

BAUDIN G., CHAUVIN G., CORIOU H., HURE J.

Rapport C.E.A. n° 815

Dépôt électrolytique de nickel sur l'uranium.

Sommaire. - Les auteurs mettent en évidence une possibilité nouvelle de protection de l'uranium par des dépôts très adhérents de nickel réalisés par électrolyse en milieu aqueux.

La préparation de surface de l'uranium est basée sur la méthode du décapage chimique de Lietzke. Après des traitements thermiques à 600, 700 et 800 °C, sous vide, on constate dans tous les cas une bonne diffusion intermétallique U-Ni.

1958

5 pages

BAUDIN G., CHAUVIN G., CORIOU H., HURE J.

Report C.E.A. n° 815

Electrolytic nickel deposits upon uranium.

Summary. - The authors present a new possibility to protect uranium by very adherent nickel deposits got by aqueous medium electrolysis.

Surface treatment of uranium is based upon the chemical etching method from Lietzke. After thermal treatments at 600, 700 and 800 °C, under vacuum, a good intermetallic U-Ni diffusion is observed for each case.

1958

5 pages

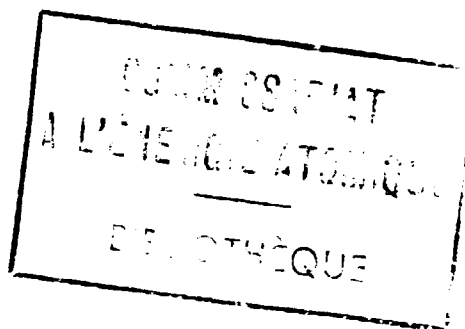
A

PRÉSIDENCE DU CONSEIL
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

DÉPOT ELECTROLYTIQUE DE NICKEL SUR L'URANIUM

par

MM. G. BAUDIN, G. CHAUVIN, H. CORIOU et J. HURE



Rapport CEA n° **815**

CENTRE D'ÉTUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY
SERVICE DE DOCUMENTATION
Boîte postale n° 2 - Gif-sur-Yvette (S.-et-O.)

COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE

DÉPOT ELECTROLYTIQUE DE NICKEL SUR L'URANIUM

par

MM. G. BAUDIN, G. CHAUVIN, H. CORIOU et J. HURE

Octobre 1957

Rapport C.E.A. N° 815

DEPOT ELECTROLYTIQUE DE NICKEL SUR L'URANIUM

INTRODUCTION.

Etant donné sa grande affinité pour l'oxygène, l'uranium s'oxyde rapidement à l'air. L'oxyde formé est très poreux et interdit toute utilisation à haute température. Il était donc particulièrement souhaitable d'assurer une protection par le dépôt très adhérent d'un métal (nickel par exemple) dont la cinétique de corrosion soit suffisamment faible à des températures élevées (500 °C environ) pour permettre des études de fluage, éviter des incidents dans les réacteurs, etc.

Or, si la littérature concernant les dépôts électrolytiques sur les métaux de base usuels est abondante, elle est quasi inexistante dès qu'il s'agit d'uranium. On attribue communément cette lacune à la difficulté d'obtenir une surface d'uranium dépourvue d'oxyde, celui-ci ne permettant aucune adhérence des dépôts.

Pour obvier à cet inconvénient, il semblait opportun d'utiliser un bain exempt d'oxygène, donc d'opérer avec des systèmes organiques ou des sels fondus.

Des essais effectués en milieu de bromure d'éthylpyridine par M.-H. LIETZKE [1] n'ont pas donné de résultats probants. Cet auteur a obtenu des couches d'aluminium de 5 microns et de zirconium de 0,1 micron à des températures de 130 °C et 170 °C respectivement. L'épaisseur des dépôts n'a pu être majorée même après des électrolyses répétées. Aucune indication n'est donnée sur l'adhérence.

En milieu de sels fondus, nous avons tenté un grand nombre d'essais de dépôt de molybdène. Les résultats ont montré l'impossibilité totale de cette opération : l'uranium cathodique passe en solution même pour des bains à très bas point de fusion (190 °C). Pour cette raison, nous nous sommes néanmoins orientés vers les dépôts de nickel en solution aqueuse afin de protéger l'uranium :

- 1° De la corrosion par voie sèche en cours d'utilisation à haute température (fluage par exemple) ;
- 2° De certains types de corrosion en milieu aqueux ;
- 3° De la corrosion par les sels fondus dans le but de déposer ensuite par électrolyse ignée un métal difficilement réductible en solution aqueuse (Zr, Mo, etc.).

NICKELAGE.

Nous avons adopté les conditions de nickelage suivantes :

Bain de WATTS

NiSO ₄ , 7 H ₂ O	= 330 g/l
NiCl ₂ , 6 H ₂ O	= 46 g/l
H ₃ BO ₃	= 37 g/l
pH	= 4 à 5
H ₂ O ₂ (30 vol.)	= 5 ml/l
Température	= 70 °C
Densité de courant cathodique	= 3 à 5 A/dm ²
Atmosphère	= quelques expériences avec barbotage d'argon
Anode	= nickel
Cathode	= tige cylindrique d'uranium (∅ = 8 mm) vissée sur une tige de molybdène reliée à un vibromixeur (50 pps).

TRAITEMENT DE SURFACE.

Les conditions de nickelage étant fixées, nous avons étudié l'adhérence des dépôts en fonction de trois types de traitements de surface :

- abrasion mécanique,
- polissage électrolytique,
- décapage chimique.

a) *Abrasion mécanique.*

Nous ne nous sommes pas très étendus sur cette technique qui doit être plus spécialement étudiée par les Etablissements BOZEL-MALETRA. Néanmoins, nous avons fait quelques essais de nickelage après des abrasions d'uranium sous eau en utilisant jusqu'à la granulométrie 600 des papiers émerisés. L'adhérence du nickel s'est révélée inexistante dans tous les cas.

b) *Polissage électrolytique.*

Etant donné l'éclat extrêmement vif de l'uranium après un polissage électrolytique, on pouvait penser que l'oxydation était très faible, et partant, espérer obtenir une bonne adhérence. Or le bain de polissage habituel :

H_3PO_4 (85 %) = 2 vol.

H_2SO_4 (conc.) = 4 vol.

H_2O = 4 vol.

température d'utilisation = 20 °C

conduit à un dépôt très écaillé. Ces écailles se détachent facilement au cours du séchage à l'air comprimé.

Il en est de même pour d'autres bains tels que celui de C.-W. KRZYSTYNIAK et D.-D. CROOKS [2] :

C_2H_5OH (95 %) = 8 vol.

$(CH_2OH)_2$ = 5 vol.

H_3PO_4 (85 %) = 3 vol.

température d'utilisation = 20 °C.

La substitution du diéthylène glycol à l'éthylène glycol accroît la résistance à l'oxydation mais n'améliore pas l'adhérence du dépôt de nickel.

c) *Décapage chimique.*

C'est avec ce traitement de surface déjà utilisé par LIETAZKE [1] pour ses dépôts (Al et Zr) en milieu organique que nous avons obtenu les meilleurs résultats. Il s'effectue en trois périodes (fig. 1, 2 et 3) :

1° Immersion dans une solution HNO_3 , 6N pendant quatre minutes (fig. 1).

2° Attaque chlorhydrique (HCl, 12N) jusqu'à noircissement total de l'uranium (fig. 2). L'attaque, extrêmement violente, conduit à une révélation de la structure ; mais celle-ci est dissimulée par une couche noire constituée vraisemblablement par un mélange de chlorures, oxychlorures, oxyde. On améliore cette attaque chlorhydrique en procédant par plusieurs immersions de courte durée suivies d'un rinçage à l'eau plutôt qu'une seule de longue durée favorable au développement de piqûres.

3° Seconde immersion dans l'acide nitrique 6N jusqu'à l'obtention d'une brillance maximum du métal. Cette période consiste à dissoudre la couche noire. La structure révélée à la période précédente apparaît (fig. 3) en donnant une brillance variant avec l'orientation des cristaux. Bien que visuellement l'appréciation du maximum de brillance semble aisée, une correspondance avec un phénomène physique serait particulièrement souhaitable. En effet, lorsque ce stade est dépassé, l'uranium se réoxyde et l'adhérence du dépôt ultérieur de nickel en est fortement altérée. Dans ce but nous avons commencé l'examen du potentiel de dissolution en milieu nitrique 6N et chlorhydrique 12N, une électrode à calomel saturé servant d'électrode de référence. Nous ne pouvons encore exprimer de résultats significatifs, néanmoins l'étude semble intéressante à poursuivre.

Sur la figure 3, quelques cavités apparaissent à la surface de l'uranium. On ne doit pas les attribuer, nous semble-t-il, à des piqûres résultant du décapage, mais à des soufflures du métal brut de fusion.

ADHÉRENCE DES DÉPÔTS AVANT DIFFUSION

Après ce décapage chimique, le dépôt de nickel présente une excellente adhérence à l'uranium. On peut le limer sans pour autant le décoller ou l'écailler. Son épaisseur est assez régulière et sa pénétration satisfaisante (fig. 4). L'interface U-Ni (fig. 5) est caractérisé par une ligne noire qui peut représenter une couche d'oxyde (et/ou d'hydrure) dont l'épaisseur ne serait pas supérieure à 0,1-0,2 micron.

La figure 6 montre, pour des conditions identiques de nickelage, l'influence du traitement de surface initial. La partie gauche de l'éprouvette a subi un polissage électrolytique : l'adhérence du dépôt est quasi nulle. La partie droite a été traitée chimiquement : l'adhérence est excellente.

TRAITEMENT DE DIFFUSION

Etant donné l'impossibilité d'obtenir une bonne adhérence des dépôts en présence d'une surface d'uranium même très faiblement oxydée, il semble que le meilleur test de cette adhérence soit un traitement de diffusion intermétallique à une température convenablement choisie. En effet, si la couche d'oxyde à l'interface U-Ni est suffisamment mince ou inexistante, le nickel peut diffuser dans l'uranium. Dans le cas contraire, il y a décollement de la couche de nickel.

Tous les traitements de diffusion ont été effectués en 2 périodes :

- Pré-diffusion ou dégazage prolongé à basse température.
- Diffusion intermétallique proprement dite à différentes températures 800, 700 et 600 °C, sous vide (10^{-6} mm Hg).

a) Intérêt de la pré-diffusion.

Il nous a semblé opportun de réaliser ce dégazage à 200 °C pendant quatre heures sous vide (10^{-6} mm Hg).

Dans le cas en effet où, au cours du décapage chimique ou du nickelage, il y aurait une formation d'hydrure à la surface de l'uranium, cet hydrure se situerait ensuite à l'interface U-Ni. Dans cette éventualité, il convient donc de le décomposer et d'évacuer l'hydrogène formé par diffusion à travers la couche de nickel. La tension de décomposition de UH_3 est de 10^{-5} mm à 20 °C et de 1 mm environ à 250 °C (3). Si ce dégazage n'était pas effectué, on pourrait risquer, au cours de la diffusion proprement dite, une décomposition avec évolution de H_2 et, en conséquence, le décollement de la couche de nickel.

b) Diffusion à 800 °C.

Dans les conditions d'attaque chimique, de nickelage et de pré-diffusion décrites ci-dessus, nous avons obtenu une bonne pénétration intermétallique des deux métaux après une diffusion de 1 h 30 à cette température de 800 °C (fig. 7).

Ce résultat justifierait, en première approximation, l'intérêt du décapage chimique de surface : l'adhérence obtenue à froid permet la diffusion à chaud.

Une objection peut être faite cependant : la température de 800 °C est certainement trop élevée. D'après le diagramme U-Ni (fig. 8), on se trouve en phase γ et la pénétration du nickel dans l'uranium se poursuivant, on se déplace rapidement vers un domaine à deux phases : γ + liquide. Le point eutectique (33 % at. Ni) se trouve en effet à 740 °C et donne au refroidissement deux composés définis : U_6Ni et U_7Ni_9 . Il en résulte vraisemblablement une fragilité accrue de la zone de diffusion.

Ce traitement était toutefois intéressant. En effet, des dépôts électrolytiques (Ni, Cu, Cd, etc...) réalisés antérieurement par un organisme extérieur au C.E.A. et paraissant très adhérents à froid sur l'uranium, avaient montré un décollement total après un traitement de diffusion de 15 heures à 900 °C, donc à une température encore plus prohibitive. Ces traitements à 900 °C avaient été effectués par M. ADDA (Section de Métallurgie chimique de M. CABANE).

Il est à noter que, dans le présent rapport, toutes les micrographies relatives à l'uranium après nickelage montrent des surfaces brutes de polissage mécanique à la poudre de diamant (grains de 1 à 3 μ). Dans aucun cas, il n'a été procédé à une attaque chimique ou électrolytique de révélation structurale.

c) *Diffusion à 700 °C.*

Pour éviter l'intervention de la phase liquide, nous avons effectué les traitements pendant 8 heures à 700 °C, donc en phase β et au dessous du point de fusion de l'eutectique. Dans ces conditions, l'interpénétration est très satisfaisante. Un examen micrographique à fort grossissement ($G = 1\ 000$) met en évidence 4 zones : (fig. 9 et 10)

- l'uranium ;
- une couche de diffusion du nickel dans l'uranium ;
- une couche de diffusion de l'uranium dans le nickel ;
- le nickel.

La deuxième zone est nettement plus importante que la troisième, en d'autres termes, le coefficient de pénétration du nickel dans l'uranium serait très supérieur à celui de l'uranium dans le nickel.

Il est intéressant de remarquer que des micrographies en couleurs représentent beaucoup mieux l'état structural après diffusion. En effet, après quelques jours d'exposition à l'air, il se produit une oxydation sélective des quatre zones, mettant beaucoup mieux en évidence les différentes interpénétrations (comparer les fig. 9 et 10).

Cependant, bien que la diffusion soit excellente, le traitement à 700 °C conduit à une déformation importante des échantillons (fig. 11). On doit donc choisir, en fonction de la forme de l'éprouvette, une température de diffusion suffisamment basse pour ne pas trop solliciter l'instabilité dimensionnelle de l'uranium.

d) *Diffusion à 600 °C.*

Le traitement à cette température n'entraîne pas de changement de phase et la déformation des éprouvettes est beaucoup moins à craindre.

Bien que cette température de 600 °C soit faible, on obtient encore une diffusion suffisante même après une période très courte de l'ordre de 35 minutes (fig. 12, 13 et 14). Sur la micrographie de la fig. 13, on retrouve également les quatre zones observées plus haut.

On remarque ici l'avantage tout particulier de la micrographie en couleurs après une oxydation atmosphérique.

En effet, sur la figure 12 (micrographie en noir et blanc), où l'on note une pénétration électrolytique satisfaisante du dépôt de nickel à l'endroit des deux cavités, on n'observe que trois zones : le nickel, le front de diffusion et l'uranium.

Or, après une oxydation de quelques jours à l'air (fig. 13), on distingue nettement, par sa coloration, une quatrième zone représentant la diffusion (ou pénétration) de l'uranium dans le nickel.

Cette zone est très étroite, la température et le temps de diffusion ayant été peu importants (600 °C - 35 minutes). Elle est beaucoup mieux mise en évidence après une diffusion de 8 heures à 700 °C (fig. 10).

INTÉRÊT D'UNE COUCHE MINCE DE NICKEL

Il semble à priori que la couche de nickel à déposer doive être peu épaisse (20 microns environ) pour :

1° Permettre la diffusion de l'hydrogène produit par la décomposition de l'hydrure éventuel. Or la porosité est une fonction inverse de l'épaisseur et devient pratiquement nulle pour des épaisseurs supérieures à 45 microns [4]. Toutefois, si une couche mince permet la diffusion de l'hydrogène vers l'extérieur, elle autorise également celle de l'oxygène dans le sens inverse. Il en résulte une oxydation à l'interface U-Ni d'où l'impossibilité d'obtenir ensuite une diffusion intermétallique. D'après nos observations, *il conviendrait d'effectuer le dégazage et la diffusion immédiatement après l'électrolyse.*

On peut alors, si on désire une faible porosité, donc une couche épaisse de nickel, effectuer d'abord la diffusion sur une couche mince, réactiver la surface et procéder à un second dépôt.

2° Avoir une certaine élasticité du dépôt, étant donné la différence des coefficients de dilatation du nickel (13.10^{-6}) et de l'uranium ($U_{\alpha} = 22.10^{-6}$). Une couche épaisse se décollerait lors de la montée en température.

NOTE

Nous venons d'avoir connaissance d'un rapport récemment déclassé de A.-S. COVERT et M. KOLODNEY [5] étudiant la protection de l'uranium par différents dépôts électrolytiques (Ni, Ag, Cu, Sn) réalisés en milieu aqueux. La technique utilisée est assez voisine du présent compte rendu ; toutefois, les trois périodes du traitement de surface correspondent à des décapages et révélation structurale « électrolytiques » et non pas chimiques.

Aucune indication par micrographie ou essais mécaniques n'est donnée sur l'adhérence. Cependant, des tests de corrosion dans l'air à 1 % d'humidité pendant 240 heures à 100 °C montrent l'inaltérabilité de l'uranium nickelé (e = 10 microns environ) après une diffusion de 30 minutes à 600 °C.

CONCLUSIONS

Nous pensons avoir mis en évidence une possibilité nouvelle d'obtenir un dépôt de nickel suffisamment adhérent à l'uranium pour permettre une bonne diffusion intermétallique.

De cette étude, on peut dégager les caractéristiques suivantes :

1° La méthode de préparation de surface par décapage chimique, qui n'avait pas paru donner de satisfaction à M.-H. LIETAZKE [1] pour des dépôts en milieu organique, conviendrait en première approximation pour le nickelage en milieu aqueux.

2° A priori, il semblerait intéressant d'utiliser, à l'échelle industrielle pour des pièces volumineuses par exemple, un décapage chimique plus facile à pratiquer qu'un traitement anodique.

3° La bonne pénétration intermétallique obtenue aux différentes températures (800 - 700 et 600 °C) traduit :

— la bonne adhérence des dépôts réalisés en solution aqueuse ;

— la possibilité d'utiliser, à des températures élevées, l'uranium ainsi revêtu.

4° L'oxydation à l'air d'une surface comprenant l'interface métal déposé-uranium n'est pas sans un certain attrait. Les différentes cinétiques d'oxydation de chacune des zones après diffusion se manifestent par différentes colorations de ces zones. La micrographie en couleurs rend alors beaucoup mieux compte de l'étendue de la diffusion de part et d'autre de l'interface initial U-Ni.

ADDITIF

Les dépôts de nickel réalisés en bains de WATTS ($H_3BO_3 = 37$ g/l) contiennent des quantités prohibitives de bore : 300 à 500 ppm. Or, pour la protection de l'uranium dans les réacteurs, il importe d'employer des revêtements exempts de poisons nucléaires. Le bain de nickelage suivant (4) répond à cet impératif en donnant des dépôts satisfaisants, tant par leur adhérence après électrolyse que par la qualité des zones de diffusion U-Ni ultérieures.

$Ni SO_4 \cdot 7 aq = 70,4$ g/l. (0,5 N).

$NH_4 Cl = 5,4$ g/l. (0,1 N).

(Domaine étudié : température de 25 à 40°C; pH de 3,5 à 6,0; densité de courant de 1 à 3 A/dm²).

Cet additif a été inséré au moment de l'impression du présent rapport. Il est extrait de travaux complémentaires sur le nickelage de l'uranium (Rapport MCA n° 579, juillet 1958) communiqués au « Colloque sur la diffusion à l'état solide » tenu au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay du 3 au 5 juillet 1958.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M.-H. LIETAZKE. — Electrodeposition of Aluminium and Zirconium on Uranium. Rapport ORNL N° 833 (1950).
- [2] C.-W. KRZYSTYNIAK et D.-D. CROOKS. — Pretreatment of Uranium for the application of ceramic coatings. Rapport KAPL, N° 1 340 (1955).
- [3] A.-S. NEWTON. — The use of Uranium and Uranium compounds in purifying gases. Rapport AECD, N° 2 135 (1948).
- [4] SALAUZE. — Traité de galvanoplastie. Dunod - Paris (1955).
- [5] A.-S. COVERT et M.-H. KOLODNEY. — Protection of uranium against atmospheric oxidation. Rapport LA, N° 313 (1945).



FIG. 1

Attaque HNO_3 - 6 N

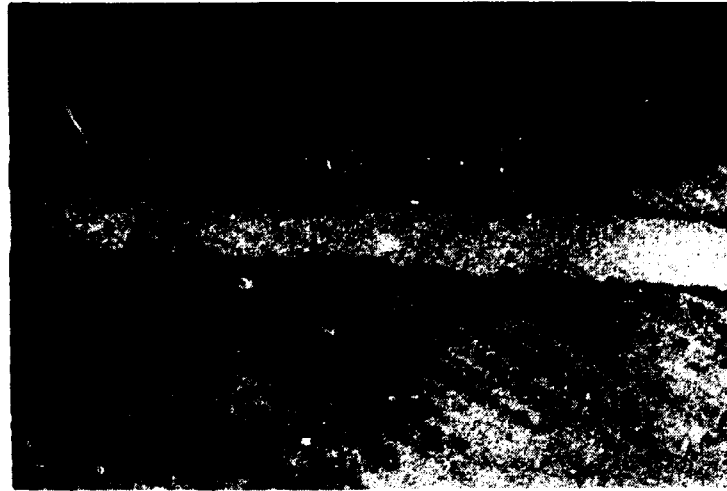
FIG. 2

Attaque HCl - 12 N

FIG. 3

Attaque finale HNO_3 - 6 N

Aspect de l'uranium aux différents stades du décapage chimique

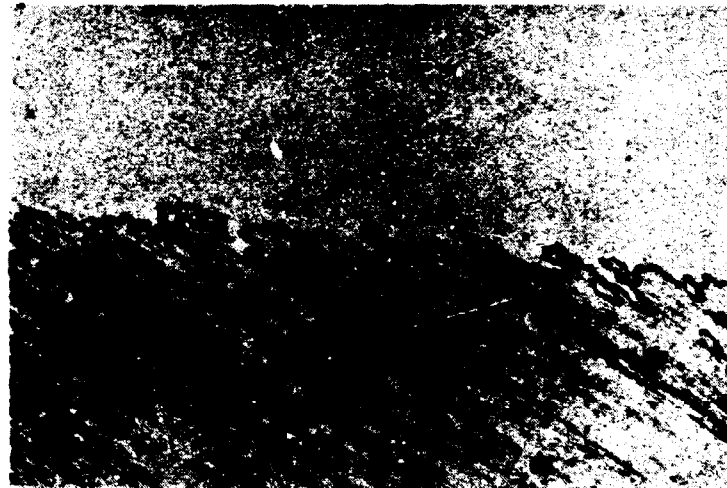


- ← Enrobage (Cu)
- ← Ni (e = 24 μ)
- ← Uranium

× 330

FIG. 4

Coupe micrographique d'un dépôt de nickel sur l'uranium

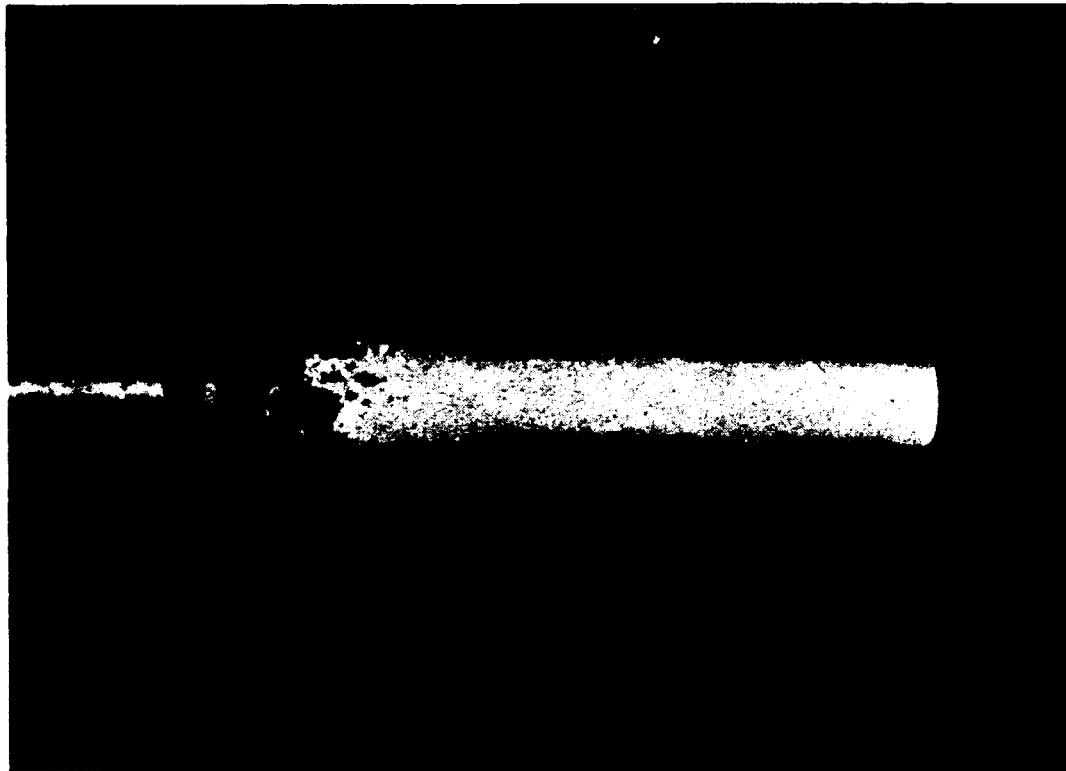


- ← Nickel
- ← Interface
- ← Uranium

× 1000

FIG. 5

Structure, à fort grossissement, de l'interface d'un dépôt



← après polissage électrolytique après décapage chimique →

FIG. 6

**Tige d'uranium nickelée
Influence du traitement de surface**



← Enrobage

← Zone de diffusion ($e = 200 \mu$)

← Uranium

× 330

FIG. 7

**Pénétration intermétallique U-Ni
après un traitement de 1,5 heure à 800 °C**

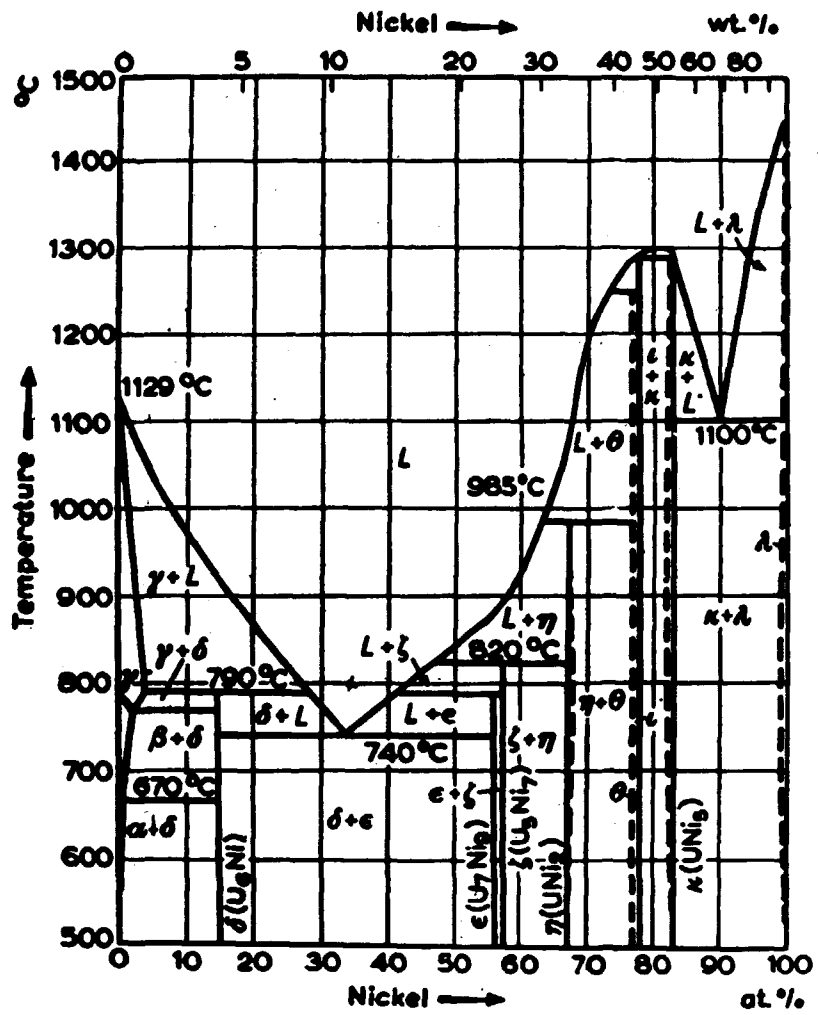


FIG. 8
 Diagramme Uranium-Nickel Ni ($e = 20 \mu$)

Ni (e = 20 μ) →

Uranium →

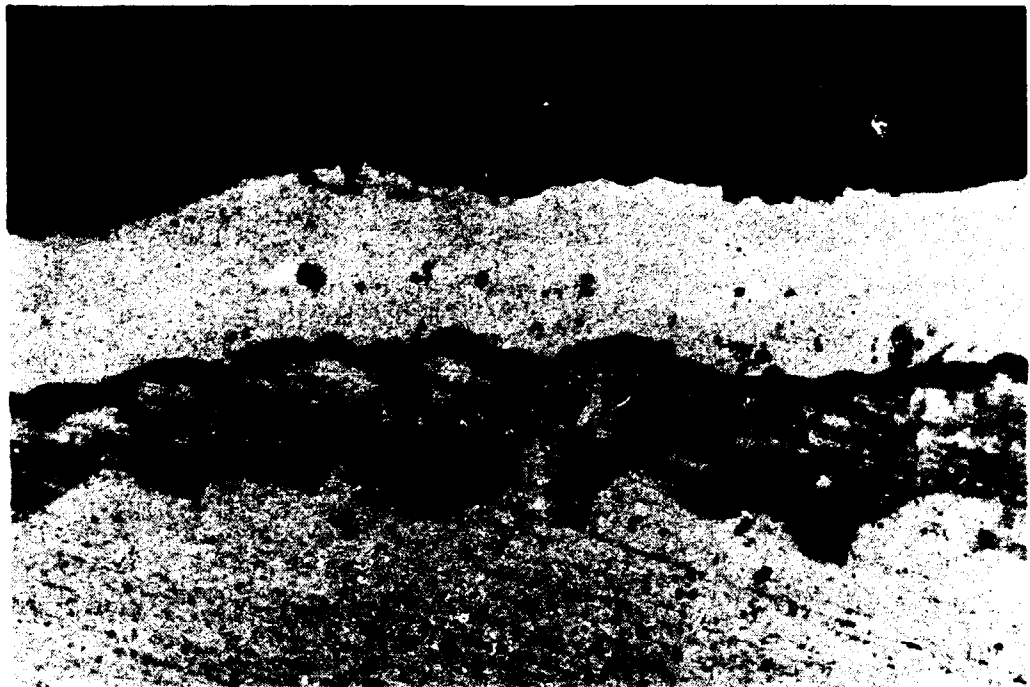


FIG. 9

× 1000

Pénétration intermétallique U-Ni après un traitement de 8 heures à 700 °C

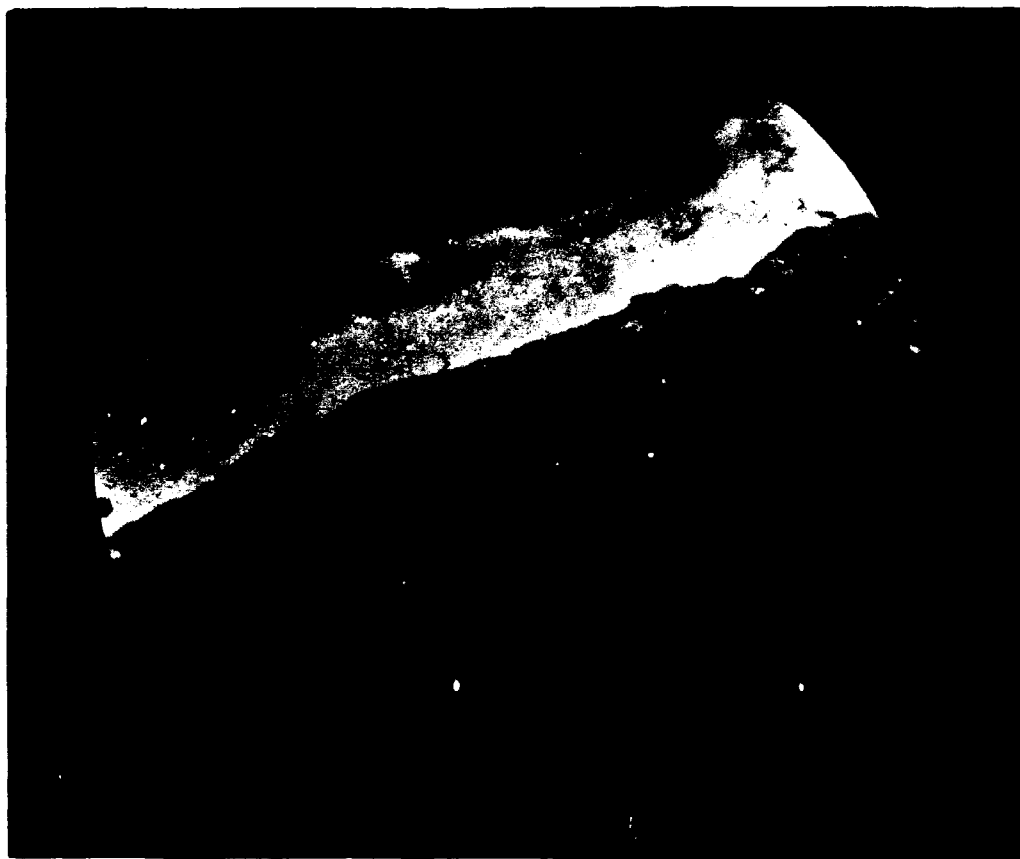


Fig. 10. — Structure analogue à celle de la fig. 9, après une oxydation atmosphérique de 8 jours à 20°C.



FIG. 11

**Déformation comparative d'une tige d'uranium (\varnothing 3 mm)
après un traitement de 4 heures à 700 °C
Tige supérieure : après nickelage et diffusion
Tige inférieure : avant tout traitement**

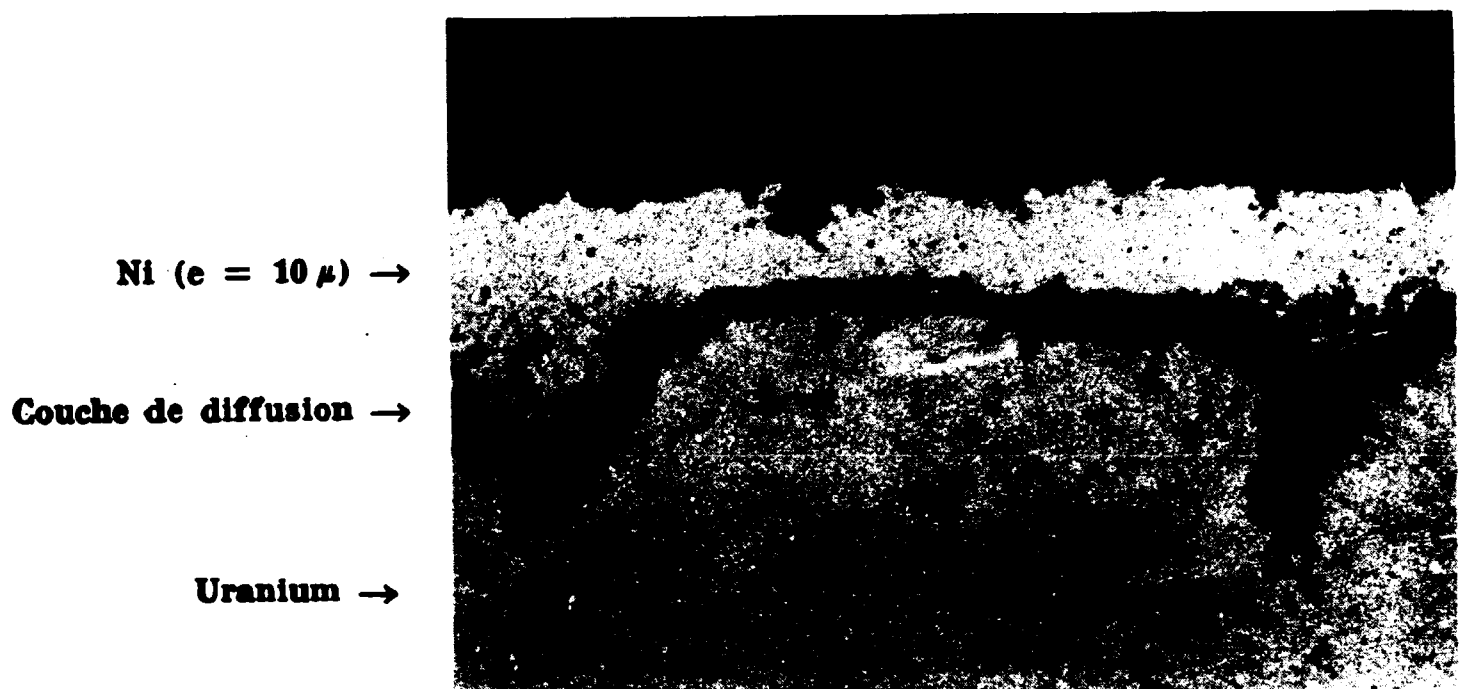


FIG. 12

× 1000

Pénétration intermétallique U-Ni après un traitement de 35 minutes à 600 °C
(à comparer avec les Fig. 13 et 14)



Fig. 13. — Grossissement 2500. Structure analogue à celle de la fig. 12, après une oxydation atmosphérique de 8 jours à 20°C.

- uranium à la partie inférieure.
- cuivre d'enrobage à la partie supérieure.



Fig. 14. — Grossissement 500. Identique à la fig. 13, mais à plus faible grossissement. Noter la régularité du dépôt de nickel et la couleur pourpre caractérisant le front de diffusion.

FIN