

**CORROSION ATMOSPHERIQUE  
DES ALLIAGES URANIUM CARBONE**

par

*Pierre ROUSSET , André ACCARY*

**Rapport C E A - R 2732**

CEA-R 2732 - ROUSSET Pierre, ACCARY André

### CORROSION ATMOSPHERIQUE DES ALLIAGES URANIUM-CARBONE

Sommaire.- Les auteurs étudient la corrosion des alliages uranium-carbone de composition voisine du monocarbure ; ils montrent que l'importance des effets de la corrosion observée augmente avec la teneur en vapeur d'eau du milieu gazeux ambiant et concluent que la corrosion atmosphérique de ces alliages est due essentiellement à l'humidité de l'air, l'action de l'oxygène de l'air étant très faible à la température ambiante. Ils indiquent que les conditions optimales de conservation des alliages U-C sont le vide ou une atmosphère d'argon parfaitement desséchés.

D'autre part, les auteurs établissent que le type de corrosion mis en jeu est une corrosion "fissurante sous contrainte", transgranulaire (pouvant également être intergranulaire dans le cas d'alliages sous-stoéchiométriques). Ils proposent enfin deux hypothèses pour rendre compte de ce mécanisme, dont l'une est illustrée par la mise en évidence, à l'interface des fissures, de produits de corrosion pouvant jouer le rôle de "coins" dans les grains de monocarbure.

1965

46 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

---

CEA-R 2732 - ROUSSET Pierre, ACCARY André

### ATMOSPHERIC CORROSION OF URANIUM-CARBON ALLOYS

Summary. - The authors study the corrosion of uranium-carbon alloys having compositions close to that of the mono-carbide ; they show that the extent of the observed corrosion effects increases with the water vapour content of the surrounding gas and they conclude that the atmospheric corrosion of these alloys is due essentially to the humidity of the air, the effect of the oxygen being very slight at room temperature. They show that the optimum conditions for preserving U-C alloys are either a vacuum or a perfectly dry argon atmosphere.

The authors have also established that the type of corrosion involved is a corrosion which "cracks under stress" and is transgranular (it can also be intergranular in the case of sub-stoichiometric alloys. They propose, finally, two hypotheses for explaining this mechanism, one of which is illustrated by the existence, at the fissure interface, of corrosion products which can play the role of "corners" in the mono-carbide grains.

1965

46 p.

*Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS VIIIème.*

*The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS VIIIème.*

- Rapport CEA-R 2732 -

**DEPARTEMENT DE METALLURGIE**  
**Service de Chimie des Solides**  
**Section de Métallurgie des Combustibles Réfractaires**

**CORROSION ATMOSPHERIQUE DES ALLIAGES URANIUM-CARBONE**

par

**Pierre ROUSSET et André ACCARY**

- - Mai 1965 -

## SOMMAIRE

	<b>Pages</b>
- RESUME	
- INTRODUCTION	
<b>I - CARACTERISTIQUES DES ALLIAGES ETUDIES</b>	<b>1</b>
1° - Mode de préparation	1
2° - Teneur en carbone	2
3° - Grosseur de grain	2
4° - Teneur en impuretés	2
A - Azote, hydrogène, oxygène	2
B - Autres impuretés	3
<b>II - MODE OPERATOIRE</b>	<b>3</b>
1° - Préparation et forme des échantillons	3
2° - Conditions d'essais	3
3° - Méthodes d'examen	3
4° - Choix des différentes atmosphères	4
5° - Choix des alliages utilisés	5
<b>III - RESULTATS EXPERIMENTAUX</b>	<b>5</b>
1° - Corrosion à l'air ambiant	5
A - Alliages fondus sous bombardement électronique	5
B - Alliages fondus à l'arc	6
C - Alliages préparés par frittage-réaction sous charge	7
D - Etude de la variation de poids des échantillons	7
2° - Corrosion sous vide partiel (I), (II)	8
A - Vide partiel (conditions I)	8

B - Vide partiel (conditions II)	9
C - Etude de la variation de poids des échantillons	9
3° - Corrosion à l'air confiné sec (IV)	10
A - Alliages fondus sous bombardement électronique	10
B - Alliages fondus à l'arc	10
C - Etude de la variation de poids des échantillons	10
4° - Corrosion sous argon sec (III)	11
 IV - INTERPRETATION DES RESULTATS	 11
1° - Influence de l'atmosphère	11
2° - Influence des facteurs physico-chimiques des alliages étudiés	12
3° - Hypothèses sur le mécanisme de la corrosion atmosphérique	13
 V - CONCLUSION	 14
 - ANNEXE I	 15
 - ANNEXE II	 16
 - LISTE DES FIGURES	 17
 - BIBLIOGRAPHIE	 20

# CORROSION ATMOSPHERIQUE DES ALLIAGES URANIUM-CARBONE

## INTRODUCTION

Parmi les propriétés des alliages uranium-carbone utilisés comme combustibles nucléaires, leur résistance à la corrosion atmosphérique en est une, particulièrement importante.

Différents auteurs ont en effet déjà signalé [1] à [5], la désagrégation de ces alliages à l'état massif, lorsqu'ils sont exposés à l'atmosphère ambiante.

Il est donc très important de mettre en évidence avec certitude, le ou les agents de cette corrosion, de manière à définir des conditions satisfaisantes de conservation et de stockage pour ces alliages. C'est ce but que les auteurs se sont proposés dans le présent travail, ainsi que l'analyse du mécanisme de cette corrosion.

## I - CARACTERISTIQUES DES ALLIAGES ETUDIES

### 1° - Mode de préparation

Les alliages uranium-carbone utilisés dans cette étude ont été préparés selon trois méthodes différentes :

- a) par fusion sous bombardement électronique, <sup>1)</sup> à partir de granulés provenant de la carbothermie de l'oxyde  $UO_2$  [6] .
- b) par fusion à l'arc d'un produit brut de carbothermie [7] .
- c) par frittage-réaction sous charge de mélanges de poudres d'uranium et de graphite [8] .

L'étude a porté principalement sur les deux premiers produits en raison de leur plus grand intérêt pratique. Les résultats rapportés en ce qui concerne les alliages préparés par frittage-réaction sous charge se limitent à des observations faites au laboratoire, au cours de diverses manipulations sur ces produits.

---

1) - Nous désignerons, dans les légendes des figures, ces alliages par l'abréviation : alliages fondus "B. E."

## 2° - Teneur en carbone

Le monocarbure d'uranium stœchiométrique<sup>2)</sup> étant le produit sur lequel ont porté essentiellement les études faites au Département de Métallurgie jusqu'à ce jour, nous avons centré notre étude sur ce composé ou des alliages aussi voisins que possible de cette teneur. En pratique, les teneurs disponibles variaient avec le mode de préparation :

- a) pour les alliages fondus sous bombardement électronique, les compositions pouvaient être choisies entre 4,5 et 5,5 p. 100 en poids de carbone.
- b) les alliages préparés par fusion à l'arc contenaient de 4,7 p. 100 à 5,9 p. 100 en poids de carbone.
- c) ceux préparés par frittage-réaction sous charge contenaient de 4 à 4,8 p. 100 en poids de carbone.

## 3° - Grosseur de grain

La grosseur moyenne du grain, mesurée en dimensions linéaires, variait dans des limites plus ou moins étendues, suivant le mode d'obtention des alliages : les alliages uranium-carbone préparés par fusion sous bombardement électronique avaient le grain le plus gros, de dimensions les plus variables d'un échantillon à l'autre, et ceux préparés par frittage-réaction sous charge, le grain le plus fin et de dimensions les plus régulières ; les valeurs moyennes en sont données ci-après (et tableau I) :

- a) alliages fondus sous bombardement électronique :  
diamètre de grain variant de 200 à 1 000  $\mu$  environ,
- b) alliages fondus à l'arc : diamètre de grain compris entre 100 et 400  $\mu$  environ,
- c) alliages préparés par frittage-réaction sous charge : diamètre de grain inférieur à 20  $\mu$  , pour des produits bruts de frittage et de 50  $\mu$  environ pour les produits ayant subi un traitement thermique de plusieurs heures à 1 000 à 1 100 °C.

## 4° - Teneur en impuretés

### A - Azote, hydrogène, oxygène

Les teneurs en azote, hydrogène et oxygène ont été déterminées par fusion réductrice sous vide, sur des échantillons fraîchement prélevés. Le tableau I rassemble les limites de ces teneurs respectives, pour chaque mode de préparation des alliages U-C étudiés, ainsi que les caractéristiques déjà mentionnées aux paragraphes I. 2° et I. 3°.

On remarque que les alliages préparés par fusion sous bombardement électronique ont une assez basse teneur en oxygène, ceux préparés par frittage-réaction sous charge ayant la teneur la plus élevée ; d'autre part, ceux préparés par fusion à l'arc ont la plus forte teneur

---

2) - On sait que la composition stœchiométrique correspond à une teneur de 4,8 p. 100 en poids de carbone.



en azote.

### **B - Autres impuretés**

Le tableau II donne un exemple des teneurs en impuretés déterminées par spectrographie, pour les divers modes de préparation ; les teneurs généralement les plus élevées concernent l'aluminium, le fer et le silicium.

## **II - MODE OPERATOIRE**

### **1° - Préparation et forme des échantillons**

Les échantillons, de forme cylindrique, utilisés dans les essais de corrosion, étaient prélevés dans la masse de barreaux provenant de la fusion ou du frittage, soit par rectification directe, soit par carottage au foret-couronne diamanté puis rectification. Le dernier stade de cet usinage consistait en une rectification douce à l'aide de meules carborandum à liant, résinoïde, ceci afin d'éliminer au maximum les micro-fissures produites dans la première phase d'ébauchage, ces micro-fissures étant susceptibles de jouer un rôle important dans la sensibilité à la corrosion des alliages U-C, comme on le verra plus loin.

Nous avons adopté deux types d'éprouvettes, que nous appellerons respectivement échantillons du type A et échantillons du type B :

- a) Les éprouvettes du type A étaient constituées par des cylindres de hauteur 40 mm et de diamètre 13 mm environ, cette série était destinée à mesurer les variations, dans le temps, de poids et de dimensions des échantillons.
- b) Les éprouvettes du type B étaient constituées par des pastilles de hauteur 10 mm environ et de même diamètre ; elles étaient également rectifiées et, de plus, polies métallographiquement sur une de leurs sections droites, ceci pour permettre d'étudier le faciès de la corrosion et d'en suivre l'évolution par examen micrographique.

### **2° - Conditions d'essais**

Notre but étant d'exposer les échantillons à différentes atmosphères "corrosives", dans des conditions bien définies et d'une manière facile à contrôler visuellement ou au microscope, nous avons réalisé les atmosphères désirées, à l'intérieur de dessiccateurs, d'une capacité de 3 litres, où nous avons placé les différents échantillons, chacun étant contenu séparément dans un vase à peser ouvert.

Dans le cas des pastilles, dont une face était polie, celle-ci était tournée vers le haut, de manière à réaliser un bon contact entre cette surface et l'atmosphère d'essai.

### **3° - Méthodes d'examen**

Notre étude a porté sur 40 essais ; la durée de ceux-ci a varié de 8 à 10 mois. Au cours de chaque essai, nous avons examiné périodiquement les éprouvettes au microscope : au début d'une expérience, tous les 15 jours environ. En raison du ralentissement des phénomènes, la durée entre les examens a été portée à un, puis deux mois, vers la fin des expériences.

Les échantillons du type A, décrits plus haut, étaient examinés à l'oeil pour déterminer

toute variation macroscopique dans leur aspect, et en particulier desquamation ou gonflement ; ils étaient également pesés et mesurés pour suivre les variations de poids et de dimensions au cours de la corrosion.

Les échantillons du type B étaient examinés à l'oeil et surtout au microscope sur leur surface polie, le grossissement habituel des examens étant de  $\times 100$ . Nous avons également mesuré les variations de poids de ces éprouvettes, afin de les comparer avec les variations de poids précédentes.

Il faut noter ici, que ces manipulations nécessitaient la sortie des échantillons de leurs atmosphères respectives et, dans une certaine mesure, les expériences décrites sont des cycles consistant en séjours prolongés dans ces atmosphères, précisées plus loin, séjours séparés par de brèves expositions à l'air ambiant.

#### 4°-Choix des différentes atmosphères

Nous avons choisi plusieurs natures d'atmosphères inertes ou non et de degré hygrométrique variable, à la température ambiante (25 °C) afin de déterminer les causes de la corrosion atmosphérique, que l'on supposait dues à l'humidité de l'air, d'après certaines observations de laboratoire ainsi que d'après les travaux de différents auteurs déjà cités. Ces atmosphères peuvent se classer en cinq types, d'après leurs teneurs en humidité et en oxygène croissantes :

- a) Type (I) : vide partiel ( $10^{-2}$  mm Hg) en présence d'un desséchant énergétique (anhydride phosphorique,  $P_2O_5$ ).
- b) Type (II) : vide partiel ( $10^{-2}$  mm Hg) en présence d'un desséchant moyennement efficace (perchlorate de magnésium,  $Mg(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ou sulfate de calcium,  $SO_4 Ca$ ).
- c) Type (III) : argon sec en présence des desséchants du type II.
- d) Type (IV) : air confiné sec en présence des desséchants du type II.
- e) Type (V) : air libre ambiant.

Pour réaliser les conditions du type (I), nous avons placé les échantillons et environ 50 g de  $P_2O_5$ , dans un dessiccateur fermé, le rodage étant rendu étanche par de la graisse silicone ; puis nous avons fait le vide à l'aide d'une pompe à palettes jusqu'à une pression résiduelle d'environ  $10^{-2}$  mm Hg. Le dessiccateur a été maintenu isolé, à la température ambiante (25 °C) pendant la durée de l'essai, sauf au cours des examens périodiques.

Pour réaliser les conditions du type (II), nous avons procédé de la même manière que pour le type (I), mais en remplaçant l'anhydride phosphorique par le perchlorate de magnésium à deux molécules d'eau ou le sulfate de calcium, desséchants moins efficaces que le premier.

Dans ces deux atmosphères, la teneur résiduelle en humidité était fixée par la pression de vapeur d'eau en équilibre avec le desséchant. Le tableau III en annexe, indique les valeurs des teneurs résiduelles en vapeur d'eau, suivant la nature du desséchant employé.

Les conditions du type (III) consistaient à réaliser celles du type (II), puis à remplir le dessiccateur d'argon purifié, sous une pression voisine de la pression atmosphérique, la pression partielle de vapeur d'eau dans ce cas, étant également fixée par le desséchant, c'est-à-dire la même que celle des conditions (II).

Dans les conditions du type (IV), nous avons simplement isolé, d'une manière étanche le dessiccateur contenant les éprouvettes, en présence des desséchants du second type ( $Mg(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ou  $SO_4 Ca$ ) : la pression de vapeur d'eau de cette atmosphère étant encore celle en équilibre avec le desséchant.

Pour réaliser les conditions du type (V), le dessiccateur était uniquement protégé par un couvercle, en ménageant un espace libre entre celui-ci et le dessiccateur pour permettre à l'équilibre entre les atmosphères intérieure et extérieure de s'établir. Il faut remarquer que ce dernier type d'essai, malgré son intérêt pratique évident, ne correspond pas à des conditions bien déterminées, l'atmosphère corrosive suivant les variations du degré hygrométrique de l'air (variations cycliques diurnes et saisonnières, ou variations accidentelles).

#### 5° - Choix des alliages utilisés

Nous avons étudié essentiellement la corrosion atmosphérique des alliages fondus (sous bombardement électronique et à l'arc), les effets de cette corrosion étant mieux marqués dans ce cas et plus facilement observables, en particulier par micrographie, que sur des alliages préparés par frittage-réaction sous charge.

### III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans cette partie, nous décrirons tout d'abord, les résultats de la corrosion atmosphérique des différents produits dont les caractéristiques ont été précisées ci-dessus, corrosion conduite dans les conditions du type (V) décrites au paragraphe II. 4°. Nous les comparerons ensuite aux résultats obtenus, sur les mêmes produits dans les conditions (I) à (IV).

#### 1° - Corrosion à l'air ambiant (V)

##### A - Alliages fondus sous bombardement électronique

Dans le cas des échantillons B (pastilles polies), au bout d'un temps variant de 8 jours à un mois environ suivant les échantillons, la corrosion se traduit par l'apparition de microfissures isolées et réparties sur l'ensemble de la surface. La figure(1 a), après 80 jours de corrosion, montre leur morphologie. On ne remarque pas d'orientation privilégiée des microfissures, à ce stade. Sur la zone corticale des échantillons, elles s'organisent par contre, en réseaux sensiblement parallèles à la surface latérale de ceux-ci (figure 2). Ces réseaux s'étendent, au cours du temps, du bord vers le centre des éprouvettes (figures 2 a et 2 b). Parallèlement, dans ce premier stade, on observe la formation de piqûres et d'excroissances localisées en certains points et visibles sur la figure (1), où elles apparaissent sous forme de petites tâches noires.

Dans un second stade, à partir de 2 à 3 mois, des fissures de plus grandes dimensions ou macrofissures, visibles à faible grossissement, apparaissent (figure 1). Les figures (3) et (4) montrent l'importance que prennent ces fissures, provoquant un gonflement des échantillons et un ternissement apparent de la surface polie. Dans le cas des alliages surstoéchiométriques par rapport à UC, ces macrofissures affectent en général, à la fois la zone corticale et le centre des échantillons (figure 4). Cette zone corticale semble être d'autant plus rapidement attaquée, que la teneur en carbone est moins élevée (figure 3).

Dans le cas des échantillons A (cylindres rectifiés), du fait de l'état de surface, les premières microfissures n'étant pas décelables, seules apparaissent, à faible grossissement, ou à l'oeil nu, au bout de 2 à 3 mois, de grandes fissures en lignes brisées, sur la surface latérale des échantillons. Leur densité semble évoluer peu, mais leurs dimensions augmentent, au cours du temps : on observe alors un gonflement sensible des échantillons, qui se traduit par des variations de hauteur et de diamètre de plus de 1 p. 100 au bout de 8 mois. La décohésion qui accompagne ce gonflement ne donne pas lieu à la formation de poudre en quantité appréciable. Par contre, on peut noter une augmentation de poids d'environ  $15 \text{ à } 20 \cdot 10^{-4} \text{ g/g}$ , en 8 à 10 mo.s, comme le montrent les courbes de la figure (27), qui seront discutées plus loin.

L'examen micrographique, après une légère attaque chimique<sup>3)</sup> des surfaces polies corrodées, révèle en partie le processus de cette corrosion à l'air ambiant. On constate pour les alliages surstoéchiométriques par rapport à U C (figure 5), que la corrosion est essentiellement transgranulaire, la propagation des fissures de corrosion se faisant suivant des "directions" préférentielles, qui sont les plans (100) de la maille du monocarbure [9], le long desquels précipite l'UC<sub>2</sub>.

Dans le cas des alliages sous-stoéchiométriques (figure 6), la corrosion est à la fois inter et intra-granulaire, mais sans direction privilégiée apparente pour la seconde de ces deux formes. Notons ici que ces deux faits ont déjà été observés dans l'étude de la corrosion, au cours de l'hydrolyse, d'alliages U-C fondus [10].

#### B - Alliages fondus à l'arc

Les effets de la corrosion atmosphérique sur ces alliages sont analogues à ceux observés pour les alliages fondus sous bombardement électronique, mais sensiblement plus lents.

Dans un premier stade, après une période d'induction, à partir de 15 jours à 2 mois environ, on observe également l'apparition, sur les surfaces polies (échantillons B), de microfissures et de petits arrachements, plus ou moins orientés suivant les grains, comme le montre la figure 7. Un réseau de microfissures parallèles apparaît en même temps sur la zone corticale (figure 8), comme dans le cas précédent. Ce réseau s'étend également vers le centre et sa densité de fissures croît avec le temps.

Parallèlement, dès le premier stade, on aperçoit des piqûres et des excroissances visibles sur la figure 8, qui, comme dans le cas des alliages précédents, restent localisées et sans liaison apparente avec les microfissures.

Dans un second stade, à partir de 2 à 4 mois, des macrofissures prennent naissance, provoquant également un gonflement des échantillons.

L'examen micrographique (figures 9 a et 9 b) révèle, de même que pour les produits fondus sous bombardement électronique, que la propagation des fissures de corrosion se fait suivant les mêmes plans (100), dans le cas des alliages surstoéchiométriques, mais ce processus est

3) - La réaction d'attaque chimique est composée de 1/3 acide nitrique, 1/3 acide acétique, 1/3 eau.

cependant moins net ici. La corrosion intergranulaire a été rarement observée, la teneur en carbone des alliages fondus à l'arc étant trop élevée. •

La corrosion se manifeste à l'oeil, sur les échantillons A, au bout de 2 à 4 mois, sous forme de microfissures, dont les dimensions croissent aussi avec le temps. Elle s'accompagne d'un gonflement des échantillons, sans désagrégation ni formation sensible de poudre de corrosion, après une durée de 6 à 8 mois. L'ampleur de ce phénomène est nettement plus faible que dans le cas des alliages U-C fondus sous bombardement électronique. Le gonflement est inférieur à 1 p. 100 des dimensions linéaires, au bout de 8 mois. De même, l'augmentation de poids constatée est toujours plus faible que pour les alliages précédents, ainsi qu'on peut le voir sur les courbes de la figure 27.

#### C - Alliages préparés par frittage-réaction sous charge

Ces alliages sont beaucoup plus stables que les alliages fondus et n'exigent pas de conservation à l'abri de l'air, pour une durée limitée (15 jours à 1 mois environ) ; ceci en particulier lorsqu'ils sont sous forme d'échantillons massifs provenant du frittage<sup>4)</sup>. Ces alliages, dont la teneur visée est généralement inférieure ou égale à 4,8 p. 100 en poids de carbone (composition de UC), sont d'autant plus résistants à la corrosion qu'ils contiennent plus d'uranium en excès. La corrosion se manifeste après un temps assez long et variable avec la composition en carbone (de 2-3 mois à 1 an environ), principalement par une fissuration des échantillons probablement le long des surfaces d'égales pressions apparaissant au cours du frittage sous charge.

Cette résistance à la corrosion atmosphérique est nettement diminuée par des traitements thermiques postérieurs au frittage et effectués sans charge ; ceci d'autant plus que la durée et la température du traitement sont plus élevées et que la teneur en carbone est plus voisine de 4,8 p. 100 en poids de carbone. Ces alliages deviennent plus ou moins friables, la corrosion se produisant davantage en surface que dans le cas des alliages bruts de frittage. Cette sensibilisation par les traitements thermiques peut être reliée au grossissement du grain [11] et à l'apparition d'une porosité qui augmente avec la température du traitement.

#### D - Etude de la variation de poids des échantillons

Nous avons suivi les variations relatives de poids des échantillons, en fonction du temps. Les courbes obtenues (figure 27), permettent de faire les remarques suivantes :

a) Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, l'augmentation de poids des échantillons préparés par fusion sous bombardement électronique est toujours supérieure à celle des échantillons fondus à l'arc pour une durée de 8 à 10 mois. Cette meilleure résistance des alliages U-C fondus à l'arc peut être reliée à leur teneur en azote plus élevée et leur grosseur de grain plus faible. D'autre part, au cours de cette période, on observe un maximum (ou un palier) sur les courbes relatives aux éprouvettes préparées par bombardement électronique, maximum qui n'apparaît pas sur les courbes relatives aux éprouvettes issues de fusion à l'arc ; il est probable que ce

---

4) - Ces échantillons sont préparés sous forme de cylindres de 30 mm de diamètre et 40 mm de hauteur par frittage-réaction, à 1 000 °C pendant 4 heures, sous une pression de 150 kg/cm<sup>2</sup> environ.

maximum apparaîtrait au bout d'un temps plus long, pour ces dernières.

- b) La comparaison des courbes relatives aux échantillons A et B, fondus sous bombardement électronique, pour lesquels le rapport volume/surface est respectivement de 3 et 2, montre que les variations de poids des échantillons B qui se traduisent par une augmentation par rapport au poids initial, subissent des fluctuations se manifestant, à partir d'une certaine durée de corrosion, comme une succession d'augmentations et de diminutions. Les augmentations de poids sont attribuables à la fixation d'humidité par les échantillons, les diminutions à leur perte de matière par pulvérisation. Cette pulvérisation, qui est en partie, la conséquence des tensions internes accumulées dans les éprouvettes, devra apparaître d'autant plus tôt que l'intensité de ces tensions sera plus élevée et en particulier, que le rapport surface/volume est plus grand. C'est ce que l'on constate sur les éprouvettes du type B ; il est probable qu'en poursuivant l'expérience sur les éprouvettes du type A, on l'observerait également.
- c) Nous avons d'autre part, rapporté les variations de poids obtenues, à la surface totale initiale des échantillons (en  $g/cm^2$ ) afin de les comparer avec les mêmes variations rapportées au poids ou au volume.

La comparaison des figures 27 et 28 montre que dans le cas de la première (variations de poids en  $g/g$ ), les courbes relatives aux pastilles (B) et aux cylindres (A) forment un faisceau assez homogène, tandis que dans le cas de la seconde (variations de poids en  $g/cm^2$ ), les courbes relatives aux pastilles accusent des variations de poids par unité de surface sensiblement plus faibles que pour les cylindres.

Si l'on admet que le phénomène fondamental de corrosion est le même pour les deux types d'éprouvettes, on est conduit à admettre que les vitesses de corrosion sont les mêmes, pourvu qu'on les mesure en tenant compte du mécanisme. La comparaison des courbes des figures 27 et 28 conduit donc à penser que la corrosion atmosphérique des alliages U-C est une corrosion fissurante affectant la totalité du volume des éprouvettes et non pas simplement leur surface (sauf au tout début du phénomène).

Ceci est confirmé par l'examen micrographique des sections droites d'échantillons A, ayant subi une corrosion à l'air ambiant, d'une durée de 10 mois (figures 10 et 11).

## 2° - Corrosion sous vide partiel (I), (II)

Les résultats sont très différents suivant qu'il s'agit d'un vide partiel ( $10^{-2}$  mm Hg) obtenu en présence d'un desséchant tel que le perchlorate de magnésium ou le sulfate de calcium (conditions du type II), ou d'un vide identique en présence d'anhydrique phosphorique, qui est le déshydratant connu, le plus efficace (conditions du type I).

A - Dans les conditions (I), le phénomène de corrosion fissurante, qui se traduit à l'air libre par un réseau de microfissures de plus en plus serré, est pratiquement inexistant, en particulier sur les surfaces polies. De même on n'observe pas d'oxydation ni de corrosion superficielles, comme c'est le cas pour les conditions (II) étudiées plus loin.

Les échantillons d'alliages U-C préparés par fusion sous bombardement

électronique<sup>5)</sup> sont restés stables pendant la période des essais (variable de 5 à 9 mois) quelque soit leur teneur en carbone.

La figure 12 montre la surface polie d'un échantillon après 6 mois de conservation, l'attaque chimique a été faite pour révéler la structure micrographique en l'absence de corrosion.

On n'observe qu'une très légère diminution de poids des échantillons dans le temps, probablement due à la désorption de gaz réalisée par la mise sous vide et de vapeur d'eau résiduelle absorbée par le  $P_2O_5$ . Une quantité très faible de poudre de corrosion a pu également se former. Les courbes de variation de poids correspondantes seront étudiées plus loin (figure 29).

B - Dans les conditions (II), on observe par contre, et ceci pour deux sortes d'alliages fondus, un phénomène de corrosion superficielle visible sur les figures 13 à 16, donc différente de la corrosion fissurante qui se produit à l'air humide. Il n'y a pas apparition de microfissures ou celles-ci sont isolées et ne sont visibles qu'à un grossissement assez fort (x 400 et plus). Elles peuvent également être masquées par la corrosion en surface indiquée ci-dessus ; celle-ci débute plus ou moins rapidement suivant l'orientation propre des grains d'U C et préférentiellement au droit des précipitations d' $UC_2$ . Les micrographies des figures 14 et 16, à fort grossissement, illustrent ce phénomène. Cette corrosion donne lieu à la formation d'un composé plus volumineux que UC, probablement un oxyde hydraté mal cristallisé et peu adhérent. La fine poudre ainsi libérée est constituée de particules du composé formé, non identifié, ainsi que de particules d'UC en proportions variables (l'analyse aux rayons X n'a pas révélé autre chose que UC).

Les échantillons accusent une diminution sensible de poids et très variable suivant les échantillons (voir ci-dessous).

#### C - Etude de la variation de poids des échantillons

Les courbes relatives aux conditions d'essai sous vide sont représentées figures 29 et 30 : leur comparaison montre que la corrosion, c'est-à-dire la perte relative de poids des échantillons est 10 à 100 fois plus importante dans le cas du perchlorate de magnésium (condition II) que dans le cas du  $P_2O_5$  (condition I), pour une période de 7 à 10 mois.

D'autre part, les échantillons conservés dans les conditions (II) se répartissent en deux groupes bien distincts dont l'un se révèle beaucoup plus sensible à la corrosion. Cette séparation, plutôt qu'un étalement continu des courbes, est difficilement explicable. Aucune relation ne peut être établie entre cette dispersion et la teneur en carbone des échantillons.

Une autre constatation est que, dans tous les cas, la perte de poids se stabilise plus ou moins rapidement suivant les échantillons<sup>6)</sup>.

Ces différentes remarques nous permettent de souligner l'influence néfaste, pour une bonne conservation des alliages U-C, d'une teneur même faible en vapeur d'eau, ceci dans le cas particulier d'un vide partiel. D'autre part, les effets observés dans les conditions présentes apparaissent nettement plus réduits que dans le cas de la corrosion à l'air humide.

---

5) - Les alliages préparés par fusion à l'arc n'ont pas été soumis à ce test.

6) - Il faut remarquer que ce palier serait atteint plus vite si les échantillons n'étaient pas soumis à un cyclage périodique à l'air.

### 3° - Corrosion à l'air confiné sec (IV)

#### A - Alliages fondus sous bombardement électronique

Les effets de la corrosion à l'air sec sont très limités, autant sur les surfaces polies (échantillons B) que sur les cylindres rectifiés (échantillons A). Ils se traduisent essentiellement par l'apparition de piqûres et d'excroissances microscopiques visibles sur les surfaces polies (au bout de 15 jours à 1 mois environ). La forme "arborescente" de ces excroissances qui se développent dans le temps, est visible sur la figure 17, à très fort grossissement. Cette attaque reste localisée, probablement au droit d'inclusions ou d'hétérogénéités de surface.

On observe également une légère oxydation superficielle qui débute préférentiellement soit sur les précipitations d'UC<sub>2</sub> (figure 18), soit sur les inclusions d'uranium libre (figure 19). elle s'étend par la suite aux grains d'UC.

On peut noter sur certains échantillons B, la présence de microfissures isolées et localisées principalement sur les bords. Ces fissures visibles à fort grossissement peuvent être attribuées à la perturbation mécanique produite par l'usinage ainsi qu'à l'humidité résiduelle non négligeable de cette atmosphère (l'influence conjuguée de l'usinage et de l'humidité sera examinée plus en détail par la suite).

Il faut remarquer que ce faciès n'évolue que très faiblement dans le temps et ne s'accompagne pas d'une fissuration macroscopique telle que celle décrite plus haut ; on n'observe pas non plus de réseau de microfissures parallèles à la surface latérale (voir paragraphes III. 1°. A et III. 1°. B).

Les échantillons accusent également des pertes de poids qui restent très faibles, au bout de 10 mois et inférieures à  $10 \cdot 10^{-5}$  g/g. Les courbes de ces variations de poids seront discutées un peu plus loin (voir paragraphe III. 3°. C). D'autre part, les variations dimensionnelles sont négligeables dans les limites d'erreurs des mesures.

#### B - Alliages fondus à l'arc

Les résultats obtenus dans ce cas, sont analogues aux précédents mais en plus des microfissures isolées, on constate sur certains échantillons l'apparition, au bout de 4 à 6 mois environ, d'un mince réseau de microfissures parallèle à leur surface latérale, ce réseau n'étant pratiquement pas visible au grossissement habituel des examens, c'est-à-dire x 100.

Le phénomène de piqûres et d'excroissances localisées, constaté dans le cas des alliages fondus sous bombardement électronique, se reproduit, comme on peut le voir sur la figure 20 (prise sur une plage fortement attaquée, après 6 mois d'essai), ainsi qu'une légère oxydation qui débute au droit des précipitations d'UC<sub>2</sub>.

Les variations de poids mesurées sont même très faibles (pertes de poids inférieures à  $20 \cdot 10^{-5}$  g/g) et aucune variation de dimensions appréciable n'a été constatée.

#### C - Etude de la variation de poids des échantillons

Les courbes représentant les pertes de poids des alliages U-C, dans l'air sec, ont été portées également sur la figure 27, en comparaison de celles établies pour l'air libre. Toutefois, dans le cas présent, l'échelle est "multipliée", pour les ordonnées négatives, par un facteur



10. Nous pouvons faire, sur ces courbes, les remarques suivantes :

- les pertes de poids tendent, en général, vers un palier assez rapidement (au bout de 2 à 3 mois), malgré le cyclage périodique à l'air libre, déjà mentionné.
- il n'y a pas de différence notable entre les deux sortes d'alliages fondus, ni entre les deux types d'éprouvettes A et B dont le rapport volume/surface varie de l'un à l'autre (voir paragraphe III, 1°. D).
- enfin la disposition relative des courbes est sans relation apparente avec la teneur en carbone des échantillons.

En conclusion, la faible teneur en humidité résiduelle de ce milieu, à la pression atmosphérique, a un effet limité sur les alliages U-C fondus. Nous pouvons supposer que la présence de  $P_2O_5$  comme desséchant, pourrait encore en diminuer l'importance.

Il est à remarquer que l'action de l'oxygène de l'air, à cette même pression et à la température ambiante, est extrêmement faible sur ces alliages, et ne semble pas intervenir dans la corrosion étudiée.

#### 4° - Corrosion sous argon sec (III)

L'action d'une atmosphère d'argon desséché (conditions III), est assez voisine de celle de l'air sec, les mêmes phénomènes s'y reproduisant mais avec un degré moindre. Pour tous les alliages fondus (sous bombardement électronique et à l'arc), l'examen micrographique révèle à un grossissement élevé (x 400 ou plus) un certain nombre de piqûres, mais peu ou pas d'excroissances telles que celles observées dans l'air sec. L'oxydation superficielle mentionnée dans ce dernier cas, se retrouve également ici ; elle débute encore préférentiellement sur les précipitations d' $UC_2$  et évolue très lentement, comme le montrent les micrographies des figures 21 et 22, sur des alliages fondus surstoéchiométriques, prises après une durée de 7 mois.

On peut noter par ailleurs, la présence de microfissures isolées sur certaines surfaces polies, mais pas de réseaux de fissures parallèles à la surface latérale des échantillons.

Cette action très réduite constatée sous atmosphère d'argon est probablement due aux impuretés contenues dans ce gaz (traces d'oxygène et d'humidité résiduelle). Nous pouvons également supposer que l'emploi d'argon de grande pureté, comme atmosphère de conservation, en présence de  $P_2O_5$  comme desséchant, pourrait réduire encore cette "microcorrosion".

Les variations de poids des échantillons, également négatives, sont extrêmement faibles et inférieures à  $5.10^{-5}$  g/g environ, pour une période de 8 mois. Les courbes de ces variations n'ont pas été tracées, en raison du nombre plus restreint d'échantillons et des faibles valeurs obtenues.

## IV- INTERPRETATION DES RESULTATS

### 1° - Influence de l'atmosphère

L'ensemble des résultats rapportés ci-dessus, montre l'importance croissante avec la teneur en humidité, de la corrosion des alliages U-C dans les milieux étudiés. Ce fait est résumé par la figure 31 sur laquelle nous avons porté les courbes de variations de poids (en g/g), en

fonction du temps pour différents échantillons, tirés d'un même barreau fondu sous bombardement électronique et soumis aux atmosphères décrites plus haut (paragraphe II. 4°). Ils établissent donc d'une manière certaine, que l'humidité est la cause principale de la corrosion atmosphérique.

Nous pouvons à nouveau remarquer que la présence d'une faible teneur en vapeur d'eau dans les atmosphères du type (II), (III) et (IV), en présence du même desséchant ( $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) montre qu'un vide partiel ( $10^{-2}$  mm Hg), constitue dans ce cas des conditions défavorables de conservation : en effet pour des teneurs en vapeur d'eau résiduelle, identiques, la corrosion dans un gaz à pression atmosphérique (argon ou air sec) est moins sévère que dans le vide.

Ceci nous a conduit à penser qu'un film de gaz adsorbé en surface (gaz tel que l'argon ou l'air) ou qu'un film de substance organique (huile d'usinage ou solvant de dégraissage) peuvent jouer le rôle de films protecteurs en surface.

Le vide en présence d'un desséchant "ordinaire", ayant pour résultat de supprimer ce film en surface, en particulier dans les microfissures préexistantes, et de permettre la pénétration d'une quantité même faible, de vapeur d'eau (cette pénétration pouvant se limiter à une profondeur très réduite).

## 2° - Influence des facteurs physico-chimiques des alliages étudiés

Outre la teneur en humidité de l'atmosphère, d'autres facteurs ont une certaine importance sur la sensibilité des alliages U-C, à cette corrosion : en premier lieu, on peut noter les caractéristiques physico-chimiques de ces alliages.

Leur sensibilité à la corrosion diminue avec la dimension moyenne des grains. Ce fait peut s'expliquer si l'on remarque que la diminution de la taille des grains correspond à une augmentation du nombre de joints de grains dans l'alliage et qu'une certaine résistance s'oppose à la propagation des fissures au travers des joints, à chaque changement d'orientation cristallographique, que celles-ci subissent au passage des joints.

La teneur en impureté métalloïdique a également une influence ; c'est le cas en particulier de l'azote, qui entre en solution solide de substitution dans le monocarbure [12], et ceci même pour des teneurs peu élevées (inférieures ou égales à 1 p. 100  $\text{N}_2$  en poids). Cette influence est démontrée surtout dans le cas des alliages préparés par fusion à l'arc, qui sont d'autant plus résistants à la corrosion qu'ils ont une teneur plus élevée en azote.

Un autre facteur intervenant dans la corrosion atmosphérique, au moins au stade initial, est celui de l'état de surface. En effet, les alliages U-C dont la composition est voisine de 4,8 p. 100 carbone en poids, sont caractérisés par une grande fragilité aux chocs mécaniques, qui se traduit lors de l'usinage<sup>7)</sup> par des microfissures et des arrachements superficiels [13]. La figure 23 montre un exemple de la zone corticale perturbée mécaniquement ; il s'agit de l'examen micrographique, en coupe longitudinale, d'un barreau cylindrique rectifié au diamant. Ces microfissures, qui sont en grande partie éliminées par une finition douce, pourraient jouer le rôle

---

7) - Celui-ci est effectué à l'aide de meules diamantées à liant métallique et de meules carborandum à liant résinoïde, sous huile minérale pure.

d'amorce à la corrosion atmosphérique.

### 3° - Hypothèses sur le mécanisme de la corrosion atmosphérique

Cet ensemble de conclusions nous a conduit à émettre deux hypothèses sur le mécanisme de la corrosion atmosphérique.

Rappelons tout d'abord, que celle-ci est une corrosion fissurante essentiellement transgranulaire, comme l'ont montré les examens micrographiques, après attaque chimique, des surfaces corrodées à l'air, cette corrosion pouvant être également intergranulaire dans le cas des alliages U C faiblement sous-stoéchiométriques par rapport à U-C (environ 4 à 4,8 p. 100 de carbone).

La première hypothèse, purement mécanique, admettrait que dans les fissures préexistantes, même de dimensions submicroscopiques, la pénétration de vapeur d'eau peut conduire à la formation de composés, tels que des oxydes ou des hydroxydes d'uranium, formation accompagnée d'une augmentation de volume ; ces composés joueraient ici le rôle de "coins". La propagation des fissures de corrosion se ferait alors par saccades successives, comprenant une première phase au cours de laquelle les contraintes, ainsi créées au front des fissures, atteindraient une valeur critique, suivie d'une seconde phase où le front des fissures progresserait, avec relâchement des contraintes. Ceci permettant la formation de composés dans le nouvel interface créé, le cycle se reproduirait jusqu'au cœur des échantillons avec augmentation sensible du volume de l'alliage. Notons ici que cette hypothèse se rattache à la théorie générale du mécanisme de "corrosion fissurante sous contrainte".

La seconde hypothèse faisant intervenir des modifications de tension superficielle dues à la pénétration d'un "film" de vapeur d'eau, dans les fissures préexistantes. Ce film en se substituant au film protecteur déjà mentionné et en modifiant la tension superficielle, romprait l'équilibre existant à l'extrémité des fissures, entre les tensions résiduelles de cohésion tendant à limiter la progression des fissures.

Nous avons cherché à éprouver ces hypothèses en étudiant les fractures d'échantillons partiellement corrodés.

Pour accentuer le phénomène et favoriser l'observation, nous avons soumis des petits échantillons cylindriques à la corrosion à l'air saturé en vapeur d'eau, ceci à température ambiante et pendant une durée de 1 à 3 jours. Nous avons opéré par microfractographie optique, car l'examen micrographique des surfaces polies et corrodées ne permet pas de suivre la propagation de la corrosion en profondeur, et d'étudier l'interface des fissures de corrosion.

La fracture des échantillons fragilisés par la corrosion, s'opère très facilement suivant une section de moindre résistance, sensiblement perpendiculaire à leur axe.

Nous avons ainsi pu observer après fracture, sur les surfaces de clivage obtenues, différents aspects représentés figures 24 à 26. Nous pensons pouvoir attribuer ces phénomènes de franges d'interférence à la présence, dans les fissures produites, de "films-coins" d'épaisseur variable entre le "front" et les "lèvres" de ces fissures (figure 25).

Le fait que la fracture des alliages U-C corrodés révèle des systèmes de franges

généralement courbes et associés à des "figures de rivières"<sup>8)</sup>, les franges et les figures étant orthogonales entre elles, semble indiquer que la propagation des fissures de corrosion dans les surfaces de clivage a lieu dans le sens opposé aux centres de courbure des franges (figure 24).

La configuration des systèmes de franges apparaît liée à la structure micrographique des alliages corrodés : en effet, plus la taille des grains augmente et plus les franges sont espacées et de "couleur" pâle (figures 24 et 26), tandis que leur courbure et le nombre des figures de rivières associées diminue. Nous interprétons ces différences comme une conséquence de la plus grande vitesse ou "facilité" de propagation des fissures de corrosion, dans le cas de grains de grande taille : en effet, l'épaisseur du "film-coin" donnant lieu au phénomène d'interférence, reste alors très faible sans pouvoir augmenter. D'autre part, l'existence de systèmes de franges d'interférences multiples (figure 26) nous a conduit à penser que la corrosion étudiée se propageait suivant le mécanisme prévu dans notre première hypothèse, c'est-à-dire que le front des fissures progresserait par "saccades successives" ; les contraintes qui se développent dans les fissures, variant entre une valeur minimale et une valeur critique, au cours des différentes phases.

Il faut remarquer enfin, que le composé observé aux interfaces des fissures est en quantité extrêmement faible, ce qui ne permet pas son analyse par une méthode quelconque.

## V - CONCLUSION

En conclusion, la présente étude sur la corrosion atmosphérique des alliages uranium-carbone de composition voisine du monocarbure, nous a permis de préciser un certain nombre de points, qui peuvent se résumer ainsi :

- a) l'agent principal de cette corrosion est bien l'humidité de l'air, comme l'avaient suggéré certaines observations de laboratoire. L'importance des effets produits augmente avec la teneur en humidité du milieu gazeux ambiant.
- b) le phénomène étudié ici est une corrosion fissurante sous contrainte : celle-ci est essentiellement transgranulaire dans le cas des alliages surstoéchiométriques, mais devient également intergranulaire, dans le cas d'alliages faiblement sous-stoéchiométriques, ce qui laisserait supposer que les inclusions de dicarbure ou d'uranium métal jouent un rôle différent dans ce phénomène.
- c) l'étude du mécanisme d'ensemble a permis de mettre en évidence des systèmes de franges d'interférence dus à la formation d'un composé à l'interface des fissures de corrosion ; ce composé jouant le rôle de "coins" dans la maille du monocarbure et permettant ainsi la propagation de celles-ci. Dans le cas particulier de la forme intergranulaire de la corrosion des alliages sous-stoéchiométriques, il est probable que le mécanisme est identique, mais cela n'a pu être établi d'une manière certaine.

---

8) - Ces figures résultent de la fracture transgranulaire des alliages U-C, fracture du type "fragile".

ANNEXE I

TABLEAU I

Caractéristiques physico-chimiques des alliages U-C

Mode de préparation	Composition p. 100 C en poids	Grosseur de grain (μ)	Teneur en gaz (p. 100 p. p. m.)		
			N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Bombardement électronique (1)	4,5 - 5,5	200 - 1000	50 - 250	1 - 30	100 - 500
fusion à l'arc (2)	4,7 - 5,9	100 - 400	450 - 1000	1 - 10	500 - 1000
Frittage-réaction sous charge (3)	4,0 - 4,7	<20(bruts) ~ 50(traités)	50	50	1500 - 2500

TABLEAU II

Teneurs en impuretés (en p. p. m. poids) des alliages U C

Mode de préparation	Ag	Al	B	Cd	Cr	Cu	Fe	K
Bombardement électronique (1)	< 0,5	45	0,1	<0,5	<4	<10	4	< 20
Fusion à l'arc (2)		< 50	0,2		<4	<10	≤ 130	
	Li	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Si
(1)	< 2	< 20	< 4	25	28	≤50	< 3	125
(2)			3		<15	≤50	< 15	< 30

ANNEXE II

TABLEAU III

Teneurs résiduelles en vapeur d'eau en fonction des desséchants.

Nature	Teneur résiduelle dans l'air sec (mg/litre)	Référence
$P_2O_5$	$\ll 2,5 \cdot 10^{-5}$	Morley (1)
$Mg(ClO_4)_2$ anhydre	$5 \cdot 10^{-4}$ (25 °C)	Pascal (2)
$Mg(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (mélange à 2 et 4) moles $H_2O$	$2 \cdot 10^{-3}$ (25 °C)	Pascal (2)
$CaSO_4$	$5 \cdot 10^{-3}$	Bower (1)

(1) Handbook of Chemistry and Physics - 43<sup>e</sup> Edt. , 1961

(2) Pascal - Nouveau traité de Chimie Minérale - Tome IV (Masson Edt.)

Manuscrit reçu le 4 décembre 1964

### LISTE DES FIGURES

- Fig. 1 a - Alliage U-C fondu "B. E." Corrosion à l'air ambiant.  
Sans attaque chimique. x 100
- Fig. 1 b - Alliage U-C fondu "B. E.", non corrodé, attaque acéto-  
nitrique. x 150
- Fig. 2 a et 2 b - Alliage U-C fondu "B. E.". Echantillon type B, après  
corrosion à l'air ambiant, respectivement 15 jours et  
4 mois. x 100
- Fig. 3 - Alliage U-C fondu "B. E.". Echantillon type B, section  
droite, après corrosion à l'air libre (2 mois) x 6
- Fig. 4 - Alliage U-C fondu "B. E.". Echantillon type B. Section  
droite après corrosion à l'air libre (80 jours) x 6
- Fig. 5 - Alliage U-C fondu "B. E.". Corrosion à l'air ambiant  
(80 jours) attaque chimique après corrosion x 150
- Fig. 6 - Alliage U-C fondu "B. E.". Corrosion à l'air ambiant  
(2 mois) attaque chimique après corrosion x 80
- Fig. 7 - Alliage U-C fondu à l'arc. Corrosion à l'air ambiant  
(15 jours) : centre. Sans attaque x 100
- Fig. 8 - Alliage U-C fondu à l'arc. Corrosion à l'air ambiant  
(6 mois) : bord. Sans attaque x 100
- Fig. 9 a et 9 b - Alliage U-C fondu à l'arc. Corrosion à l'air ambiant  
(6 mois) respectivement bord (x45) et centre (x 400)  
Attaque chimique après corrosion.
- Fig. 10 - Alliage U-C fondu "B. E.". Section droite. Corrosion  
à l'air libre (10 mois). Sans attaque x 5
- Fig. 11 - Alliage U-C fondu à l'arc. Section droite. Corrosion  
à l'air libre (10 mois). Sans attaque x 5

- Fig. 12 - Alliage U-C fondu "B. E.". Conservation sous vide (6 mois) après attaque chimique x 100
- Fig. 13 - Alliage U-C fondu "B. E.". Conservation sous vide (2 mois). Sans attaque x 100
- Fig. 14 - Alliage U-C fondu "B. E.". Conservation sous vide (1 mois). Sans attaque x 600
- Fig. 15 - Alliage U-C fondu à l'arc. Conservation sous vide (2 mois). Sans attaque x 100
- Fig. 16 - Alliage U-C fondu à l'arc. Conservation sous vide (4 mois 8 jours). Sans attaque x 600
- Fig. 17 - Alliage U-C fondu "B. E.". Conservation sous air sec. Sans attaque x 1300
- Fig. 18 - Alliage U-C fondu "B. E.". Conservation sous air sec. Sans attaque x 400
- Fig. 19 - Alliage U-C fondu "B. E.". Conservation sous air sec. Sans attaque x 400
- Fig. 20 - Alliage U-C fondu à l'arc. Conservation sous air sec (6 mois). Sans attaque x 400
- Fig. 21 - Alliage U-C fondu "B. E.". Conservation sous argon sec (7 mois). Sans attaque x 400
- Fig. 22 - Alliage U-C fondu à l'arc. Conservation sous argon sec (7 mois). Sans attaque x 400
- Fig. 23 - Alliage U-C fondu "B. E." coupe longitudinale après rectification cylindrique à la meule diamant (ébauche) x 150
- Fig. 24 - Alliage U-C fondu "B. E.". Fracture transgranulaire après corrosion par la vapeur d'eau x 300
- Fig. 25 - Alliage U-C fondu "B. E.". Fracture transgranulaire après corrosion par la vapeur d'eau x 150
- Fig. 26 - Alliage U-C fondu "B. E.". Fracture transgranulaire d'un grain basaltique après corrosion par la vapeur d'eau x 150
- Fig. 27 - Courbes de variation de poids dans l'air libre et l'air sec en fonction du temps (en g/g)
- Fig. 28 - Courbes de variation de poids dans l'air libre en fonction du temps (en g/cm<sup>2</sup>)
- Fig. 29 - Courbes de variation de poids sous vide (I) en fonction du temps (en g/g).



- Fig. 30 - Courbes de variation de poids sous vide (II) en fonction du temps (en g/g)
- Fig. 31 - Courbes de variation de poids pour différentes atmosphères et un même lot en fonction du temps (en g/g).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - ROUGH F. A. , CHUBB W.  
B. M. I. 1488 - A. E. C. , 1960
- [2] - LUBY C. S.  
G. A. 2060 Gen. At. Div. , 1961
- [3] - MIKIDO T.  
T. I. D. 7603 - O. R. N. L. , 1960
- [4] - ROUGH F. A. , HARE  
B. M. I. 1452 - A. E. C. , 1960
- [5] - PHILIPPS W. M. , etc. . .  
B. M. I. 1441, 1960
- [6] - ACCARY A. , TROUVE J.  
rapports internes non diffusés, 1963
- [7] - PORNEUF A. , HAUSER R.  
(C. I. C. A. F. ) 8ème Congrès Nucléaire Rome, 1963
- [8] - DUBUISSON J. , etc. . .  
15/P/1162 - 2ème Conf. Inter. Genève, 1958
- [9] - ACCARY A. , MAGNIER P. , etc. . .  
rapport interne non diffusé, 1963
- [10] - ROUSSET P. , ACCARY A.  
rapport interne non diffusé, 1963
- [11] - ACCARY A. , LUCAS R.  
Mem. Scient. Revue Métallurgie, 1961, LVIII n° 5
- [12] - WILLIAMS J. , SAMBELL R. A. J.  
The UC-UN system. J. Less. Com. Metals. 1, 1959

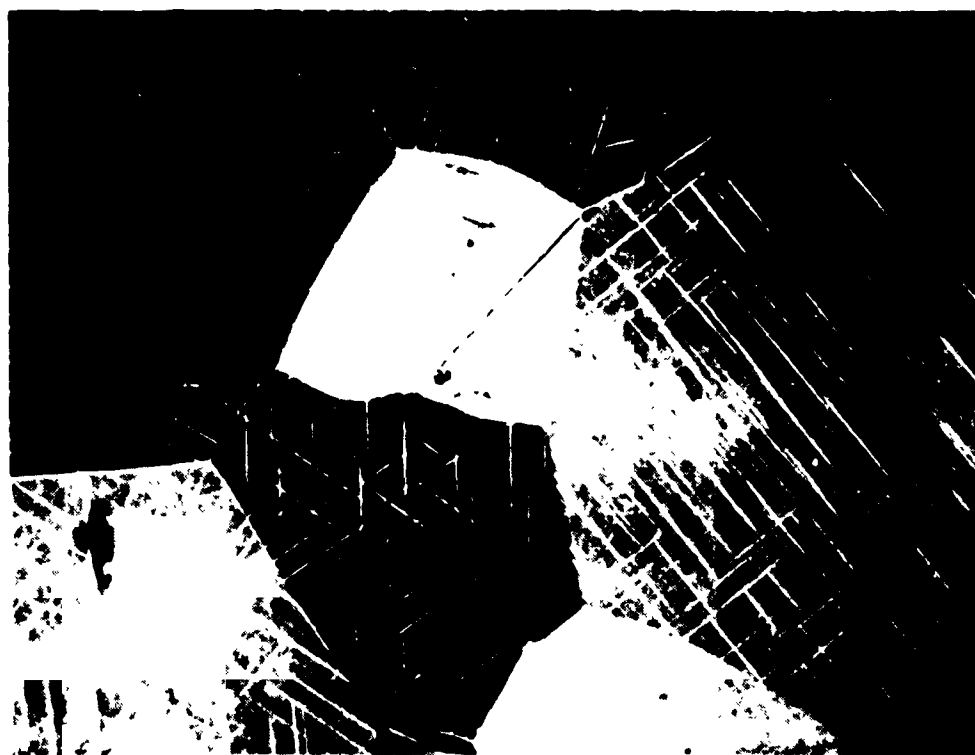
- [13]** - ROUSSET, ACCARY A.  
rapport interne non diffusé, 1964.

Planche I



x 100

Fig. 1 - a) Alliages U - C fondu "B.E." (4,92 %C en poids)  
Corrosion à l'air ambiant (80 jours) - Sans  
attaque chimique - Réseau de microfissures  
(lignes brisées fines) et macrofissures (traits  
noirs, épais) - Précipités d' $UC_2$  (lignes paral-  
lèle claires) - Excroissances (petites tâches  
sombres).

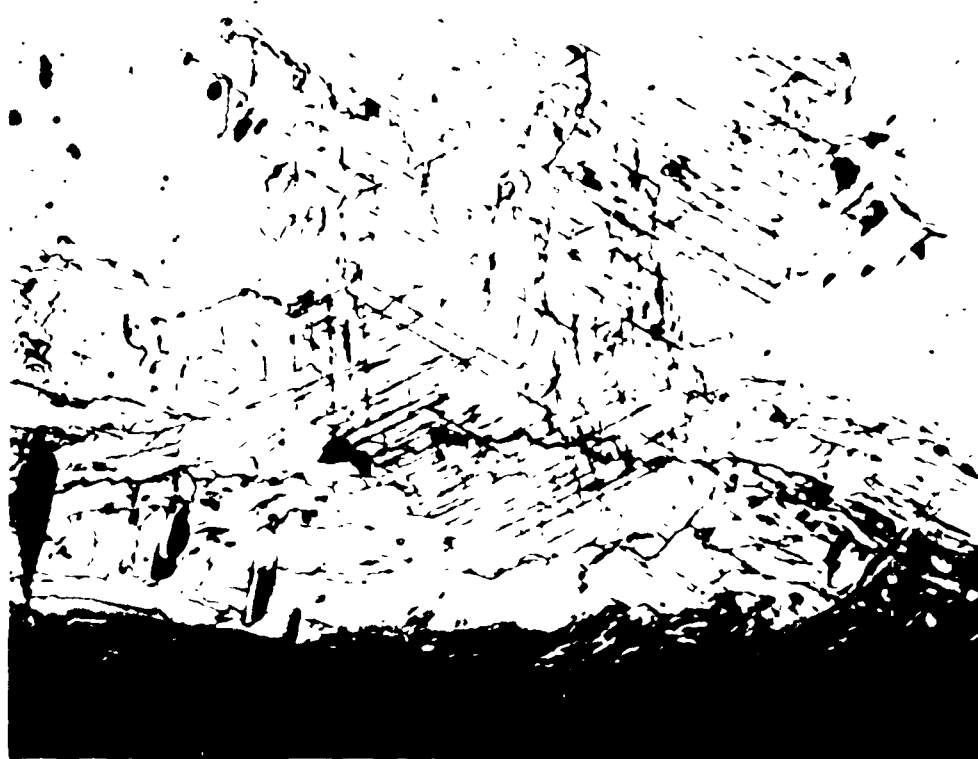


x 150

b) Alliage U - C fondu "B.E." (4,95 %C en poids)  
Non corrodé après attaque acéto-nitrique -  
Précipitations d' $UC_2$  (aiguilles blanches) et  
microporosités (points noirs).

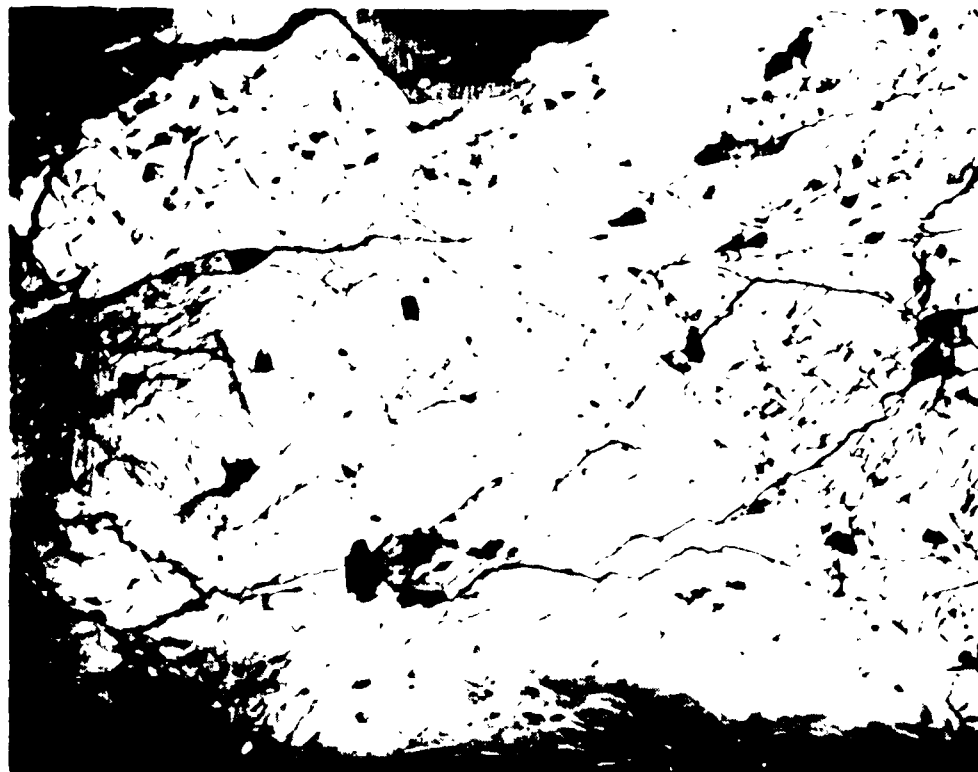
Planche II

2 a)



x 100

2 b)

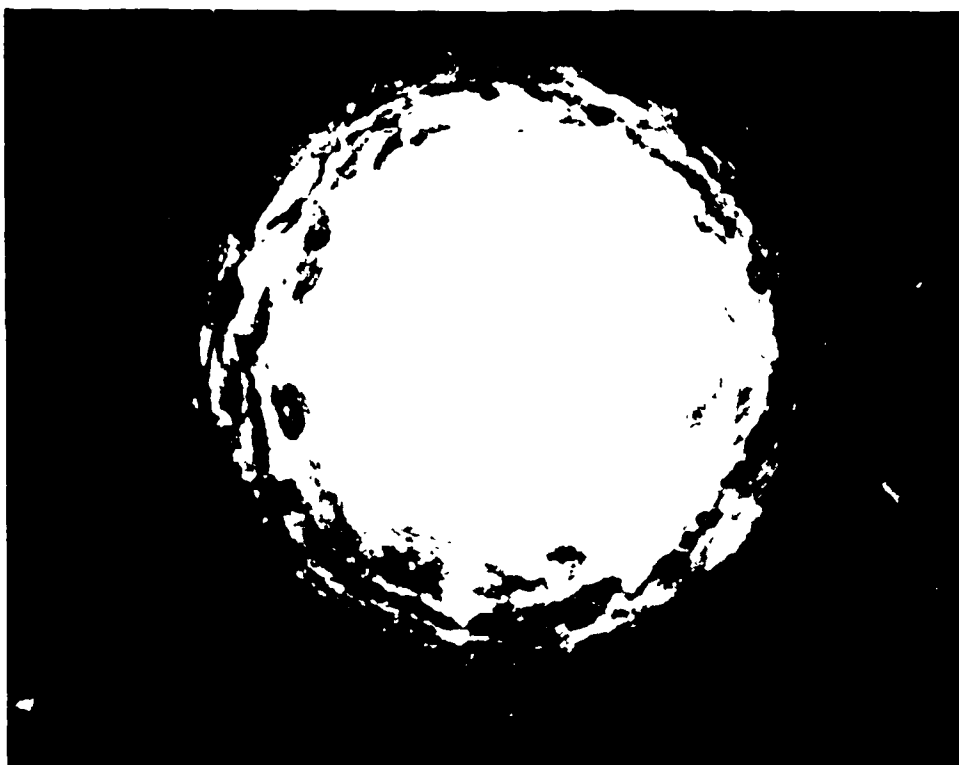


x 100

Fig. 2 - Alliage U - C fondu "B.E." (5,3 %C en poids)  
Echantillon type B après corrosion à l'air ambiant  
Microfissures parallèles en surface (lignes brisées  
sombres) - Sans attaque.

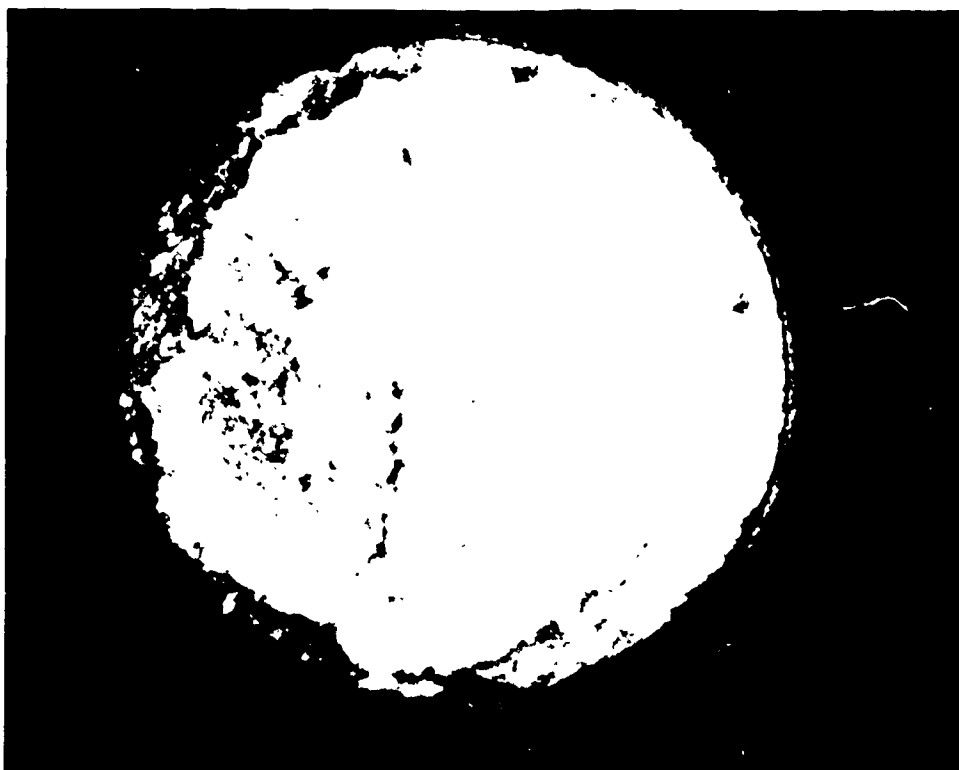
2 a) 15 jours - Bord en bas - Précipités d' $UC_2$  oxydés  
lignes parallèles sombres.

2 b) 4 mois - Bord en bas. En haut : macrofissures



x 6

Fig. 3 - Alliage U - C fondu (4,7 %C en poids)  
Corrosion à l'air libre (2 mois) - Echantillon  
type B - Section droite, macrofissures sur la  
zone corticale (avec attaque chimique après  
corrosion)



x 6

Fig. 4 - Alliage U - C fondu "B.E." (5,0 %C en poids)  
Corrosion à l'air libre (80 jours - Echantillon type  
B - Section droite - Macrofissures en surface et  
à coeur (sans attaque chimique) (80 jours)



x 150

Fig. 5 - Alliage U - C fondu "B.E." (5,0 %C en poids)  
Corrosion à l'air ambiant (80 jours) - Attaque chimique après corrosion - Précipitations d'UC<sub>2</sub> visibles (lignes parallèles) microfissures (lignes brisées, minces) - macrofissures (traits sombres) - Corrosion transgranulaire.



x 80

Fig. 6 - Alliage U - C fondu "B.E." (4,7 %C en poids)  
Corrosion à l'air ambiant (2 mois) - Attaque chimique après corrosion - Microfissures (lignes minces) - Macrofissures (traits noirs) - Corrosion inter et intragranulaire.

Planche V

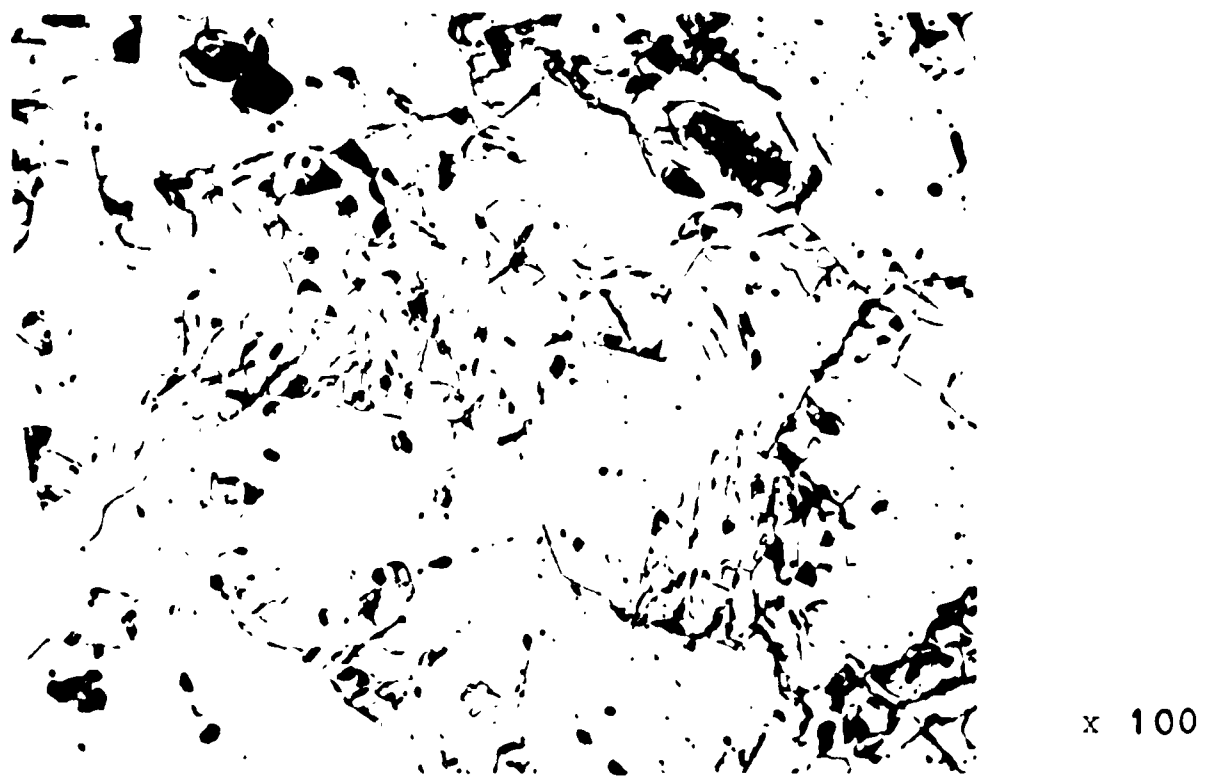


Fig. 7 - Alliage U - C fondu à l'arc (4,85 %C en poids)  
Echantillon type B (centre) - Corrosion à l'air am-  
biant (15 jours) - Microfissures localisées  
(sans attaque chimique).

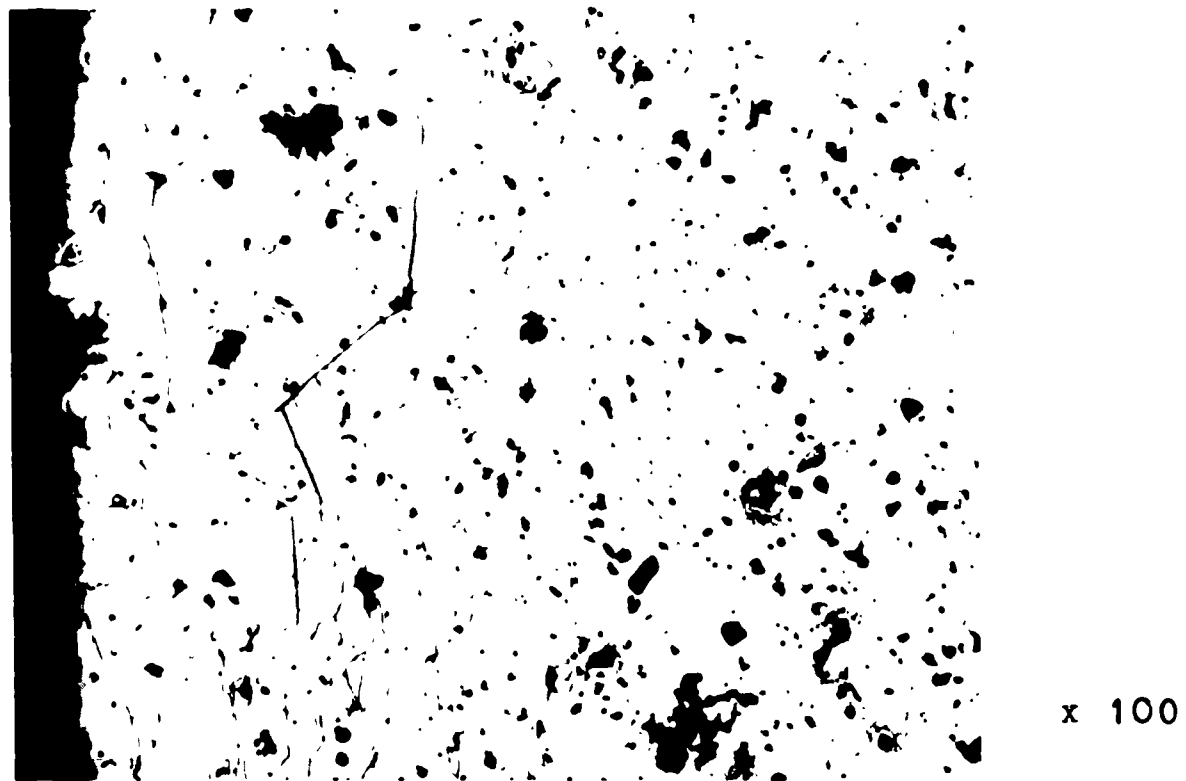


Fig. 8 - Alliage U - C fondu à l'arc (5,5 %C en poids)  
Echantillon type B (bord) - Corrosion à l'air  
ambiant (6 mois) - Réseau de microfissures paral-  
lèles sur la zone corticale (à gauche) - Corrosion  
superficielle : piqûres et excroissances.

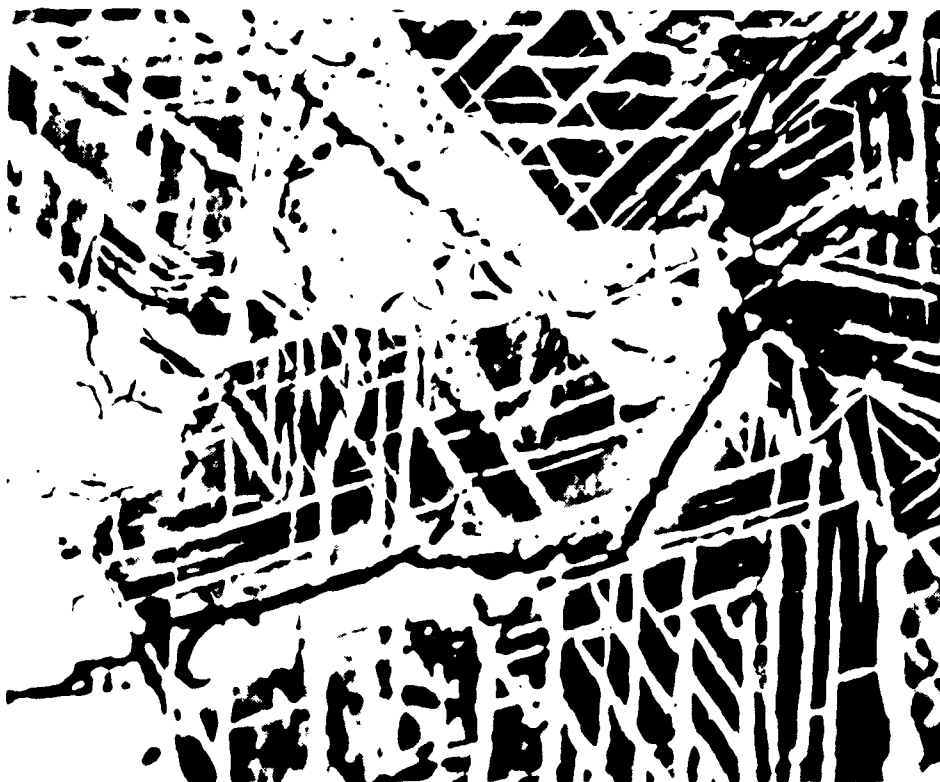


Planche VI



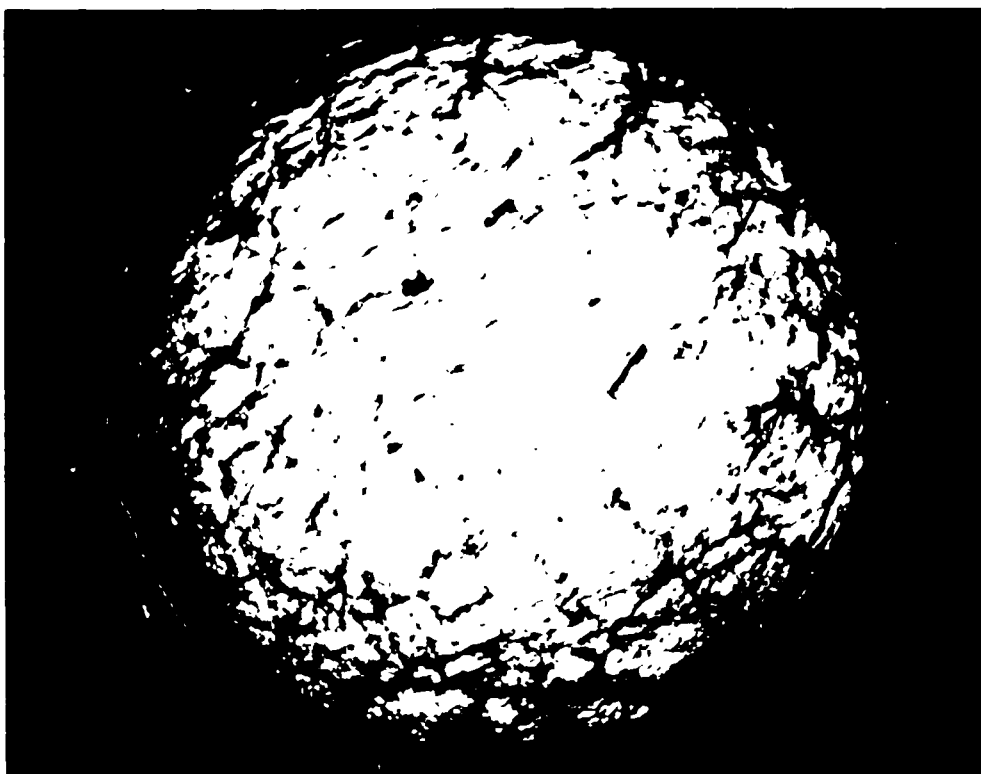
x 45

Fig. 9 - a) Bord



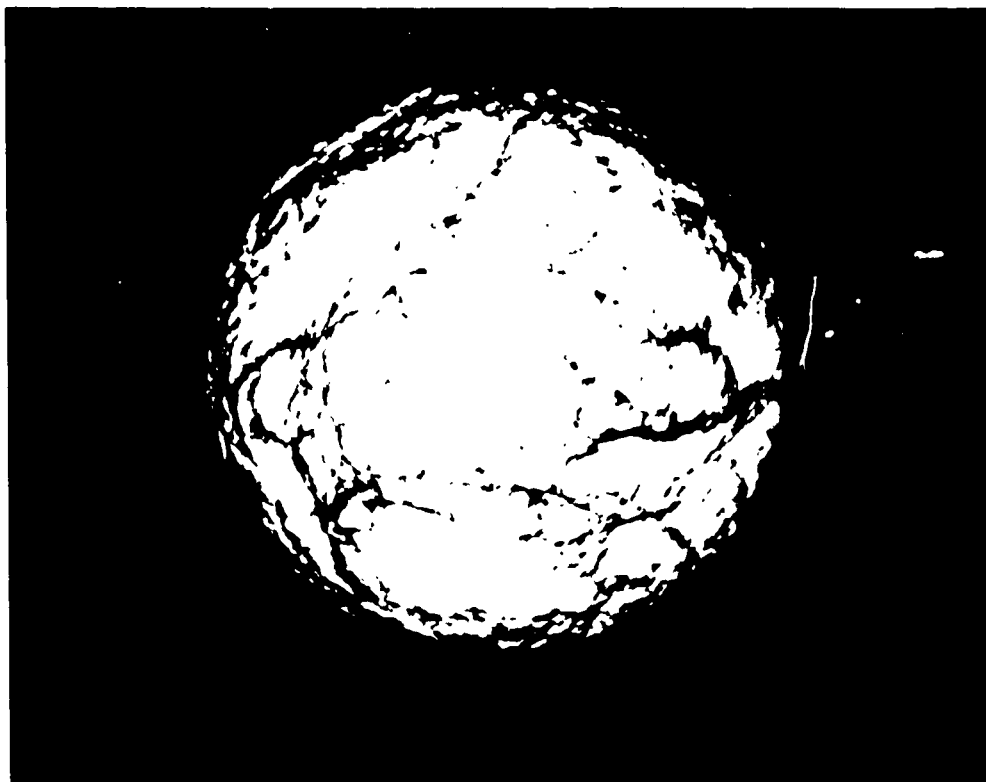
x 400

b) Alliage U - C fondu à l'arc (5,7 %C en poids)  
Corrosion à l'air libre (6 mois) - Echantillon  
type B : centre - Attaque chimique après cor-  
rosion - Microfissures et macrofissures (lignes  
brisées, noires) - Précipités d'UC<sub>2</sub> (bandes  
claires parallèles).



x 5

Fig. 10 - Alliage U - C fondu "B.E." (5,2 %C en poids)  
Section perpendiculaire à l'axe - Corrosion  
à l'air libre (10 mois) : corrosion fissurante  
en volume (sans attaque chimique).



x 5

Fig. 11 - Alliage U - C fondu à l'arc - Section perpen-  
diculaire à l'axe - Corrosion à l'air libre  
(10 mois) : corrosion fissurante en volume  
(sans attaque chimique).

Planche VIII



x 100

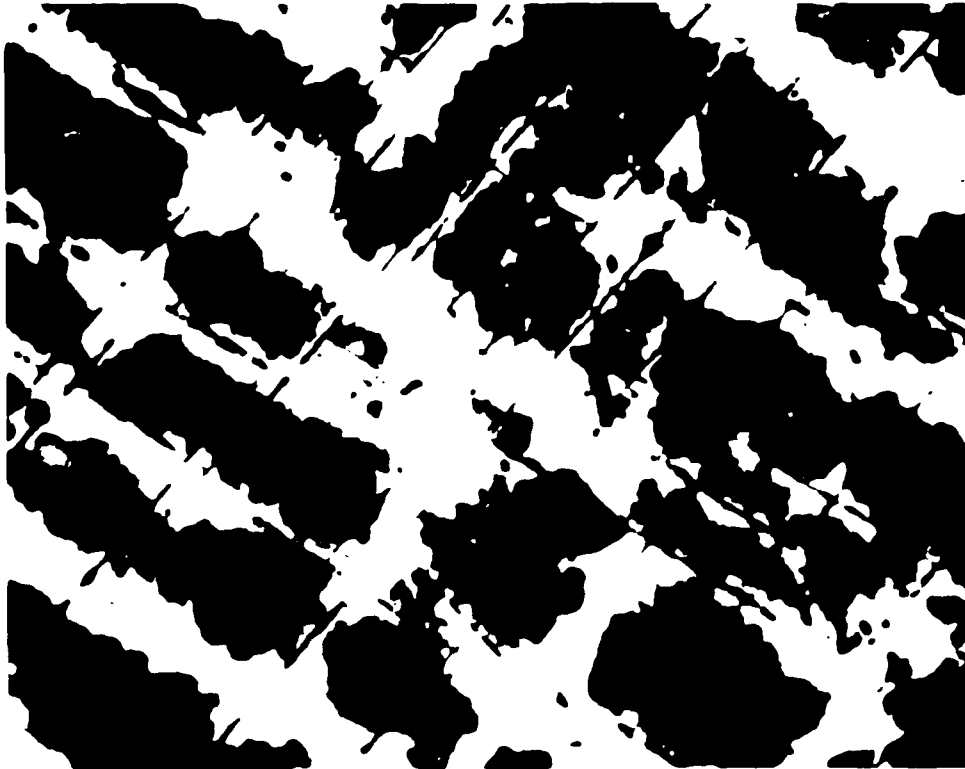
Fig. 12 - Alliage U - C fondu "B.E." (4,7 %C en poids)  
Conservation sous vide (conditions I) 6 mois  
après attaque chimique.



x 100

Fig. 13 - Alliage U - C fondu "B.E." (5,1 %C en poids)  
Echantillon type B - Conservation sous vide  
(2 mois) - Corrosion superficielle et piqûres  
(taches noires) - Précipitations d'UC<sub>2</sub> (traits  
parallèles).

Planche IX



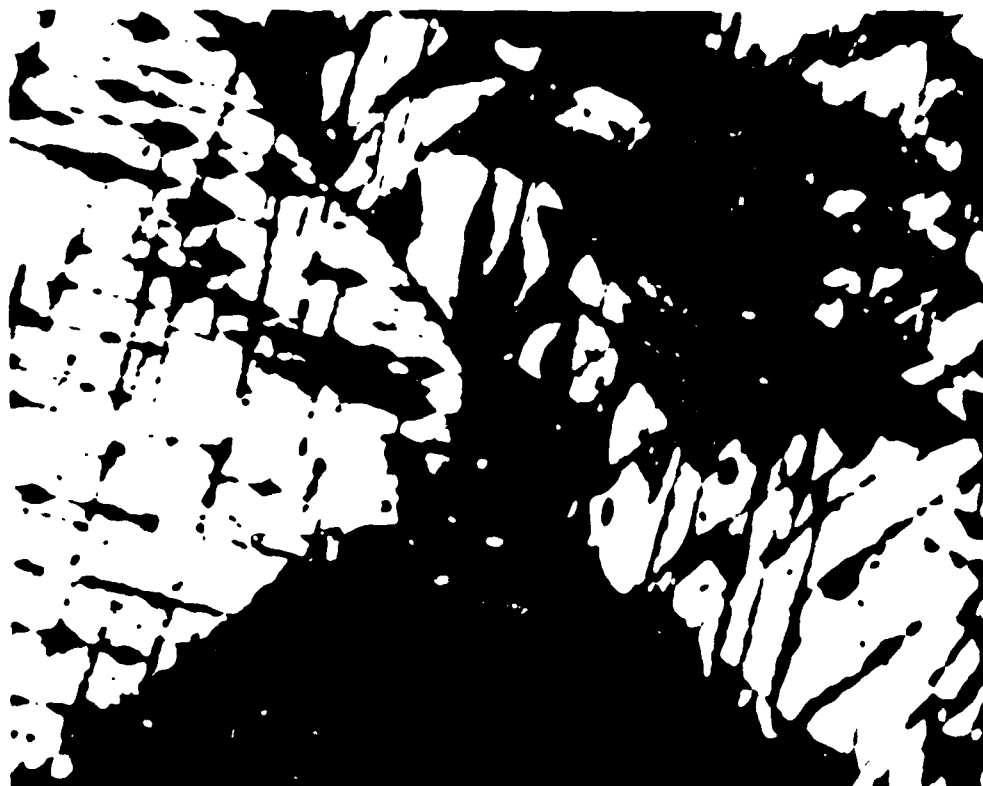
x 600

Fig. 14 - Alliage U - C fondu "B.E." (5,0 %C en poids)  
Echantillon type B - Conservation sous vide  
(1 mois) - Corrosion superficielle, préféren-  
tielle au droit des précipités d' $UC_2$  (traits  
parallèles).



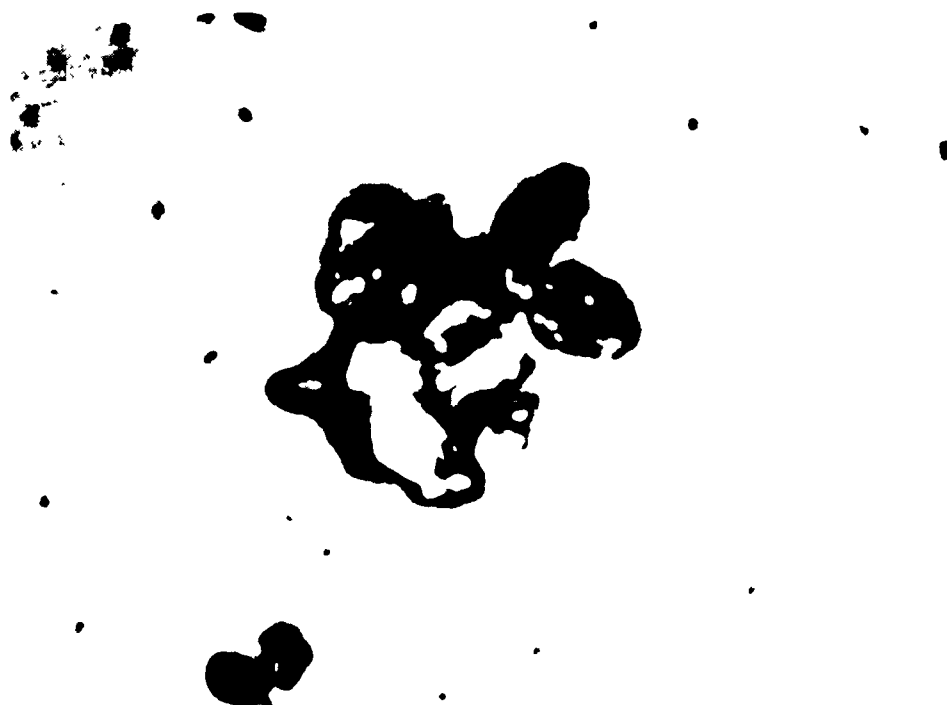
x 100

Fig. 15 - Alliage U - C fondu à l'arc (5,7 %C en poids)  
Echantillon type B - Conservation sous vide  
(2 mois) - Corrosion superficielle (taches  
noires).



x 600

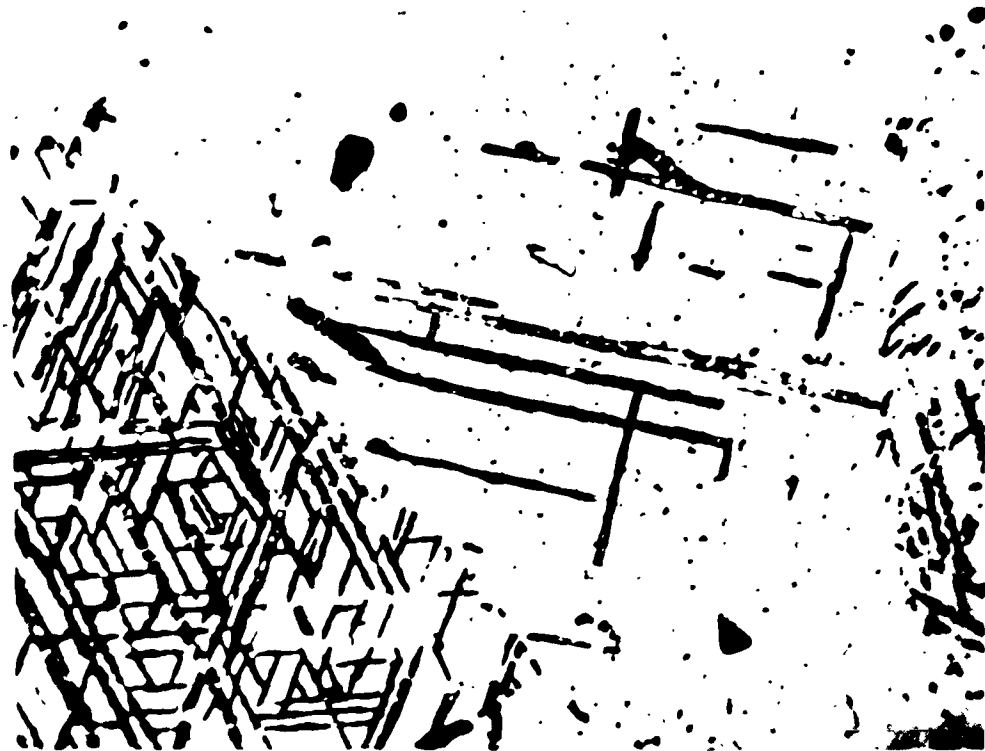
Fig. 16 - Alliage U - C fondu à l'arc (5,6 %C en poids)  
Echantillon type B - Conservation sous vide  
(4 mois, 8 jours) - Corrosion superficielle  
débutant sur les précipitations d' $UC_2$  et pré-  
férentielle suivant les grains - Grain atta-  
qué en totalité (en bas).



x 1300

Fig. 17 - Alliage U - C fondu "B.E." surstoéchiométrique  
Corrosion sous air sec - Excroissances et piqûres.  
En diagonales et en clair : précipités d' $UC_2$ .

Planche XI



x 400

Fig. 18 - Alliage U - C fondu "B.E." - Corrosion à l'air sec (6 mois) - Attaque superficielle après corrosion. "Oxydation" préférentielle sur les précipités d'UC<sub>2</sub> (bandes parallèles sombres) - Piqûres (points noirs).



x 400

Fig. 19 - Alliage U - C fondu "B.E." (4,7 %C en poids) Corrosion à l'air confiné sec (3 mois) "Oxydation" superficielle de l'uranium libre (joints de grains et précipités ronds) et de UC (en haut, à gauche).

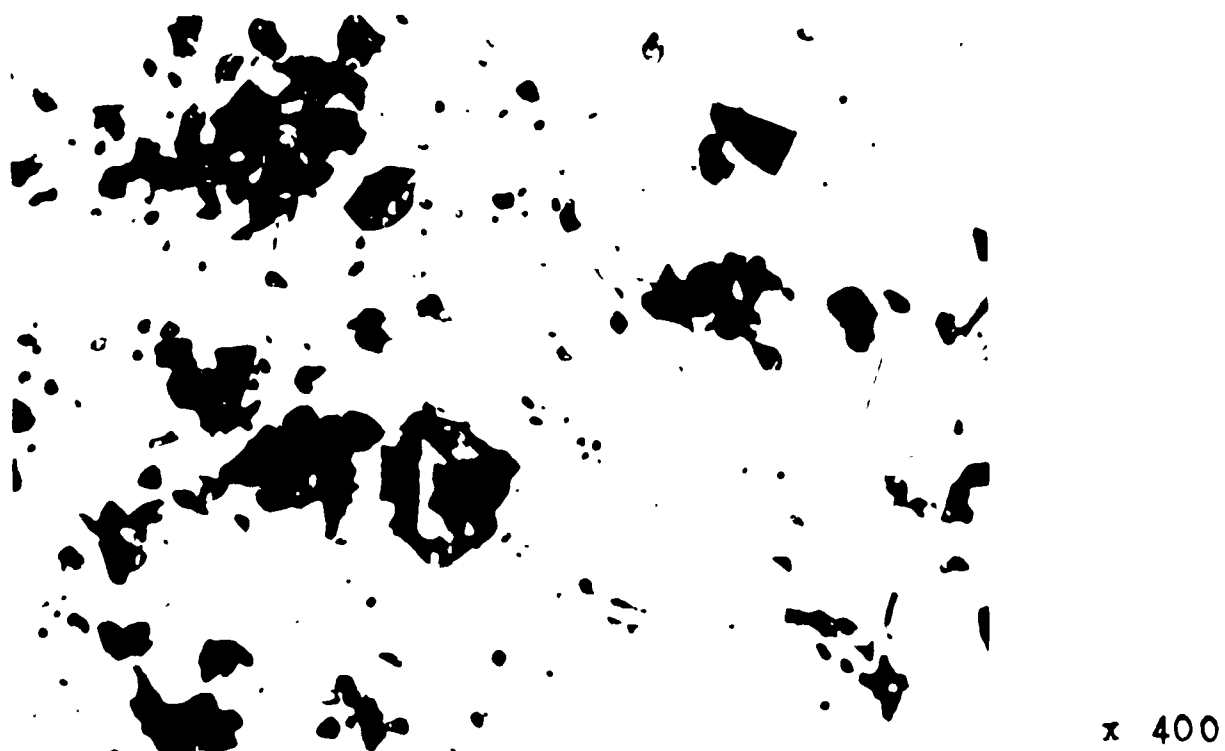
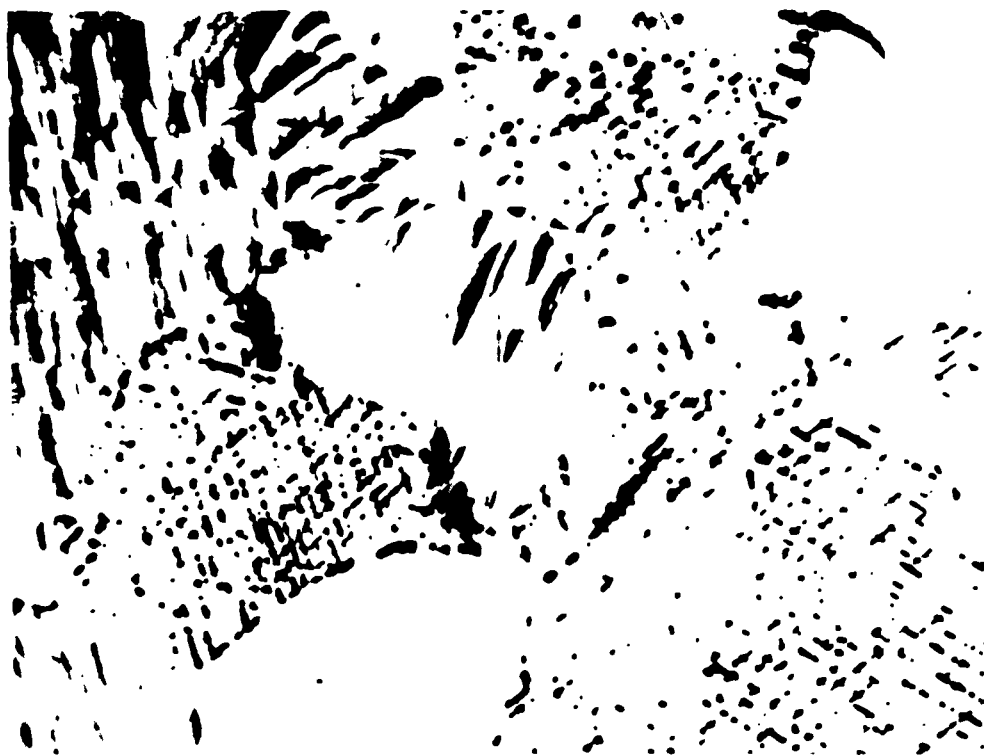


Fig. 20 - Alliage U - C fondu à l'arc (4,9 %C en poids)  
Corrosion à l'air confiné sec (6 mois) - Piqûres  
et excroissances en surface (taches noires) et  
microfissures.



Fig. 21 - Alliage U - C fondu "B.E." (5,1 %C en poids)  
Conservation sous argon sec (7 mois) - Oxyda-  
tion superficielle sur  $UC_2$  (traits noirs, paral-  
lèles) - Piqûres (taches noires).

Planche XIII



x 400

Fig. 22 - Alliage U - C fondu à l'arc (5,6 %C en poids)  
Conservation sous argon sec (7 mois) - Oxyda-  
tion superficielle sur UC<sub>2</sub> (points noirs).



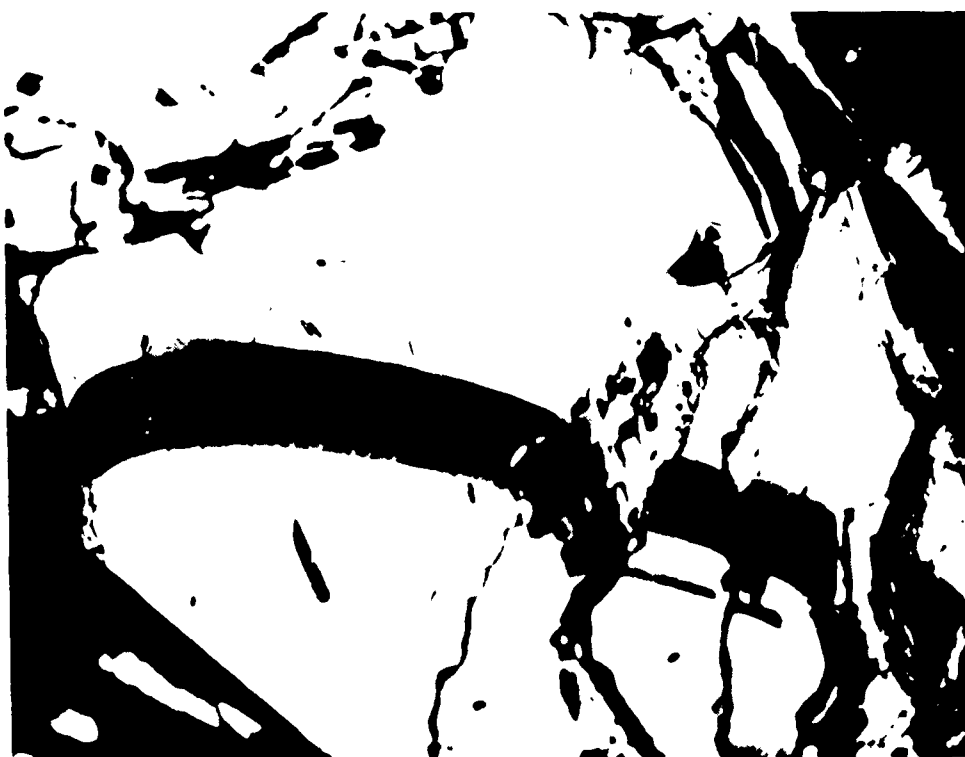
Fig. 23 - Alliage U - C fondu "B.E." sous-stoéchiométrique  
En haut : Enrobage. Coupe longitudinale après  
rectification cylindrique à la meule diamant  
(ébauche) - Apparition de microfissures d'usi-  
nage (lignes brisées, sombres).





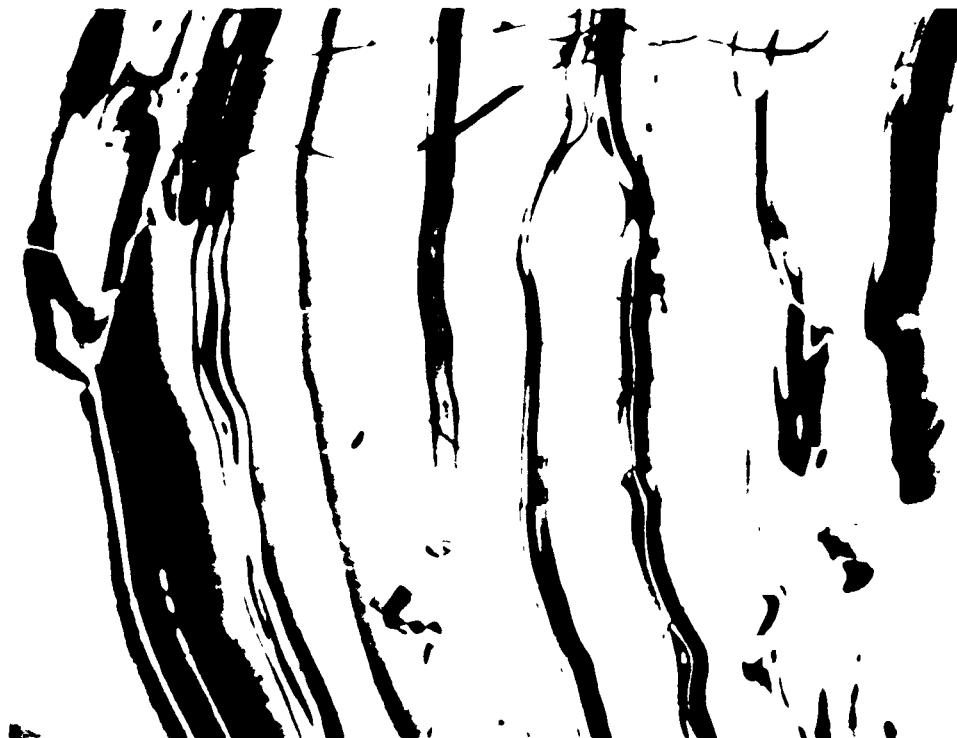
x 300

**Fig. 24** - Alliage U - C fondu "B.E." (environ 4,8 %C en poids) - Fracture transgranulaire après corrosion par la vapeur d'eau - Franges d'interférence courbes, orthogonales aux "figures de rivière" - En bas, à gauche, grain clivé, non corrodé .



x 150

**Fig. 25** - Alliage U - C fondu "B.E." (environ 4,8 %C en poids) - Fracture transgranulaire après corrosion par la vapeur d'eau - système de franges d'interférence matérialisant le front de propagation de la fissure de corrosion.



x 150

Fig. 26 - Alliage U - C fondu "B.E." (environ 4,8 %C en poids) - Fracture transgranulaire d'un grain basaltique orienté dans le sens de la longueur, de gauche à droite (détail) - Systèmes successifs de franges d'interférence matérialisant le front de propagation de la fissure de corrosion.

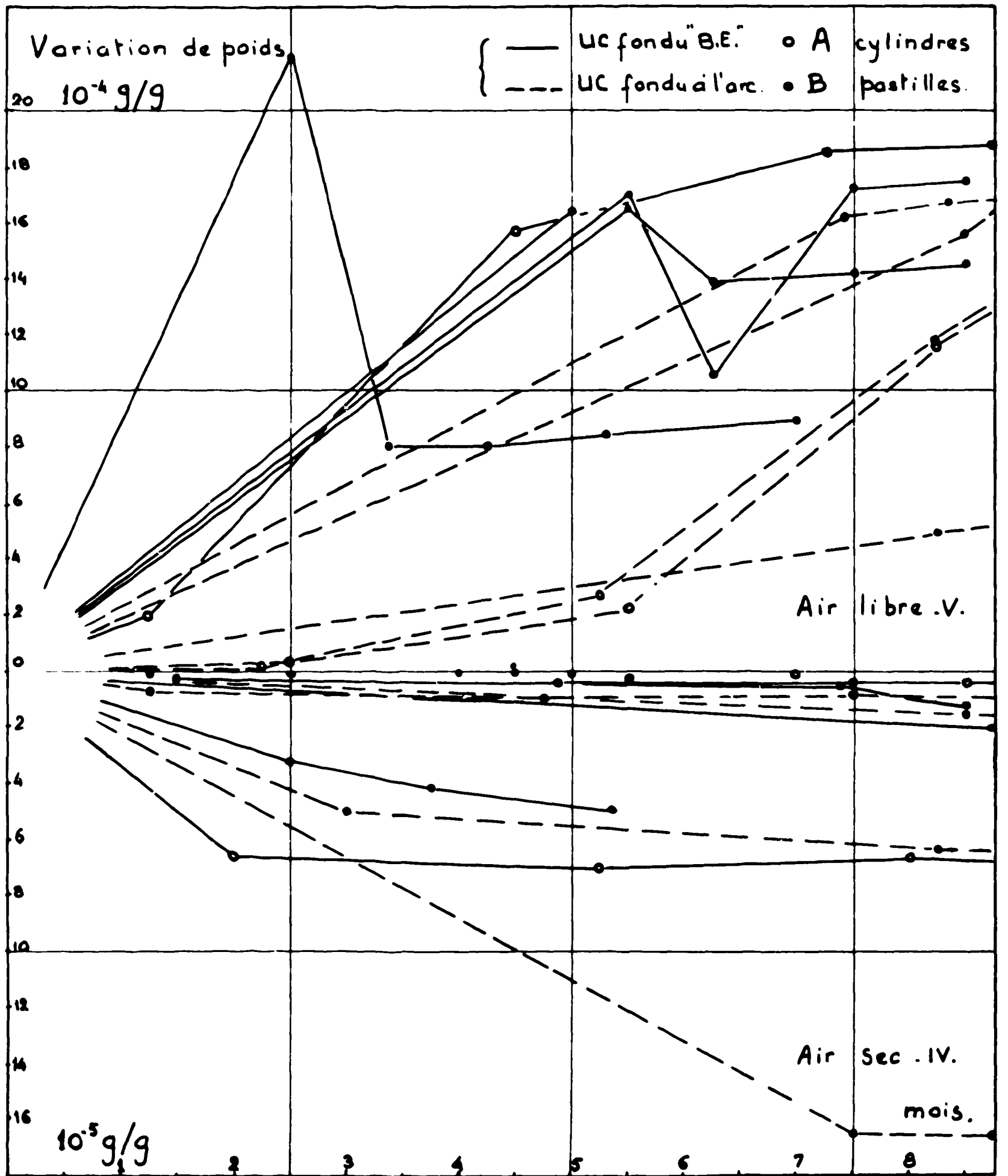


Figure 27. Courbes de variation de poids dans l'air libre et l'air sec en fonction du temps.

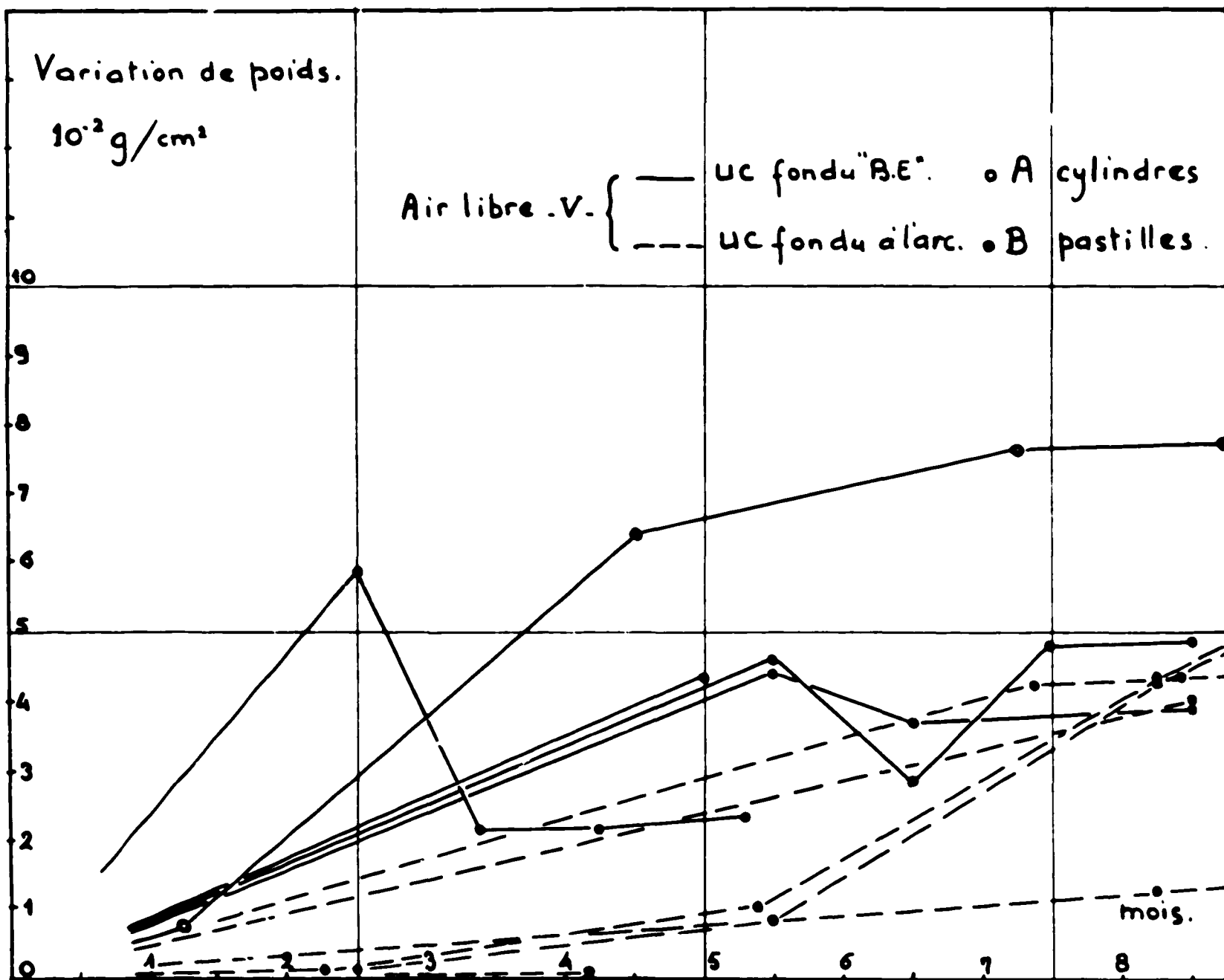


Figure 28 . Courbes de variation de poids dans l'air libre en fonction du temps .

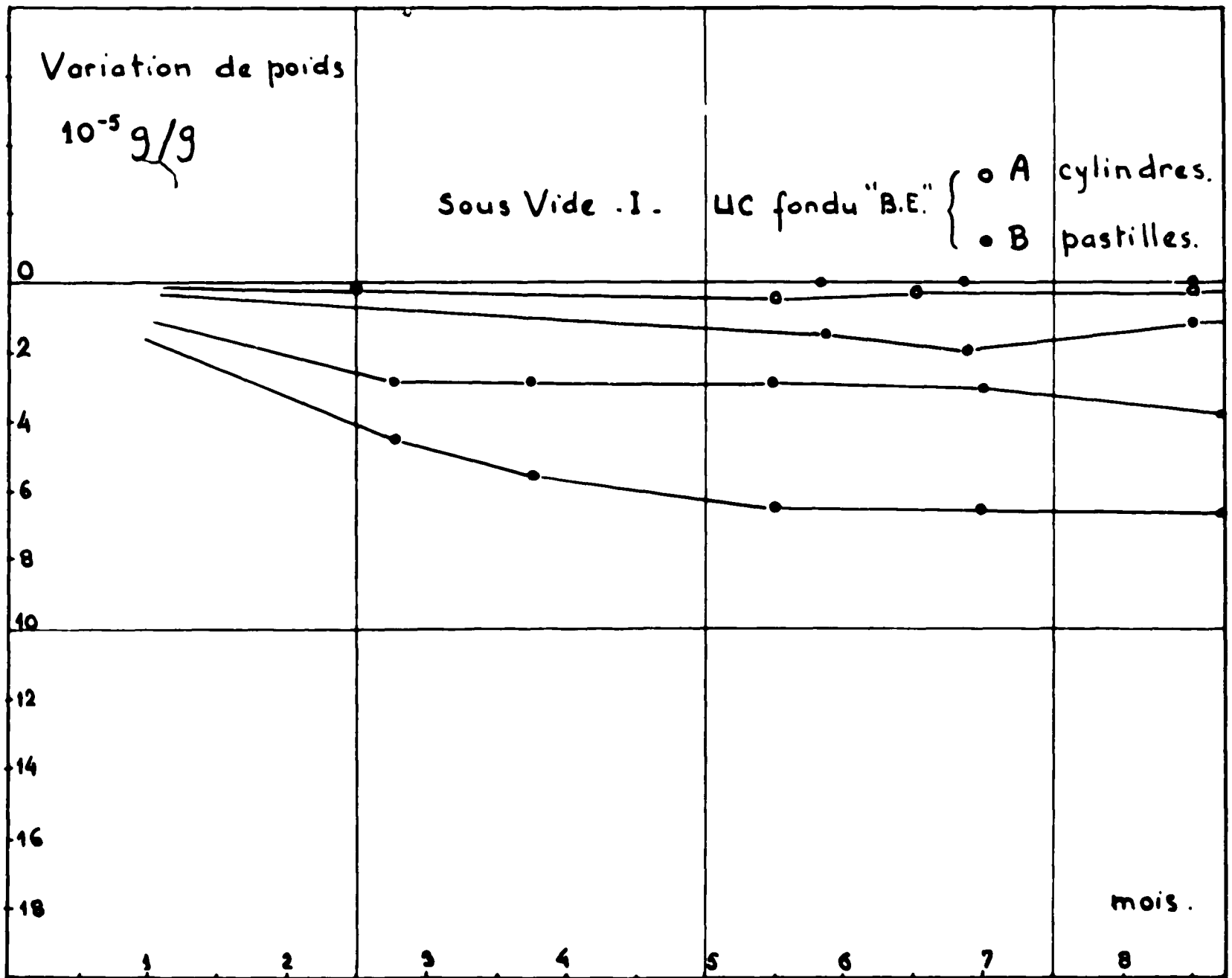


Figure 29 . Courbes de variation de poids sous Vide (type I) en fonction du temps .

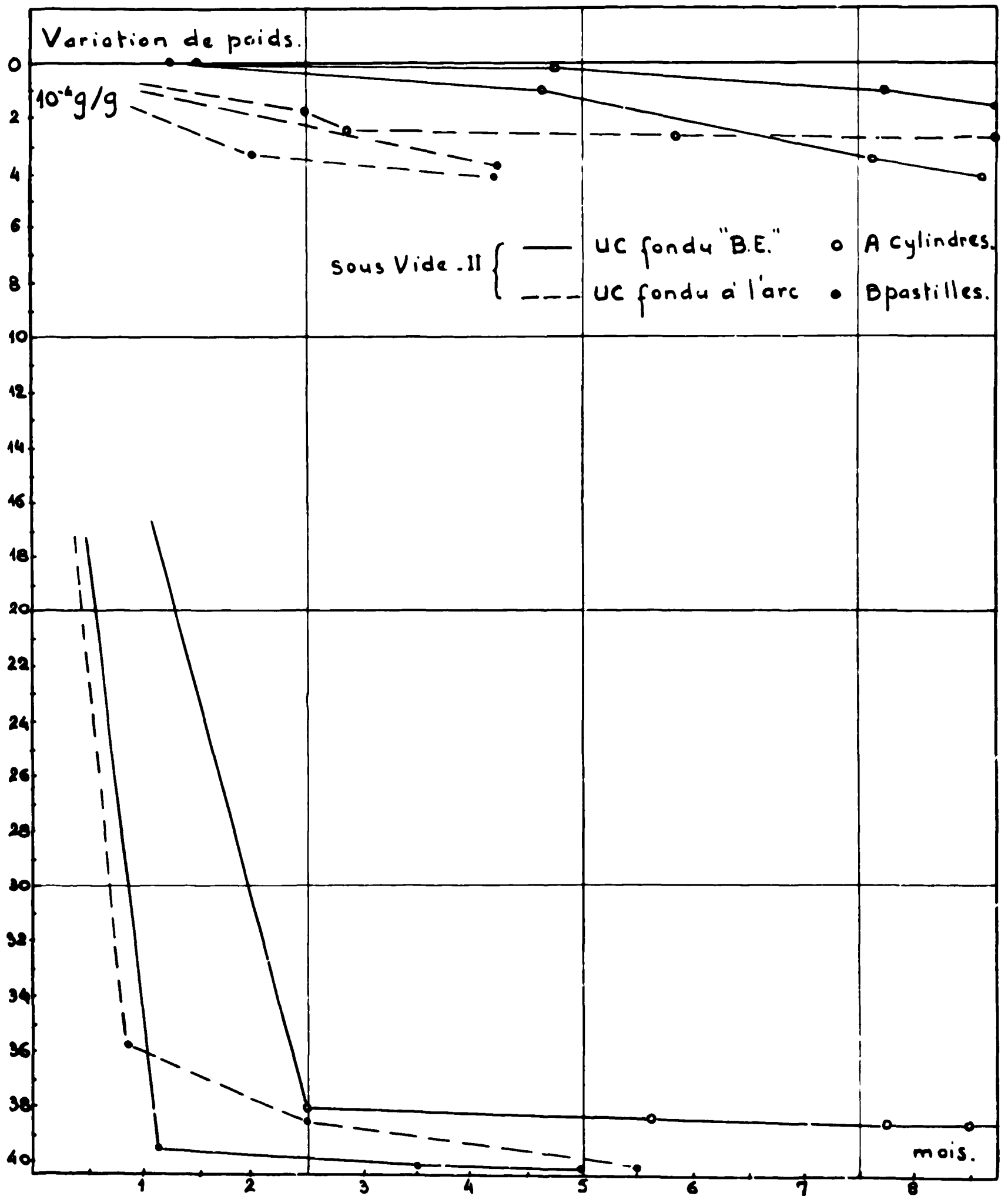


Figure 30 . Courbes de variation de poids sous vide (type II)  
 en fonction du temps.

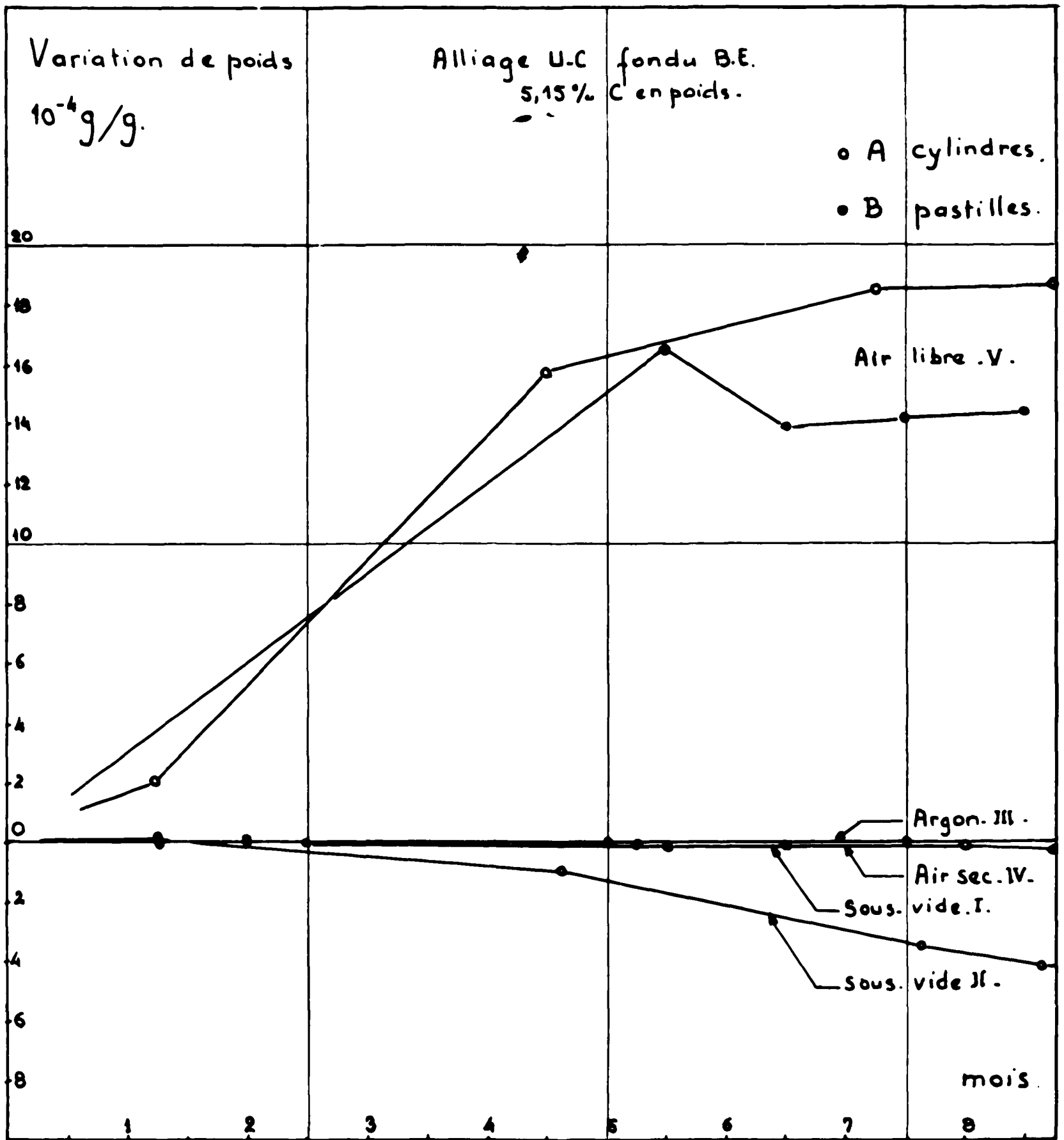


Figure 31. Courbes de variation de poids pour différentes atmosphères et pour un même lot d'échantillons en fonction du temps.

**FIN**