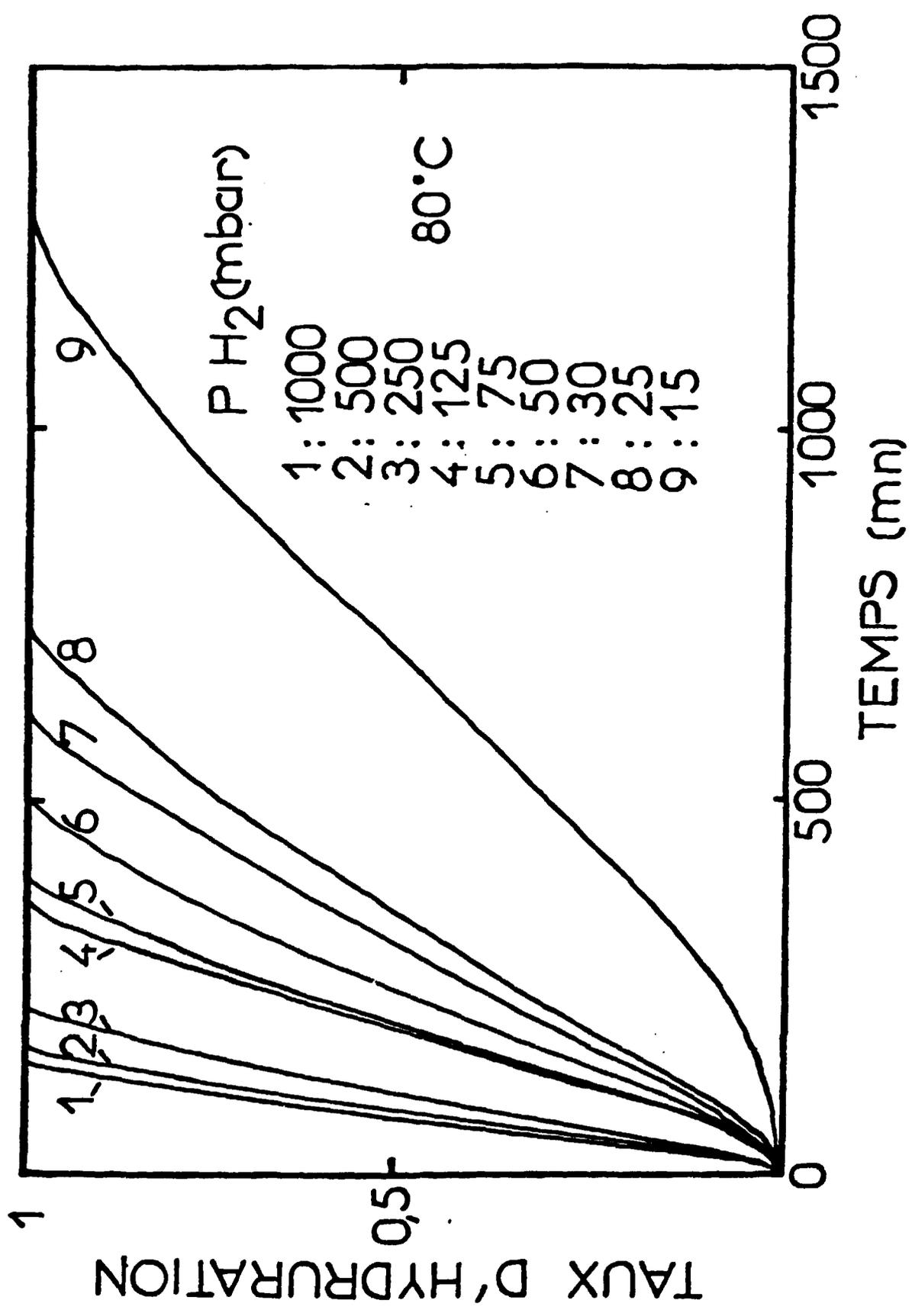


Figure 2 : Cinétiques d'hydruration de l'alliage UVO.2% à 80°C

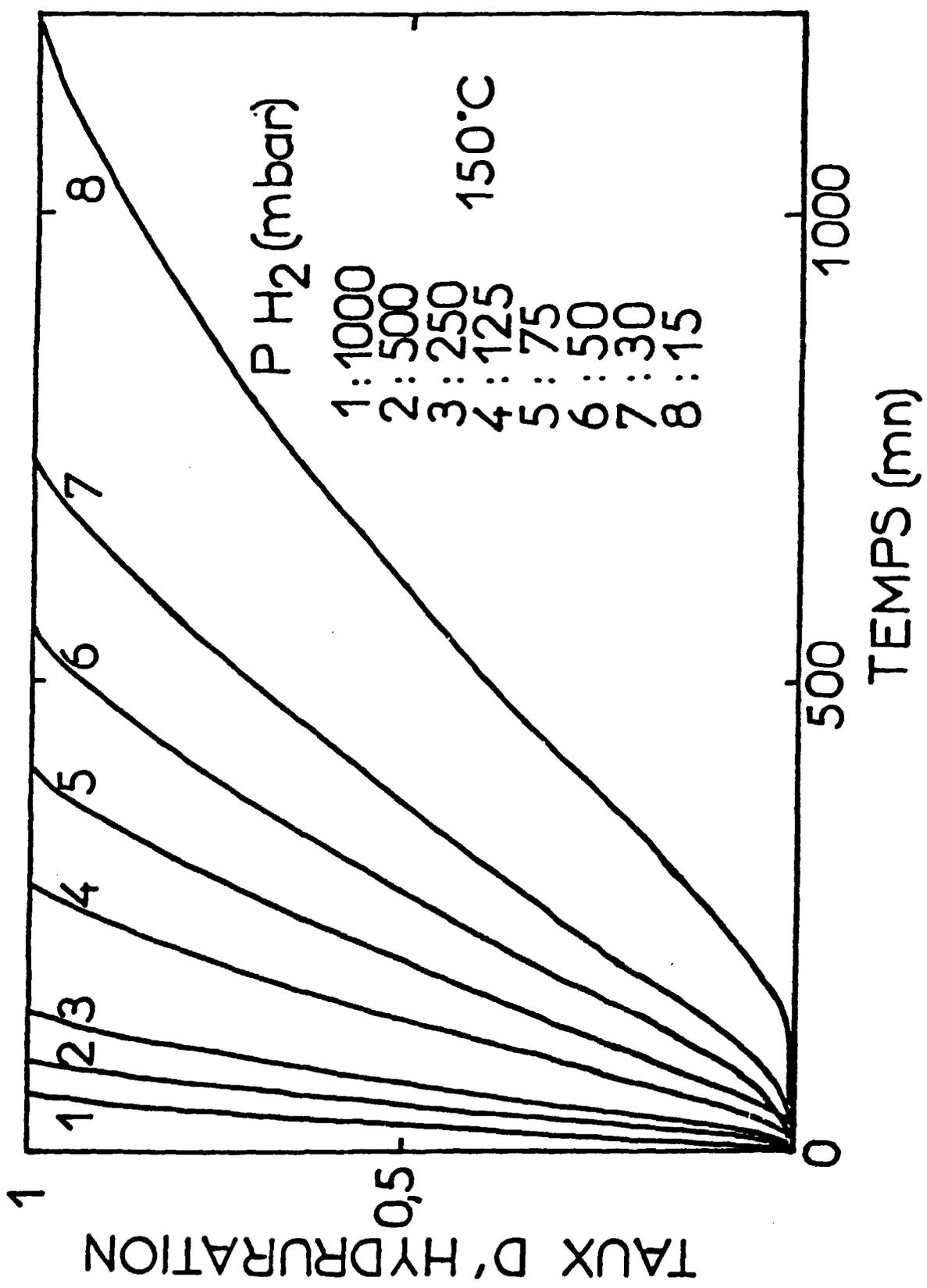


Figure 3 : Cinétiques d'hydruration de l'alliage UVO.2% à 150°C

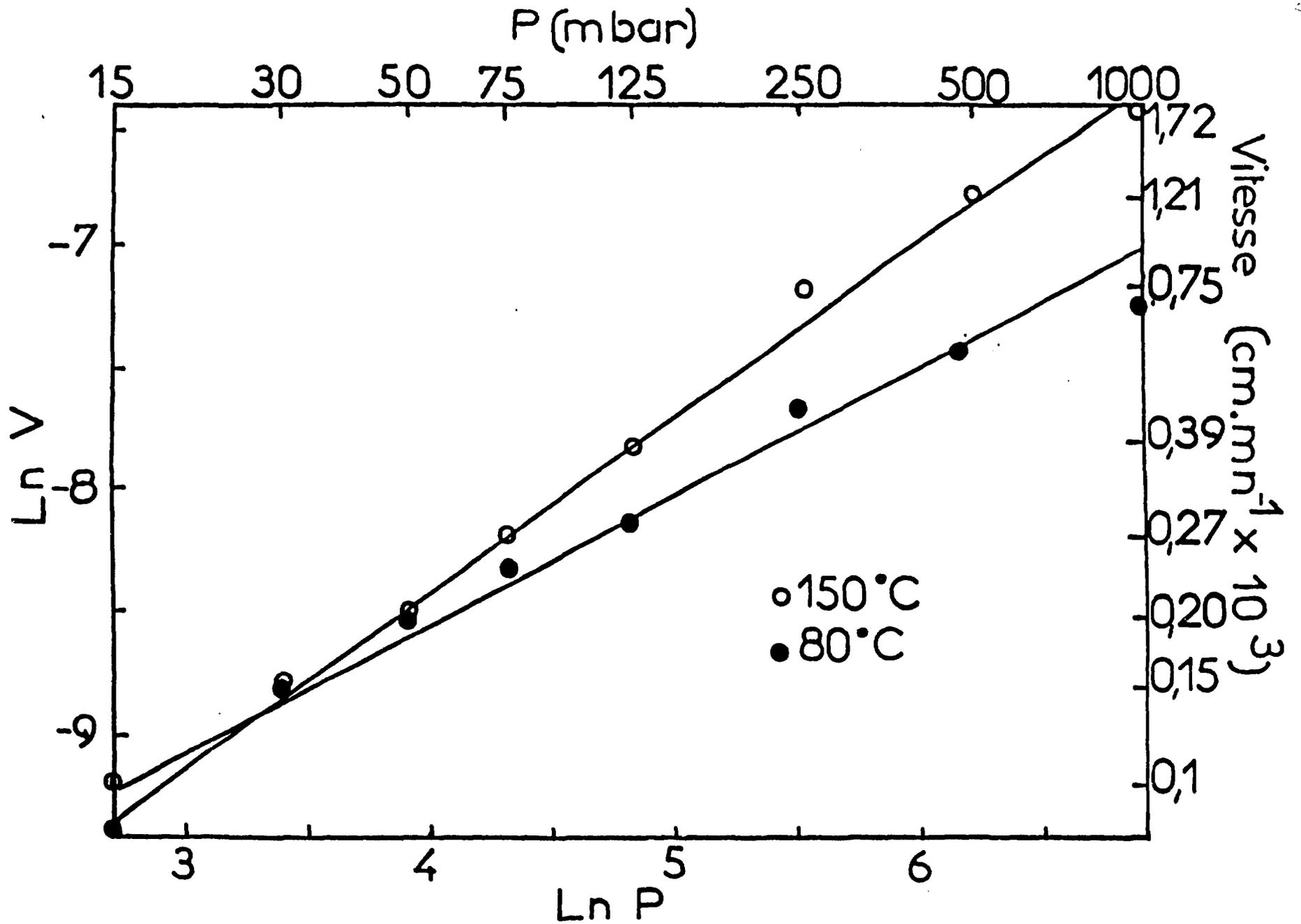


Figure 4 : Cinétiques d'hydruration à 80°C et 150°C : Influence de la pression d'hydrogène

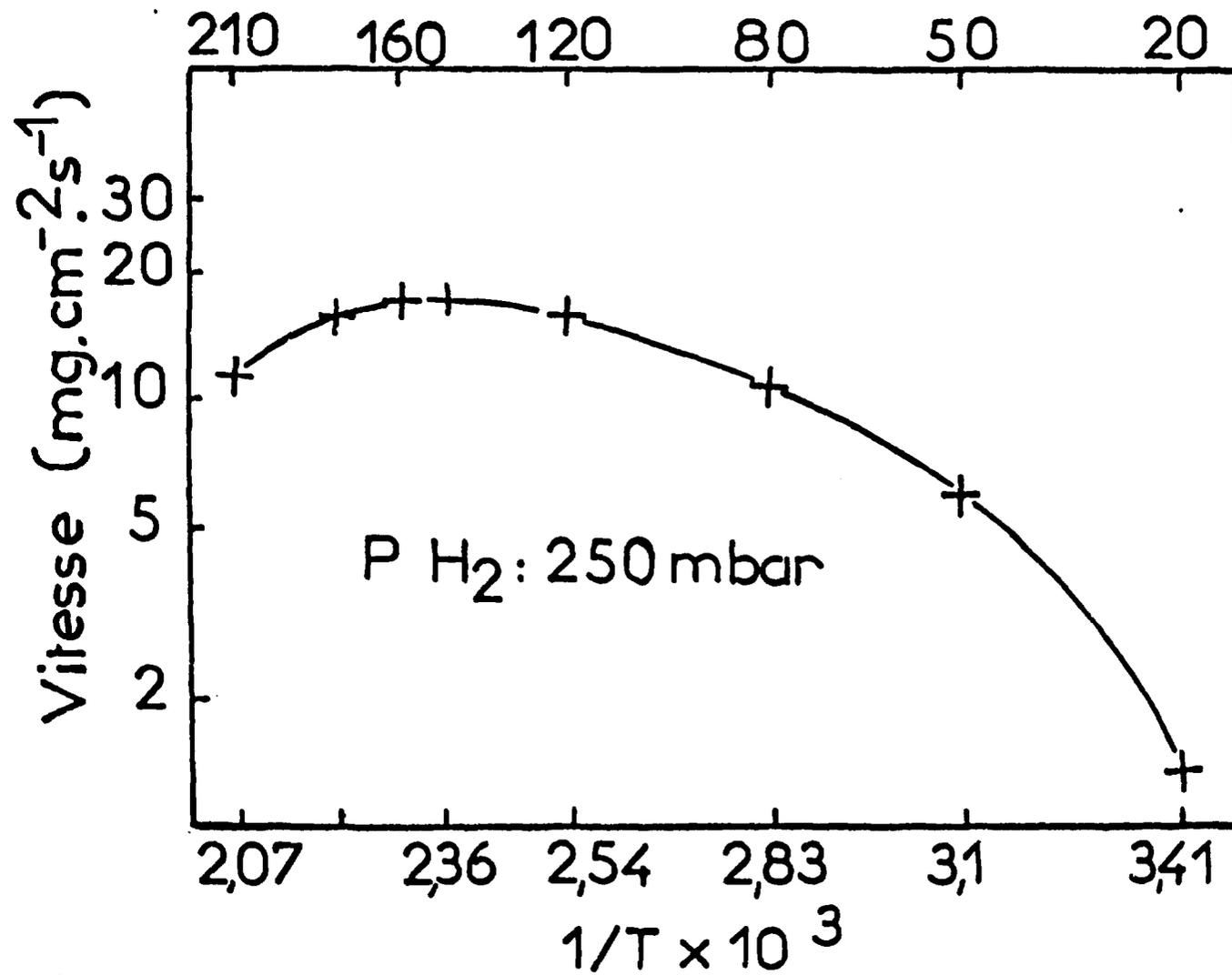
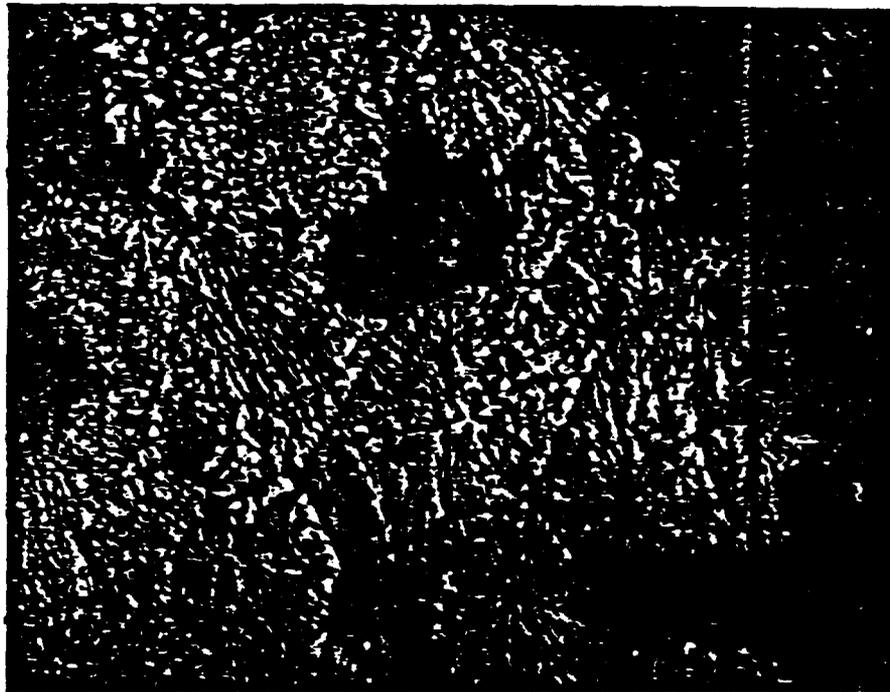


Figure 5 : Influence de la température sur la vitesse de réaction
(pression d'hydrogène de $2,5 \cdot 10^4$ Pa).



0,1 mm

Figure 6 : Germination de l'hydrure
(température 80°C ; pression d'hydrogène $2,5 \cdot 10^4$ Pa)

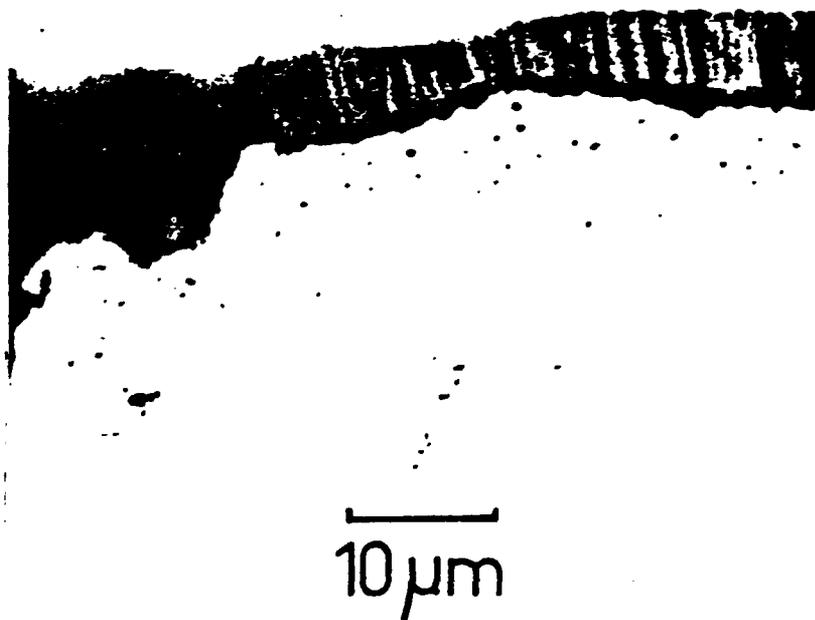


Figure 7 : Examen micrographique en coupe après hydruration partielle (T: 80°C; P_{H_2} : $2,5 \cdot 10^{-4}$ Pa)