

COMPORTEMENT EN CORROSION SOUS CONTRAINTE DANS L'OXYGENE GAZEUX D'UN ALLIAGE
U-7,5 Nb-2,5 Zr

D. LEPOUTRE, A.M. NOMINE et D. MIANNAY

Commissariat à l'Energie Atomique, B.P.N° 511, 75752 Paris Cédex 15 (France)

ABSTRACT

Oxide formed on U-7.5 Nb-2.5 Zr at room temperature during stress corrosion cracking in oxygen is identical to the natural oxide of the alloy. It is formed by UO_2 with Nb and Zr and is associated with an increased Nb content at the interface. This oxide would be responsible for cracking.

INTRODUCTION

L'alliage d'uranium U-7,5 Nb-2,5 Zr, de structure γ_D^0 dérivée de la structure γ cubique centrée de haute température, possède au voisinage de la température ambiante, comme tous les alliages d'uranium fortement chargés en éléments d'addition, de bonnes propriétés mécaniques et une résistance à la corrosion élevée ; il est cependant susceptible de corrosion sous contrainte, en particulier dans l'air et l'oxygène.

L'étude de l'interaction de cet alliage avec l'oxygène entre 20°C et 200°C montre qu'il se recouvre immédiatement d'un film mince protecteur, constitué principalement de UO_2 , et qu'il ne présente pas d'oxydation interne (réf 1 à 4) ; à 20°C, l'alliage trempé et revenu à 150°C exposé à l'air se recouvre en quelques minutes d'un film d'oxyde de 100 Å d'épaisseur, qui atteint 150 Å après quelques jours (réf 4 à 6). La croissance de cet oxyde serait contrôlée par la diffusion de l'anion (réf 2). Entre 100°C et 300°C (réf 2,4,5), la cinétique d'oxydation est décrite par une loi en $t^{1/n}$, où n prend la valeur 2 entre 160°C et 300°C, et des valeurs plus élevées aux températures inférieures ; l'énergie d'activation de la réaction est de 25 kJ.mole⁻¹ (réf 4). L'étude de la morphologie de l'oxyde n'a été effectuée que pour l'oxyde formé à 800°C (réf 1,3) : il est alors constitué de deux couches, une couche externe homogène et fissurée de UO_2 avec ZrO_2 en solution solide (réf 7) et une couche interne compacte renfermant $UO_2 + ZrO_2$ et des filaments d'une phase métallique riche en niobium.

Une étude précédente a permis de mettre en évidence l'existence du phénomène de fissuration par corrosion sous contrainte dans l'air (réf 8) et dans l'oxygène (réf 9) de l'alliage U-7,5 Nb-2,5 Zr : dans l'oxygène le phénomène est activé thermiquement entre 20°C et 100°C avec une énergie d'activation de 49 kJ.mole⁻¹, et est insensible à la pression entre 0,3.10⁻⁶ MPa et 0,15 MPa.

Pour préciser le mécanisme responsable de cette fragilisation qui semble liée à un phénomène de surface, il est apparu intéressant d'identifier l'oxyde formé à basse température en présence ou en l'absence de contraintes extérieures de tension.

ALLIAGE ET METHODE EXPERIMENTALE

L'alliage U-6,7 Nb-2,1 Zr est constitué d'une plaque coulée, homogénéisée, laminée et trempée à l'eau (réf 9). Les éprouvettes d'essai sont traitées une heure à 150°C pour stabiliser la structure γ de trempe en structure γ_D^0 . Le paramètre de quadricité $\frac{c}{a}$ est égal à 0,68 et la taille de grain est de 70 μm .

Les éprouvettes sont pré-fissurées par fatigue à la température ambiante dans une enceinte étanche contenant de l'azote pur et sec, puis mises sous contrainte à charge constante dans la même enceinte sous un balayage d'oxygène pur et sec (réf 8,9). Les oxydes présents sur les surfaces de rupture sont analysés à différentes profondeurs par spectrométrie Auger et spectroscopie de photoélectrons (E.S.C.A.), et comparés à ceux formés à la surface d'un échantillon poli et exposé à l'air sans contrainte. Le spectromètre Auger utilise un analyseur à miroirs cylindriques (C.M.A.) et le spectromètre E.S.C.A. une anticathode d'aluminium ; les diamètres des zones analysées sont respectivement 100 μm et 1 cm. Un système de bombardement ionique (ions Ar) permet de procéder à des abrasions de la surface à la vitesse de 2 $\text{\AA}\cdot\text{mn}^{-1}$ (réf 10) ; un analyseur SIMS contrôle en cours d'abrasion l'évolution de l'état de l'uranium, ce qui permet le choix des niveaux analysés.

RESULTATS

Echantillon poli

Des analyses ont été faites de l'oxyde formé sur un échantillon poli mécaniquement et laissé 72 heures à l'air du laboratoire en l'absence de contraintes.

Spectrométrie Auger. Pour les éléments O, C, Zr et Nb, on analyse les pics O_{KLL} à 510 eV, C_{KLL} à 272 eV, Zr_{MNN} à 147 eV et Nb_{MNN} à 167 eV. Pour l'élément uranium, on analyse les pics U_{N7O3O4} , U_{O5VV} , U_{O4VV} et U_{N7O2V} dont la position est d'autant plus sensible à l'état d'oxydation que les électrons des bandes de valence (V) sont plus concernés par la réaction avec l'oxygène : ainsi le pic U_{N7O3O4} se situe toujours à 73 eV, mais les pics U_{O5VV} , U_{O4VV} et U_{N7O2V} se trouvent respectivement à 85 eV, 93 eV et 103 eV pour l'état oxydé et à 90 eV, 96 eV et 105 eV pour l'uranium non oxydé.

Le spectre obtenu sur l'échantillon avant abrasion de la couche d'oxyde (Fig. 1a) montre un important pic O_{510} , les pics C_{272} , Zr_{147} et U_{73} , et les pics U_{85} , U_{93} et U_{103} caractéristiques de l'état oxydé de l'uranium ; on note l'absence du pic Nb_{167} . Au cours de l'abrasion, les pics O_{510} et C_{272} (ce dernier provenant d'une contamination superficielle) diminuent, et le pic

Nb₁₆₇ apparaît. Après 95 mn d'abrasion (Fig. 1b), le pic O₅₁₀ a considérablement diminué, l'uranium apparaît dans un état non oxydé caractérisé par le déplacement des pics U₉₃ et U₁₀₃ qui deviennent U₉₆ et U₁₀₅, l'apparition

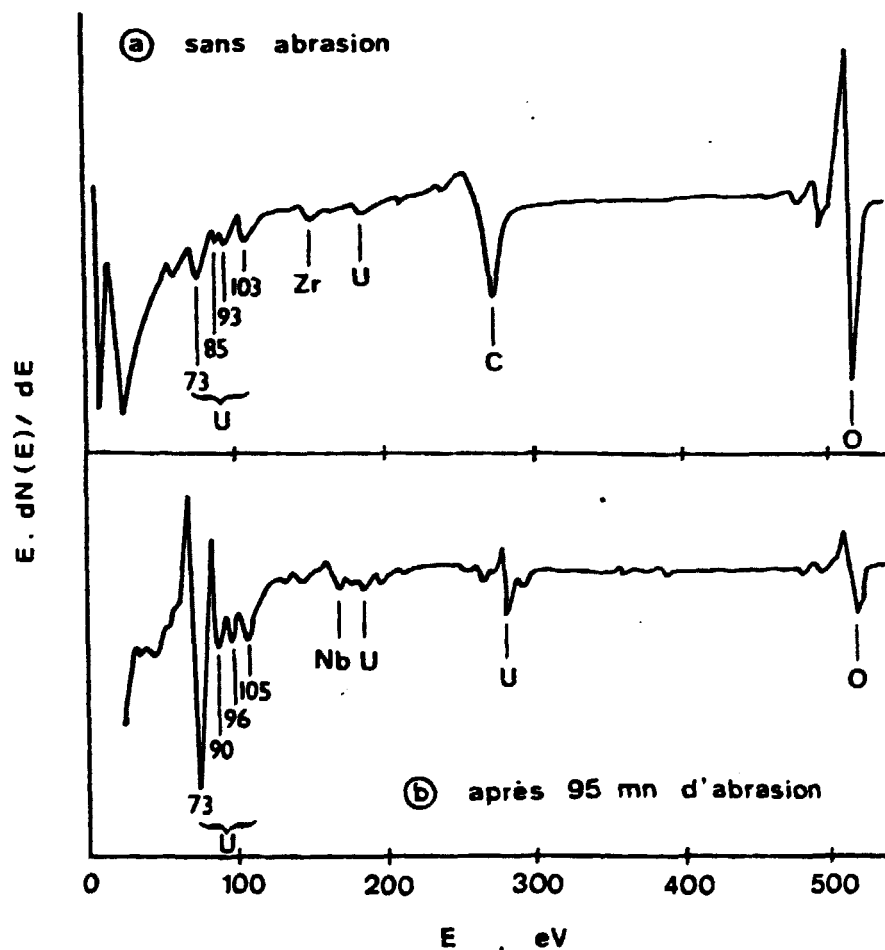


Fig. 1. Spectres Auger obtenus sur l'U-7,5 Nb-2,5 Zr poli et oxydé 72 heures à l'air.

d'un pic U₉₀ plus important que les pics U₉₆ et U₁₀₅, et la disparition du pic U₈₅ (réf 10 et 11). Si on considère au cours de l'abrasion la variation des hauteurs des pics O₅₁₀, Nb₁₆₇ et Zr₁₄₇ rapportées à celle du pic U₇₃^{*}, et l'évolution des pics U₈₅, U₉₀ et U₁₀₅ (Fig. 2), on peut déterminer avec assez de précision la position de l'interface oxyde-métal : l'épaisseur de l'oxyde est de l'ordre de 130 Å, en accord avec la littérature. On observe également une accumulation de zirconium à la surface externe de l'oxyde et une forte variation de la concentration en niobium près de l'interface oxyde-métal :

* Bien que la hauteur de ce pic varie sensiblement avec l'état de contamination, il est choisi de préférence au pic U₂₆₈ qui convolue avec un pic du carbone.

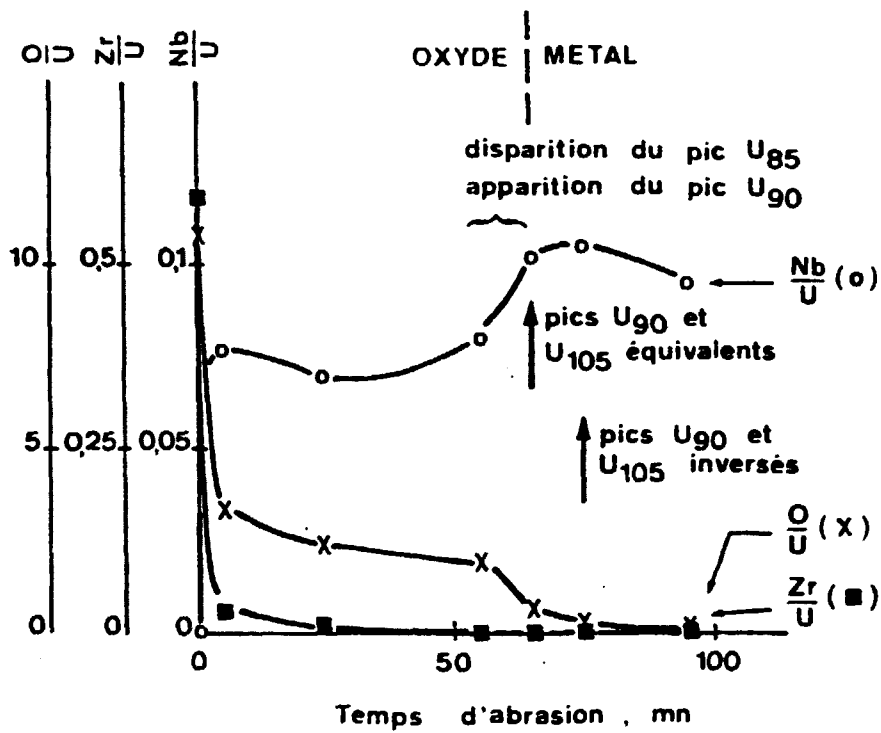


Fig. 2. Profil Auger de concentration obtenu sur l'U-7,5 Nb-2,5 Zr poli et oxydé 72 heures à l'air.

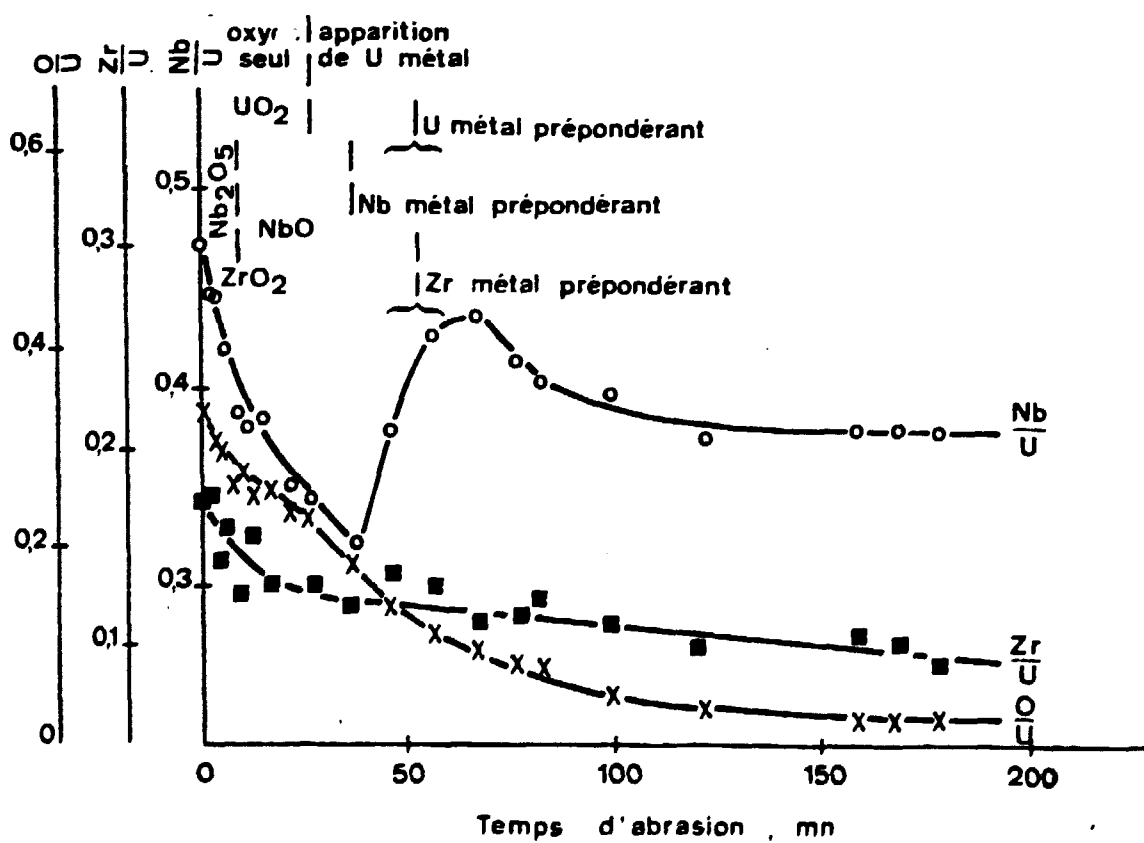


Fig. 3. Profil E.S.C.A. de concentration obtenu sur l'U-7,5 Nb-2,5 Zr poli et oxydé 72 heures à l'air.

celle-ci est plus faible dans l'oxyde que dans le métal sous-jacent, et plus élevée dans ce dernier que dans le coeur de l'alliage.

Spectrométrie E.S.C.A. Les électrons analysés sont ceux des niveaux $4f^{7/2}$ pour U, $3d$ pour Nb et Zr, $1s$ pour O et C. Les profils de concentration (Fig. 3) représentent les rapports des surfaces des pics à celle du pic U. Au cours de l'abrasion, Nb apparaît sous des formes de moins en moins oxydées, Nb_2O_5 puis NbO et Nb métallique. Pour U et Zr, le même phénomène se produit mais plus tardivement. Ces deux éléments apparaissent en même temps sous forme métallique, mais Nb métallique apparaît plus tôt : il existe donc (Fig. 3) dans la partie interne de l'oxyde ; on retrouve là une caractéristique de la morphologie de l'oxyde formé à $800^\circ C$ (réf 1,3). On retrouve en outre l'excès de niobium à l'interface oxyde métal et l'enrichissement en zirconium à la surface externe de l'oxyde révélés par la spectrométrie Auger.

Surface de rupture d'une éprouvette

L'échantillon analysé provient d'une éprouvette rompue après 649 heures de maintien sous charge ($K_{Ij} = 25 \text{ MPa.m}^{1/2}$) à $20^\circ C$ dans l'oxygène pur ($p = 0,15 \text{ MPa}$). Les abrasions et analyses successives ont faites à la fois sur la surface rompue par fissuration de fatigue sous azote (faciès de clivage) et oxydée ensuite en l'absence de contrainte, et sur la surface rompue par fissuration de corrosion sous contrainte (faciès de quasi-clivage). La spectrométrie Auger caractérisée par un faible diamètre de sonde s'est montrée la mieux adaptée pour l'analyse de ces surfaces à relief important ; les spectres présentés correspondent à des moyennes sur plusieurs zones analysées.

Pour les deux surfaces analysées (fatigue et c.s.c.) l'identité des profils du rapport $\frac{O_{510}}{U_{73}}$, et des niveaux d'apparition de U_{90} , de disparition de U_{85} et d'inversion des pics U_{90} et U_{105} (Fig.4) montre que l'on est en présence du même oxyde avec une épaisseur équivalente : celle-ci semble être de l'ordre de 200 à 300 Å, mais l'imprécision de la vitesse d'abrasion liée à l'effet de relief ne permet pas de considérer ces valeurs comme très précises. On constate sur la surface rompue par fatigue la présence d'azote dont l'adsorption a sans doute été facilitée, sur les surfaces nouvellement créées, par une élévation de température au cours de la fissuration ; cet élément reste ensuite présent dans l'oxyde formé ultérieurement.

En conclusion de ces analyses, on peut dire que :

- les contraintes n'ont pas d'influence sur la nature et l'épaisseur de l'oxyde formé à $20^\circ C$. Cette observation est contraire à celle faite par Magnani (réf 13) sur un alliage U-4,5 Nb pour lequel les épaisseurs d'oxyde sur la fissure de fatigue et sur la surface de c.s.c. sont respectivement égales à 1,5 et 3 fois l'épaisseur de l'oxyde sur échantillon non sollicité mécaniquement, cette épaisseur étant alors égale à l'épaisseur sur l'alliage étudié ici.

- cet oxyde est constitué en surface d'une fine couche de ZrO_2 , puis de UO_2 , ZrO_2 et Nb_2O_5 dans sa partie externe, et de NbO et Nb dans sa partie interne.
- il existe un enrichissement en Nb à l'interface oxyde-métal et dans le métal sous-jacent sur une profondeur de 150 Å.

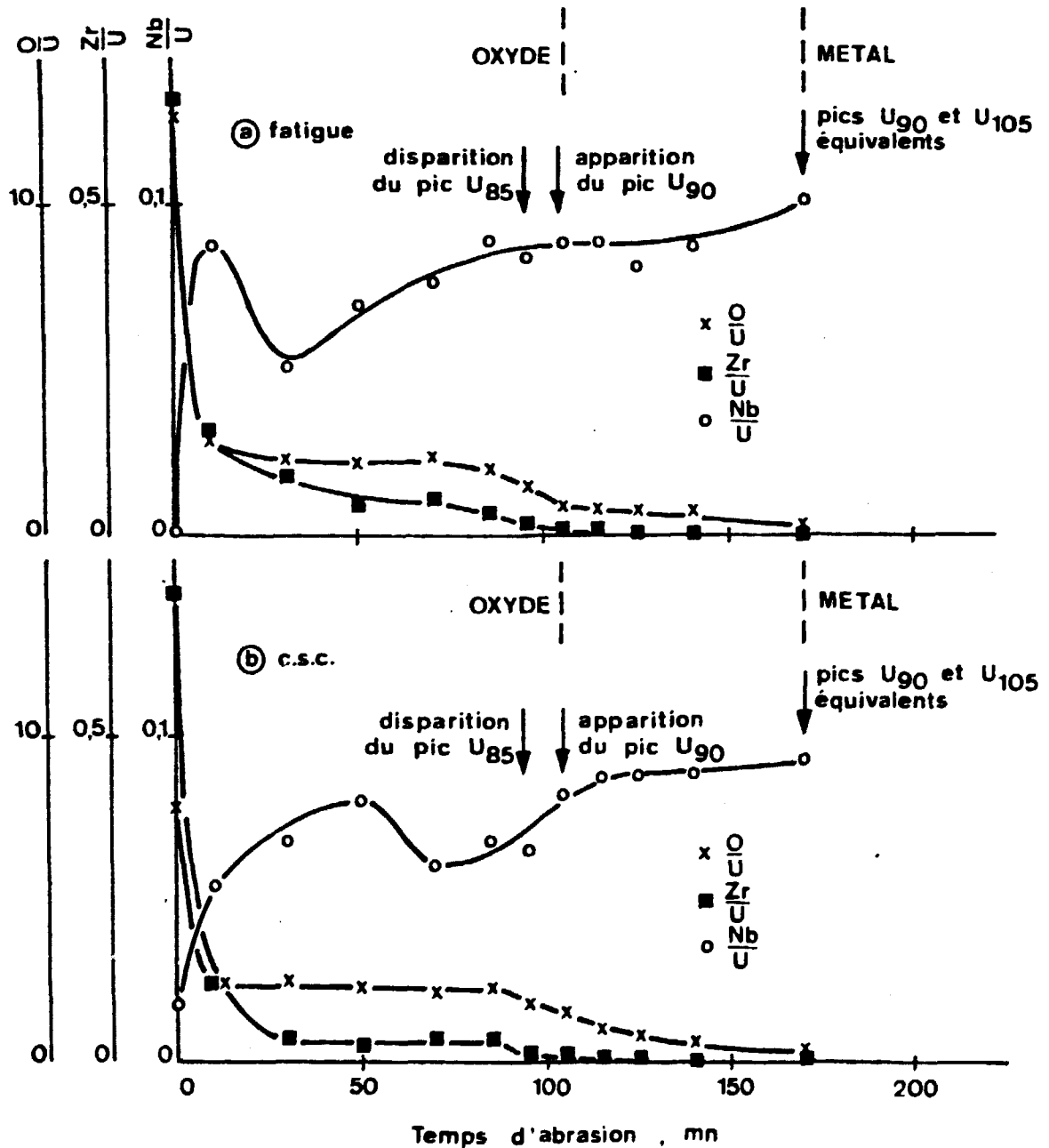


Fig. 4. Profils Auger de concentration obtenus sur les surfaces de rupture.

DISCUSSION

Les trois types de réaction de l'alliage U-7,5 Nb-2,5 Zr avec l'oxygène pouvant participer à un processus de fragilisation sont l'adsorption en surface, la diffusion en volume et la formation d'un film d'oxyde fragile. L'adsorption su-

perficielle de l'oxygène aurait pour effet de diminuer l'énergie de liaison du matériau ; ce processus peut cependant être écarté car il est incompatible avec la possibilité de formation instantanée d'un film d'oxyde malgré l'ouverture faible de la fissure, et avec le caractère activé thermiquement de la cinétique de fissuration. De même, un mécanisme de diffusion de l'élément fragilisant, conduisant à abaisser l'énergie de cohésion du matériau, n'est pas possible car les analyses par spectrométrie Auger et E.S.C.A. et par microsonde ionique n'ont jamais permis de détecter la présence d'oxygène dissous dans l'alliage sous-jacent à la surface de rupture. L'oxyde et les modifications structurales associées doivent donc être responsables de la fragilisation.

Le premier modèle qui peut être proposé est fondé sur l'existence de contraintes d'épitaxie générées entre le produit de corrosion et l'alliage, qui conduisent à la rupture de ce dernier. De telles contraintes ont été invoquées pour rendre compte de la fissuration de l'alliage dans l'oxygène à 360°C (réf 14) avec une énergie d'activation de 108 kJ.mole^{-1} (le double de l'énergie d'activation de l'oxydation à 200°C : 49 à 54 kJ.mole^{-1} (réf 4)) égale à l'énergie d'activation de la diffusion de l'oxygène dans UO_2 ; dans nos essais l'énergie d'activation de 49 kJ.mole^{-1} pour la cinétique de fissuration est le double de celle calculée pour l'oxydation de l'alliage à 20°C, soit 25 kJ.mole^{-1} (réf 4). La question non résolue (réf 14) serait le temps de rupture très supérieur au temps de formation du film d'oxyde d'épaisseur maximale.

Le mécanisme de rupture répétée d'un film d'oxyde fragile est également possible, la fragilité propre de UO_2 étant accrue par le zirconium et diminuée par le niobium (réf 3,15). Dans une variante de ce modèle, le rôle du film fragile peut être rempli par la couche enrichie en niobium, bien qu'il ne soit pas démontré que cette couche ait une fragilité supérieure à celle de l'oxyde : un mécanisme a été proposé par ailleurs (réf 9).

CONCLUSION

L'oxyde formé à la température ambiante sur l'alliage U-7,5 Nb-2,5 Zr n'est pas affecté par la présence de contraintes extérieures de tension. Cet oxyde constitué de UO_2 contenant du niobium et du zirconium est associé à la présence d'une zone enrichie en niobium dans l'alliage sous-jacent ; il est rendu responsable de la rupture fragile de l'alliage sous contrainte.

REMERCIEMENTS

Nous remercions Messieurs J.M.Fontaine et D.Courteix pour leur collaboration

REFERENCES

- 1 J.V. Cathcart, R.E. Pawel et G.F. Peterson, *Oxidation of Metals*, 3 (1971) 497-521.
- 2 J.V. Cathcart et G.F. Peterson, *J. Mat. Nucl.*, 43 (1972) 86-92.
- 3 J.V. Cathcart, in J.J. Burke (Ed.) , *Physical Metallurgy of Uranium Alloys*, Proc. 3th Army Materials Technology Conference, Vail, 12-14 février, 1974, Brook-Hill, 1976, pp 775-813.
- 4 D.T. Larson, *J. of Vac. Sc. Tech.*, 8 (1971) 80-83.
- 5 A. Falanga et G. Lozes, communication privée.
- 6 R.E. Sladky, *Rapport Union Carbide (Oak Ridge) Y 1829* (1977).
- 7 I. Cohen et B.E. Schaner, *J. Mat. Nucl.*, 9 (1963) 18-52.
- 8 D. Lepoutre, Thèse, Paris (1982).
- 9 D. Lepoutre, A.M. Nominé et D. Miannay, *Comptes rendus de la Conf. Int. sur l'Application de la Mécanique de la Rupture aux Matériaux et Structures*, Fribourg, R.F.A., 20-24 Juin, 1983, à paraître.
- 10 M.P. Seah, *Thin Solid Films*, 81 (1981) 279-287.
- 11 G.C. Allen et R.K. Wild, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1974) 493-498.
- 12 C.A. Colmenares, *Rapport University of California (Livermore) UCID 15599* (1970).
- 13 N.J. Magnani et P.H. Holloway, *Rapport Sandia Laboratories (Albuquerque) SAND 76-9157* (1976).
- 14 J.N. Chirigos, in T.N. Rhodin (Ed.), *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, Interscience, New York, 1959, p 70-78.
- 15 W.M. Armstrong et W.R. Irvine, *J. Mat. Nucl.*, 12 (1964) 261-270.