

CEA - R - 3881

6.1

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

CONTRIBUTION
A L'ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE
URANIUM - CARBONE - BERYLLIUM

par

Henri VAUGOYEAU

SOUS-DIRECTION DE LA METALLURGIE

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble

Rapport CEA - R - 3881

1969

Ba

SERVICE CENTRAL DE DOCUMENTATION DU C.E.A

C.E.N - SACLAY B.P. n°2, 91 - GIF-sur-YVETTE - France

CEA-R-3881 - VAUGOYEAU Henri

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE
URANIUM-CARBONE-BERYLLIUM

Sommaire. - Les auteurs ont déterminé la coupe isotherme du système U-C-Be à 1000 °C et démontré le caractère quasi binaire des coupes UC- UBe_{13} , UC- UB_2C et Be_2C-UBe_{13} . Ils ont, d'autre part, mis en évidence une très faible solubilité du béryllium dans le monocarbure d'uranium, qui a permis d'étudier par trempe l'extension limite de la solution solide $UC_{1+x}Be_y$ jusqu'à 1900 °C.

1969

23 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

CEA-R-3881 - VAUGOYEAU Henri

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE URANIUM-
CARBON-BERYLLIUM TERNARY SYSTEM

Summary. - The isothermal section at 1000 °C of the uranium-carbon-beryllium system has been determined, and the quasi linear character of the sections UC- UBe_{13} , UC- Be_2C and Be_2C-UBe_{13} has been shown. The very low solubility of beryllium in uranium monocarbide has also been evidenced ; quenching experiments have thus allowed the study of the limits of the solid solution $UC_{1+x}Be_y$ up to 1900 °C.

1969

23 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

- Rapport CEA-R-3881 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble
Sous-Direction de la Métallurgie
Département de Métallurgie de Grenoble
Service de Physico-Chimie des Combustibles

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE
URANIUM-CARBONE-BERYLLIUM

par

Henri VAUGOYEAU
SPCC/5/69

- Novembre 1969 -

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE URANIUM - CARBONE - BERYLLIUM

Dans le cadre des essais visant à l'amélioration de la tenue des alliages uranium-carbone par addition d'un troisième élément, l'étude du système uranium-carbone-béryllium nous a paru particulièrement intéressante en raison des excellentes qualités neutroniques du béryllium. Nous avons donc décidé de compléter les connaissances, assez fragmentaires, [1] [2], concernant ce diagramme ternaire par une étude comportant, outre l'établissement de la coupe isotherme à basse température, l'étude des particularités de ce système et du domaine monophasé du monocarbure d'uranium. Dans ce but, nous avons fait appel, contrairement à beaucoup d'auteurs [1], à une technique de préparation des échantillons par fusion. L'emploi de cette méthode permet en effet l'utilisation de moyens d'investigation tels que la métallographie, la microsonde électronique, complétés évidemment par la radiocristallographie et l'analyse chimique.

Nous exposerons en premier lieu, les méthodes et résultats expérimentaux, puis, dans notre conclusion, nous évoquerons les utilisations possibles des alliages uranium-carbone-béryllium.

Par la clarté de l'exposé, nous traiterons successivement, après un bref rappel des données concernant les diagrammes binaires, l'étude du diagramme ternaire proprement dit et l'étude de l'extension, en fonction de la température, du domaine monophasé du monocarbure d'uranium.

CHAPITRE I

ETUDE D'ENSEMBLE DU DIAGRAMME TERNAIRE

A - RAPPEL SUR LES DIAGRAMMES BINAIRES

Les trois diagrammes d'équilibre uranium-carbone, uranium-béryllium et béryllium-carbone, sont maintenant bien connus, aussi nous bornerons-nous à indiquer rapidement leurs principales caractéristiques.

1. Le diagramme uranium-carbone [3] met en évidence l'existence de trois composés :

- le monocarbure UC à fusion congruente et composition variable,
- le sesquicarbure U_2C_3 , se décomposant par réaction péritectoïde à 1730°C.
- le dicarbure UC_2 quadratique, se décomposant à 1500° par réaction eutectoïde en sesquicarbure et carbone et donnant à 1765°C par réaction péritectoïde ce même métal-
loïde et une phase UC_{2-x} cubique. On admet, en outre, que cette dernière phase forme à haute température une solution solide unique avec le monocarbure.

2. Le diagramme uranium-béryllium [4] montre l'existence d'un seul composé, à fusion congruente : UBe_{13} et d'une petite zone de démixion liquide entre ce composé et le béryllium.

3. Le système béryllium-carbone [5] ne possède, lui aussi, qu'un composé défini Be_2C .

B - ETUDE DU DIAGRAMME D'EQUILIBRE TERNAIRE URANIUM-CARBONE-BERYLLIUM

Nous avons en premier lieu établi l'allure de la coupe isotherme à 1000°C puis cherché à déterminer les particularités du système : coupes pseudo-binaires, formes eutectiques.

I - Techniques expérimentales

Ainsi que nous l'avons exposé précédemment, tous nos échantillons ont été préparés par fusion. Après traitement thermique les phases étaient identifiées par examens métallographiques et radiocristallographiques. L'analyse chimique nous donnait ensuite la composition exacte de l'alliage étudié. Nous insisterons plus particulièrement sur la technique de fusion

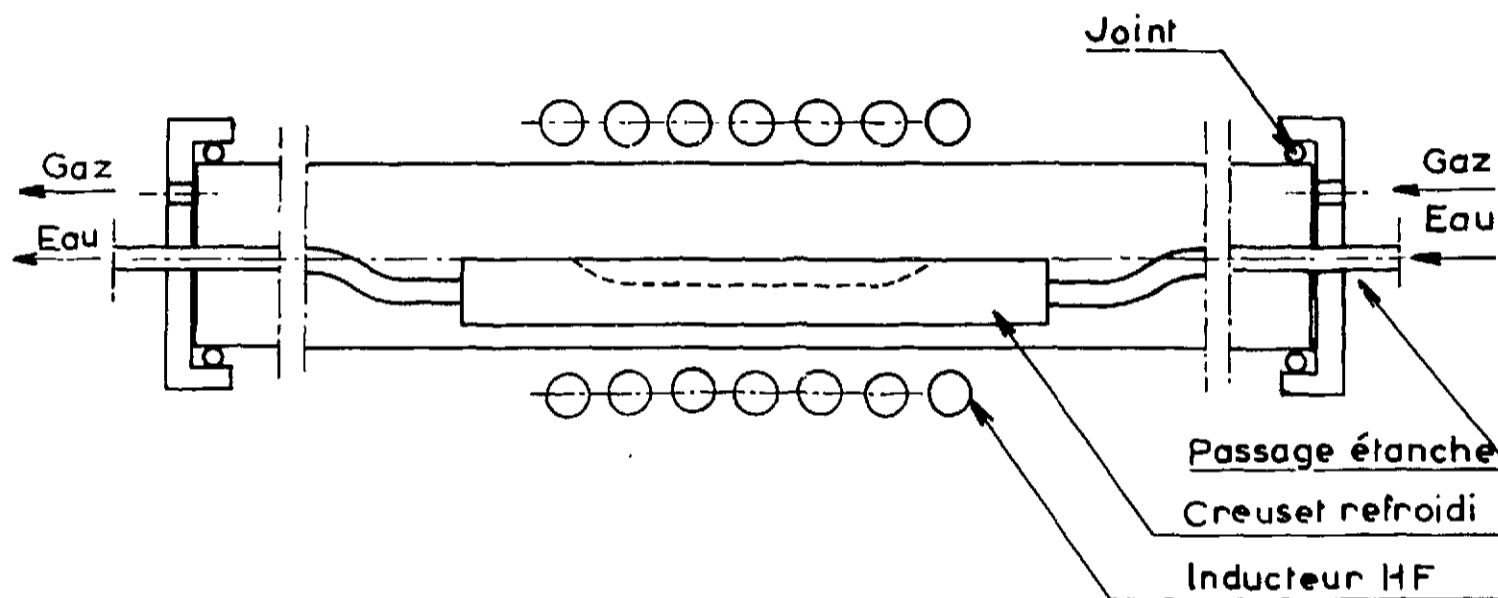
qui, seule, a présenté quelques difficultés par suite de la volatilisation intense de béryllium.

Nous avons employé deux techniques de fusion : fusion à l'arc et fusion par induction à haute fréquence.

1. La fusion à l'arc a été, en fait, utilisée uniquement pour la préparation d'alliages mères uranium-béryllium par suite de son manque de souplesse. Le four utilisé était un four classique HERAEUS de 20 kVA à électrode de graphite et creuset en cuivre refroidi, travaillant sous pression réduite d'argon pur.

2. En ce qui concerne la fusion à haute fréquence, nous avons évité la fusion en creuset réfractaire, en raison du risque de contamination, et retenu une technique de fusion en creuset de cuivre refroidi à l'eau déjà utilisée avec succès en fusion de zone et adaptée à nos besoins ; c'est cette méthode que nous allons décrire plus en détail.

Le dispositif de fusion, représenté sur la figure 1, était alimenté par un générateur



- Figure 1 -

Dispositif de fusion haute fréquence

électronique fournissant une puissance utile de 17 kW à une fréquence de 400 KHz. Des montages annexes permettaient de faire le vide dans l'appareil et d'y faire circuler un courant gazeux, en l'occurrence de l'argon pur sous la pression atmosphérique.

Les alliages étaient élaborés par fusion de mélanges convenables de UBe_{13} grossièrement concassé et d'alliages uranium-carbone de teneur en carbone appropriée, broyés sous argon le plus finement possible. Trois fusions étaient en général nécessaires pour parfaire l'homogénéité du produit.

Pour certains échantillons riches en carbone, UBe_{13} était remplacé par des alliages $Be_2C - UBe_{13}$ à forte teneur en Be_2C obtenu par fusion à haute fréquence de mélanges $UBe_{13} -$ graphite en poudre.

Afin de compenser l'évaporation intense du béryllium au cours de la fusion, nous ajoutons à chaque alliage 400 milligrammes de béryllium en paillettes. Les lingots obtenus pesaient environ 30 g. Après élaboration les alliages étaient traités à 1000 °C dans un four sous vide à résistor de Kanthal, puis tronçonnés et polis mécaniquement avant d'être soumis aux examens métallographiques et radiocristallographiques, puis analysés chimiquement.

II - Résultats expérimentaux

1. Coupe isotherme à 1000°C

Des essais systématiques portant sur des échantillons de conditions très variées nous ont montré rapidement l'absence de tout composé défini ternaire dans le système uranium-carbone-béryllium. Les micrographies A à C de la figure 2 représentent quelques-uns des aspects les plus caractéristiques rencontrés dans les échantillons. Il faut noter l'absence du composé U_2C_3 dans les alliages traités à 1000°C, absence due sans doute à sa faible vitesse de formation à cette température. Toutefois, le sesquicarbure d'uranium se formant sans difficultés à une température légèrement plus élevée (1400°C) (fig. 2D) nous avons admis que, conformément au diagramme U-C [3] c'est U_2C_3 et non le dicarbure qui existe à [3] 1000°C.

Ces considérations nous conduisent à proposer, pour la coupe isotherme à 1000°C, le diagramme représenté sur la figure 3. Cette dernière montre l'existence, à 1000°C, de cinq domaines triphasés : U-UC- UBe_{13} , UBe_{13} - Be_2C -UC, UC- U_2C_3 - Be_2C , U_2C_3 - Be_2C -C, UBe_{13} - Be_2C -Be.

2. Propriétés particulières du diagramme uranium-carbone-béryllium

a) Coupes pseudo-binaires

Nous avons cherché à déterminer si les coupes UC- UBe_{13} , UC- Be_2C et Be_2C - UBe_{13} pouvaient être considérées comme pseudo-binaires. Nous avons pour cela élaboré, pour chacune de ces coupes, plusieurs alliages dont la composition, contrôlée par analyse chimique, était représentée par un point situé exactement sur la coupe considérée. Nous procédions ensuite à l'identification des phases présentées dans l'alliage après traitement thermique à diverses températures (1000°C-1400°C-1600°C-1800°C). Dans tous les cas nous n'avons jamais trouvé que deux phases : les deux composés binaires constituant les limites de la coupe considérée. D'autre part, le point de fusion commençante de tous les alliages situés sur une même coupe était constant.

Ces résultats nous permettent d'affirmer que les trois coupes UC- Be_2C , UC- UBe_{13} , Be_2C - UBe_{13} , peuvent être, en première approximation, considérées comme pseudo-binaires.

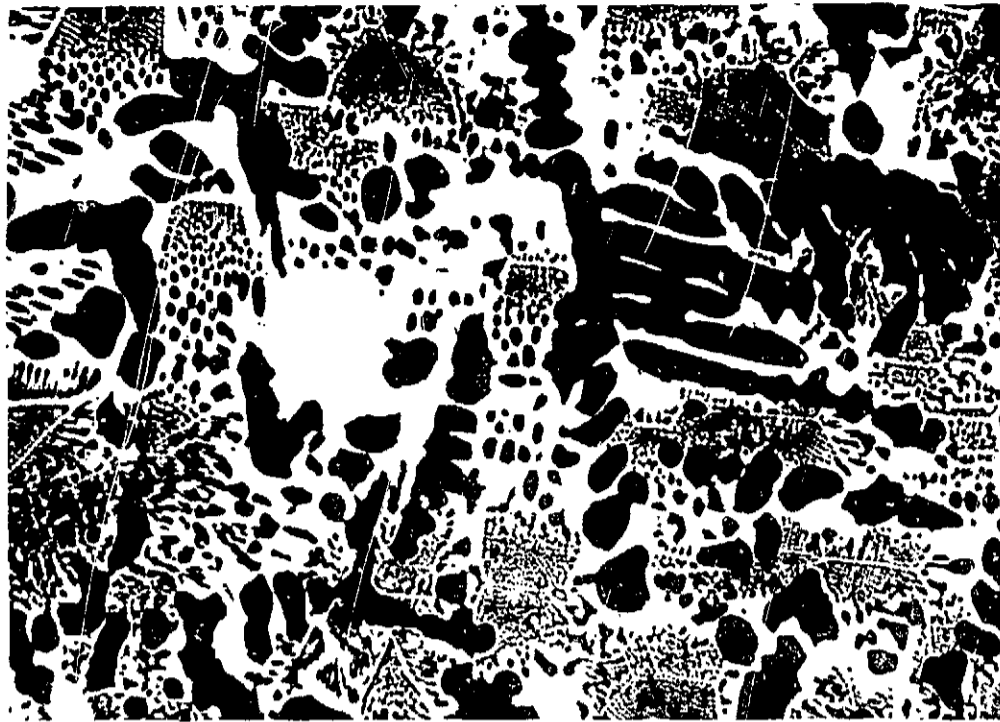
b) Formes eutectiques

L'examen de ces divers échantillons et la mesure de leur point de fusion, nous a, en outre, permis de mettre en évidence deux eutectiques :

1° un eutectique UC- UBe_{13} (fig. 4) déjà signalé par [2] caractérisé ci-dessous :

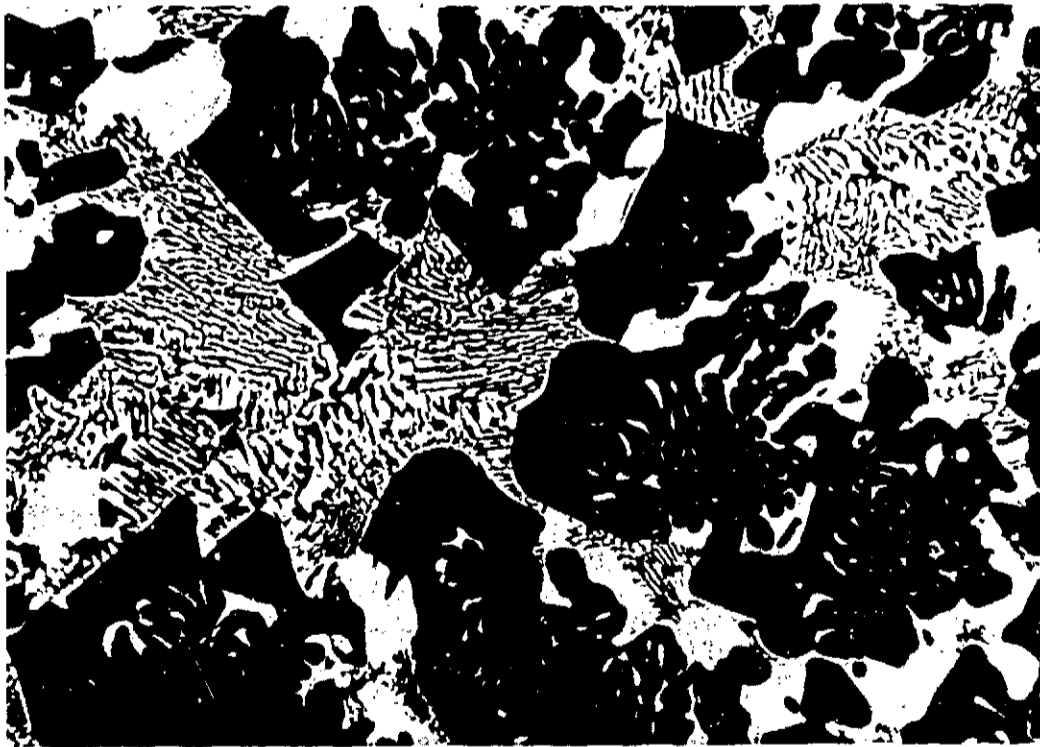
Point de fusion : 1650°C \pm 25°C

Composition en atomes % U = 21 %, C = 16 %, Be = 63 %.



- Figure 2A - G = 500

UC : noir UBe₁₃ : gris uranium : blanc



- Figure 2B - G = 500

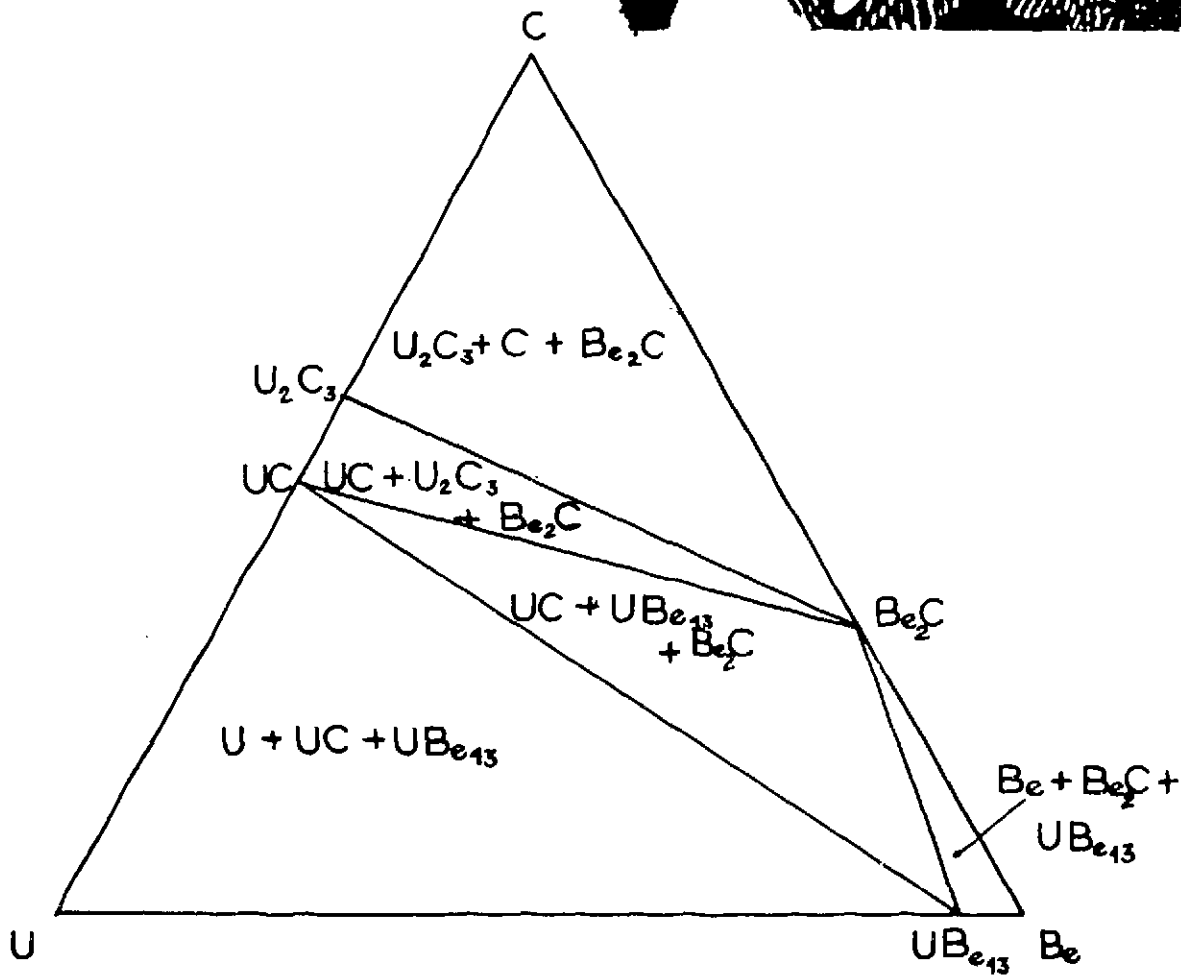
UC : noir UBe₁₃ : blanc Be₂C : gris



- Figure 2 C - G = 500
 UC : gris foncé UC₂ : noir
 Be₂C : gris clair



- Figure 2 D - G = 500
 UC : noir U₂C₃ : gris clair
 Be₂C : gris foncé



- Figure 3 -
 Coupe isotherme à 1000°C



- Figure 4 -

Eutectique UC - UBe_{13}

2° Un eutectique UC- Be_2C (fig. 5) défini par les propriétés suivantes :

Point de fusion : $2020^{\circ}C \pm 25^{\circ}$

Composition atomique : U = 23 %, C = 41 %, Be = 36 %.



- Figure 5 -

Eutectique UC - Be_2C

Les points de fusion ont été déterminés par observation directe après traitement thermique à température croissant par paliers. La composition fut déterminée par analyse chimique d'alliages présentant un aspect eutectique aussi parfait que possible. Il faut noter qu'en ce qui concerne la coupe $Be_2C - UBe_{13}$ aucune forme eutectique n'a été décelée. Nous sommes en présence d'un diagramme à eutectique déporté.

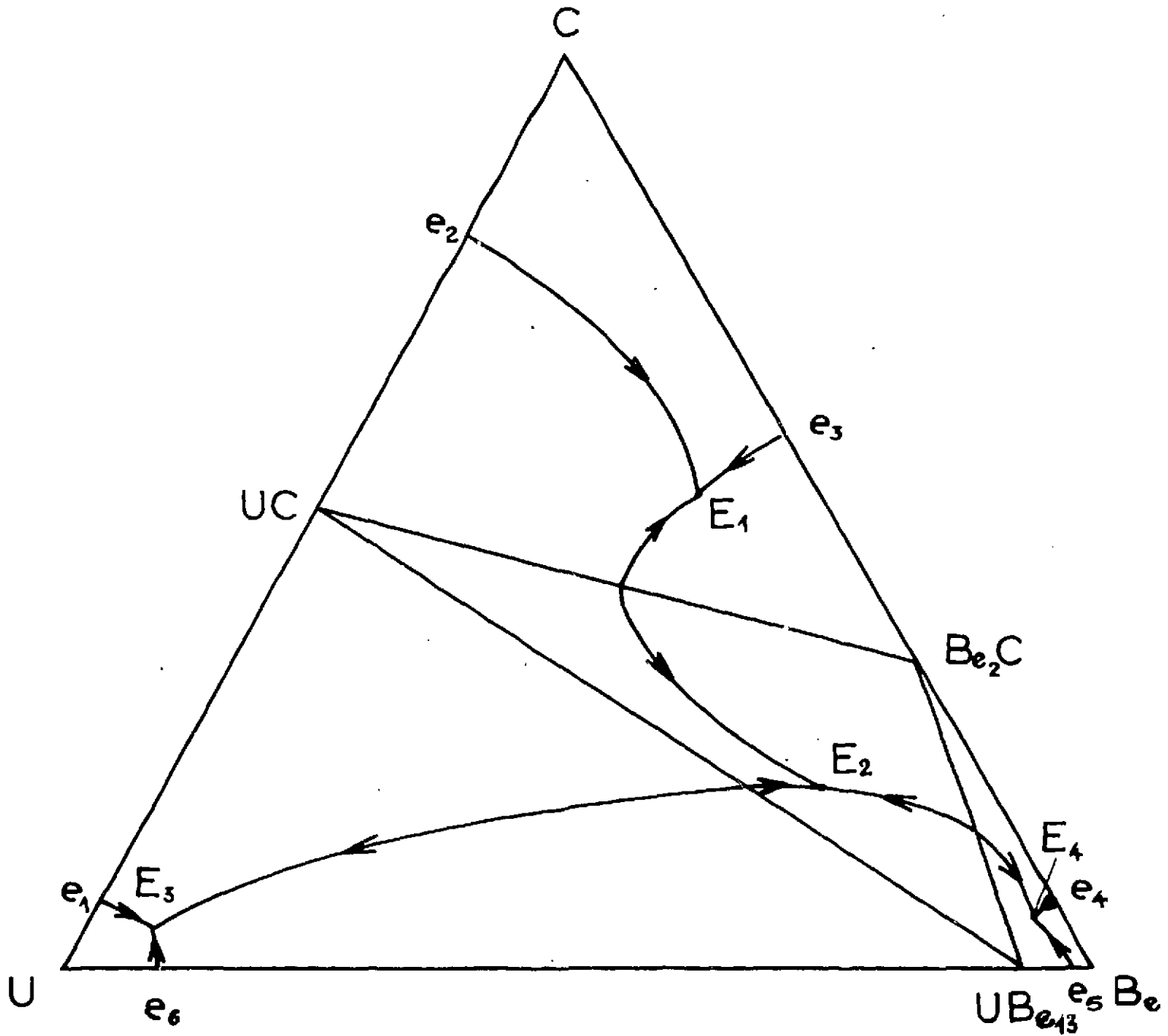
3° Conclusion : allure générale du diagramme uranium-carbone-béryllium

L'absence de tout composé défini ternaire, le caractère pseudo-binaire des coupes UBe_{13} -UC, Be_2C -UC, UBe_{13} - Be_2C , ainsi que la présence des formes eutectiques UC- Be_2C et UC- UBe_{13} nous ont permis de conclure que nous étions en présence d'un système ternaire pouvant se décomposer en quatre systèmes élémentaires simples à eutectiques ternaires :

U-UC- UBe_{13} , UC- UBe_{13} - Be_2C , UC- Be_2C -C, UBe_{13} - Be_2C -Be

ce dernier système comportant, en outre, probablement une petite zone de démixion liquide.

Ces résultats sont résumés sur la figure 6, montrant une projection sur le plan de base.



- Figure 6 -

Projection sur le plan de base

CHAPITRE II

ETUDE PARTICULIERE DU DOMAINE MONOPHASE DU MONOCARBURE D'URANIUM

L'étude de l'extension, dans les différents domaines triphasés, du domaine d'existence du monocarbure d'uranium en fonction de la température, présente un grand intérêt tant théorique que pratique. A ce dernier point de vue en particulier ces caractéristiques interviennent dans la tenue d'un combustible au cours de cyclages thermiques. Au point de vue théorique, à notre connaissance, une seule étude, du reste assez ancienne, a été publiée à ce sujet : celle de BURDICK [1] concernant uniquement le domaine diphasé UC-Be₂C et le domaine triphasé UC-Be₂C-UC₂ (ou U₂C₃).

Nous avons pour notre part tenté d'étudier la composition limite de la solution de béryllium dans le monocarbure dans tous les domaines triphasés contenant cette phase, et ce, à des températures variant de 1500°C à 1900°C.

Après une brève description des méthodes expérimentales et analytiques propres à cette partie de l'étude, nous exposerons et commenterons les résultats.

A - TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET ANALYTIQUES

L'étude de l'extension du domaine monophasé d'un composé en fonction de la température exige :

- d'une part, des traitements thermiques efficaces de mises en équilibre et de trempe,
- d'autre part, des moyens analytiques permettant d'étudier les caractéristiques physiques et chimiques de la phase étudiée : paramètres réticulaires et composition.

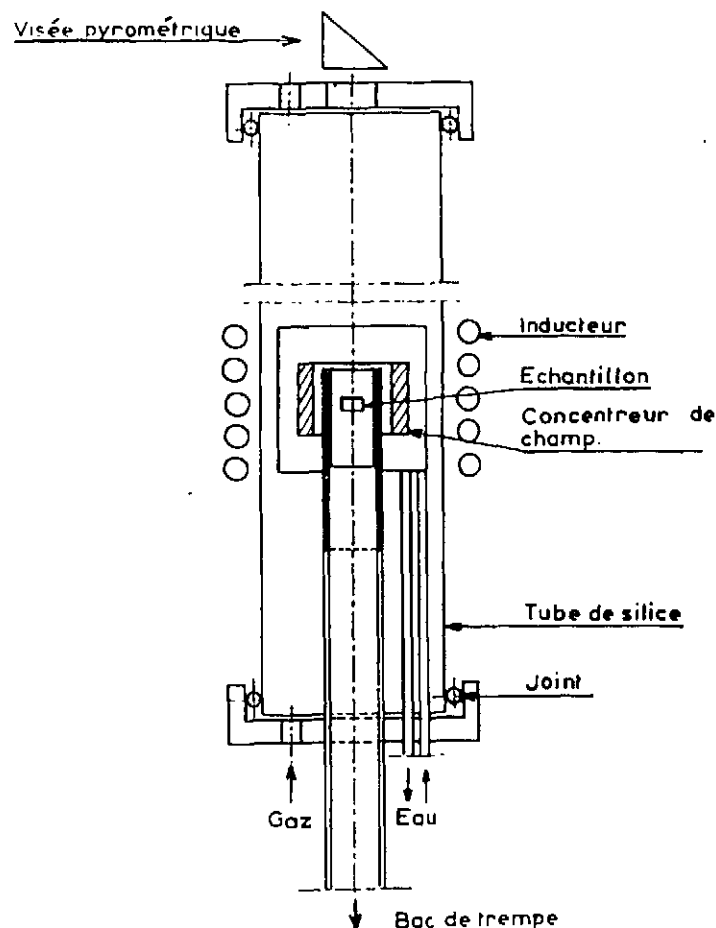
I - Traitement de mise en équilibre

Nous avons utilisé, pour la mise en présence et en équilibre des différents composés, deux méthodes complémentaires : d'une part, la trempe, après traitement thermique, d'alliages polyphasés massifs contenant en majorité du monocarbure d'uranium ; d'autre part, des couples de diffusion carbure d'uranium-carbure de béryllium.

1° Méthode de trempe

Tous les traitements thermiques à haute température ont été effectués dans un four vertical à induction, alimenté par un générateur de 17 kW utiles à une fréquence de 400 kHz

et représenté sur la figure 7.



- Figure 7 -

Four haute fréquence de traitements thermiques

Des dispositifs annexes permettaient la purge de l'appareil et la circulation d'argon pur sous pression atmosphérique qui constituait l'atmosphère du four.

Le chauffage, indirect, des échantillons était assuré par un suscepteur en graphite revêtu intérieurement de tantale, supporté par un tube en alumine et isolé thermiquement de ce dernier par un support en graphite creux.

Deux méthodes de trempe, d'efficacité comparable, ont été employées suivant la nature de l'échantillon traité :

a) une méthode de trempe à l'huile : l'échantillon suspendu par un fil de tantale à un dispositif fusible tombait par gravité dans un bac de trempe en cuivre refroidi par de la glace.

b) une méthode par soufflage d'hélium sous pression : les échantillons reposaient, par l'intermédiaire d'un lit de carbure d'uranium concassé, dans un creuset (en graphite revêtu de tantale) à fond percé. Une tubulure permettait d'injecter directement sur les échantillons de l'hélium sous une pression de 2 kg/cm^2 . Cette dernière méthode a été employée lorsque la présence d'une phase liquide à la température de traitement faisait craindre une contamination par le fil de suspension.

Les échantillons étudiés contenaient en général une majorité de monocarbure d'uranium en présence, soit d'un mélange d'uranium et d' UBe_{13} , soit de ce dernier composé et de carbure de béryllium, soit encore de celui-ci et de dicarbure d'uranium.

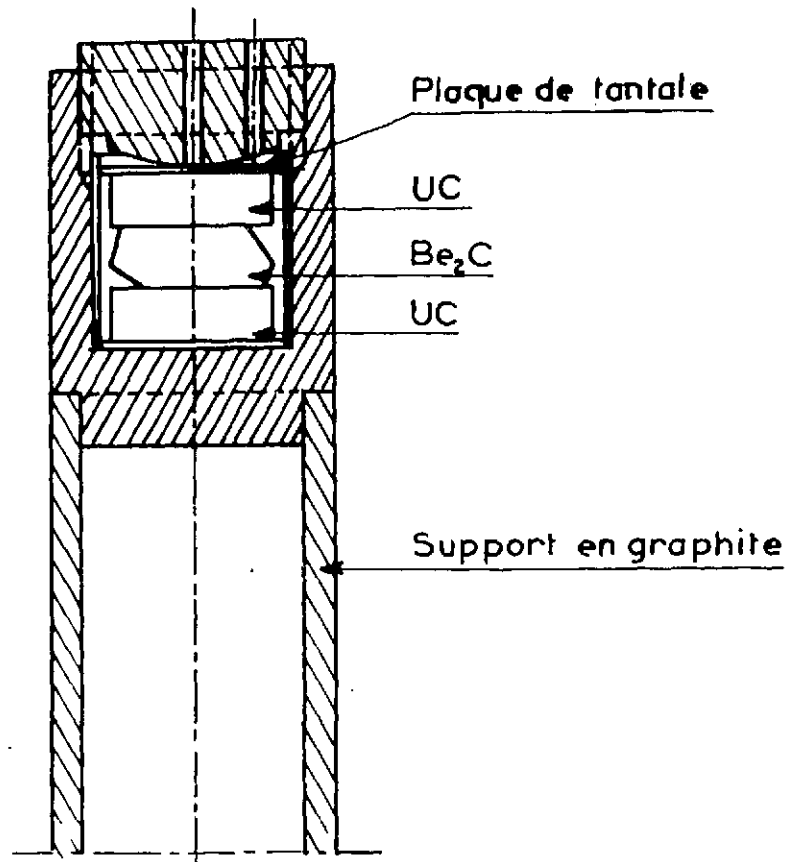
Les températures de traitements ont été de 1500°C , 1700°C et 1900°C . Quelques essais ont été tentés à 2100°C mais la variation de composition était telle que les résultats étaient dépourvus de signification.

Les temps de traitements, fixés après des essais à temps variable et température constante, variaient de 3 h à 1500° à 1 h à 1900° C.

2° Méthode de diffusion

En ce qui concerne le domaine UC-UC₂-Be₂C nous avons pu vérifier les résultats obtenus par la méthode de trempe par une technique basée sur la diffusion du béryllium dans le carbure d'uranium. Dans le cas des autres domaines, cette technique n'a pu être employée par suite de l'apparition d'une phase liquide dès les plus basses températures.

Le dispositif de pressage (fig.8) était constitué par un cylindre creux en graphite fileté intérieurement et pouvant recevoir une vis également en graphite.



- Figure 8 -

Dispositif de pressage des couples de diffusion

Dans ce dispositif, revêtu intérieurement de tantale dans sa partie inférieure, étaient introduites deux pastilles de carbure d'uranium généralement stoechiométrique ou légèrement surstoéchiométrique. Ces deux pastilles enserraient une lamelle d'un alliage Be₂C-UC très riche en Be₂C (il nous a en effet été impossible d'obtenir Be₂C seul à l'état massif). Naturellement, toutes les faces en contact étaient polies très soigneusement. Les trois pastilles étaient ensuite serrées très fortement au moyen de la vis. Un trou axial de 1 mm de diamètre permettait la mesure pyrométrique de la température.

Ce dispositif était chauffé dans l'appareillage décrit précédemment où il remplaçait le suscepteur.

Les températures étudiées ont été 1500, 1700 et 1900°C. Le temps de chauffage variait de quelques heures à 1900°C, à plus de 24 h à 1500°C. Après traitement, le couple était

tronçonné et examiné par les mêmes méthodes analytiques que les échantillons trempés, méthode que nous allons décrire.

II - Méthodes analytiques

Précisons tout d'abord que l'emploi d'échantillons massifs nous a permis d'effectuer toutes les analyses (à l'exception de la détermination du béryllium) sur la même face polie après tronçonnage des alliages étudiés. Cette méthode élimine tout risque d'erreur due à l'absence d'homogénéité des spécimens.

Nous avons déterminé pour chaque échantillon : la nature des phases en présence, les paramètres cristallins du monocarbure d'uranium, la composition chimique de cette phase (teneur en uranium, carbone, estimation du béryllium).

1° Détermination des phases en équilibre

Elle a été réalisée par microscopie optique après polissage et attaque nitrique-acétique.

2° Détermination du paramètre du carbure d'uranium

Il a été mesuré par diffraction de rayons X et calculé par la méthode d'extrapolation. L'emploi d'échantillons massifs n'a pas permis d'obtenir une précision meilleure que $\pm 0,005 \text{ \AA}$.

3° Composition chimique de la phase UC

a) Détermination du béryllium

La microsonde électronique étant aveugle pour cet élément et la sonde ionique ne possédant pas actuellement un pouvoir séparateur suffisant, nous avons dû recourir à une méthode indirecte. Nous avons procédé à l'examen métallographique après traitement d'échantillons à teneur en béryllium croissante et contrôlée par analyse chimique, la composition limite correspondant à l'apparition d'une phase bérylliée (UBe_{13} ou Be_2C). Cette méthode, peu commode dans notre cas en raison de la méthode de préparation par fusion, ne nous a fourni qu'une estimation de la teneur en béryllium, d'ailleurs très faible, de la phase UC.

b) Dosage de l'uranium et du carbone

Ces deux éléments ont été dosés au moyen de la microsonde électronique de Castaing.

La référence employée était du monocarbure d'uranium aussi voisin que possible de la stoechiométrie.

En ce qui concerne les alliages contenant du dicarbure d'uranium, nous avons cherché à utiliser des échantillons contenant des précipités de ce composé en quantités aussi réduites que possible. La plage étudiée, qui devait évidemment être exempte de lamelles d' UC_2 , était délimitée au préalable par une série d'empreintes de microduretés.

- Teneur en uranium

Elle a pu être calculée dans tous les cas avec une bonne précision (en général $\pm 1\%$)

- Teneur en carbone

On sait que le dosage des éléments très légers par microanalyse électronique n'a de sens que si l'on dispose de témoins répondant aux deux exigences suivantes :

- composition aussi proche que possible de celle de l'échantillon,
- nature des liaisons chimiques de l'élément léger identique dans le témoin et l'échantillon ; l'emploi d'un témoin en monocarbure d'uranium permettait de répondre à ces deux conditions. La précision peut alors être considérée en première approximation comme n'étant fonction que de la statistique de comptage ; cette dernière était assez peu favorable dans le cas des alliages analysés par suite de l'existence d'une raie N de l'uranium située à $4,43 \text{ \AA}$, assimilable à un bruit de fond (teneur en uranium sensiblement constante).

Les teneurs en carbone purent ainsi être déterminés avec une erreur absolue de $\pm 0,2\%$ en poids ($\pm 4\%$ relatifs).

Avant de clore cette partie de notre exposé, nous ferons deux remarques :

- remarque sur l'efficacité de trempe : quelle que soit la méthode employée, les paramètres cristallins, observés dans un domaine donné, avaient la même valeur, d'ailleurs très proche de celles de BURDICK [1]. De même, les mesures effectuées sur couples de diffusion nous ont donné des valeurs identiques, simplement par refroidissement naturel du four (très rapide d'ailleurs : de 1900°C à 1000°C en deux minutes environ).

- remarque sur l'analyse des couples de diffusion : ces couples étaient analysés (paramètres cristallins et microsonde électronique) après tronçonnage transversal et abrasion.

La position de la zone analysée devait être telle que l'espacement des lamelles de dicarbure dans la matrice soit au moins de quelques microns, mais elle devait être suffisamment proche de la zone de diffusion pour que le béryllium soit présent, ce qui limitait la plage utilisable à quelques dizaines de microns. Certains essais à la microsonde électronique ont porté sur des échantillons tronçonnés axialement, mais la détermination du paramètre cristallin n'était alors plus possible. Quant au dosage du béryllium il n'a pas été possible dans ce cas.

III - Résultats expérimentaux

Le tableau 1 résume l'ensemble de nos résultats relatifs à la composition de la phase monocarbure en équilibre à diverses températures avec les autres composés figurant dans le système.

L'examen de ces résultats conduit aux conclusions suivantes :

1° dans le domaine uranium-monocarbure d'uranium- UBe_{13} la solution solide basée sur le monocarbure d'uranium possède une extension extrêmement faible ainsi qu'en témoignent les valeurs du paramètre cristallin et la teneur en uranium, carbone et béryllium

TABEAU I

Domaine triphasé	θ °C	Propriétés de la phase monocarbure d'uranium				Observations
		a Å $\pm 0,005$ Å	Uranium % Poids \pm %	C % poids $\pm 0,2$ %	Be % poids	
UC-U- UBe_{13}	1500 °C	4,958	95 %	4,8	< 0,1 %	échant. trempé
	1700 °C	4,959	95 %	4,8	< 0,1 %	- -
	1900 °C	4,959	95 %	4,8	< 0,1 %	- -
UC- UBe_{13} - Be_2C	1500 °C	4,959	95 %	4,8	< 0,1 %	- -
	1700 °C	4,959	95 %	4,8	< 0,1 %	- -
	1900 °C	4,960	95 %	4,8	< 0,1 %	- -
UC- U_2C_3 - Be_2C	1500 °C	4,963	95 %	4,8 %	< 0,1 %	- -
	1500 °C	4,965	95 %	4,9 %	< 0,1 %	couple diffusion
	1700 °C	4,980	95 %	5 %	< 0,1 %	échant. trempé
	1700 °C	4,982	95 %	5 %	< 0,1 %	couple diffusion
	1900 °C	Pas de U_2C_3 au-dessus de 1730 °C				
UC- UC_2 - Be_2C	1500 °C	Pas de UC_2 en équilibre avec UC au-dessous de 1730 °C				
	1700 °C	-	-	-	-	-
	1900 °C	4,995	95 %	5,15 %	< 0,1 %	échant. trempé
	1900 °C	4,995	95 %	5,2 %	< 0,1 %	couple diffusion

de la phase monocarbure,

2° dans le domaine monocarbure d'uranium- UBe_{13} -carbure de béryllium, le paramètre cristallin du carbure d'uranium est absolument conforme aux données de la littérature à toutes les températures étudiées ; d'autre part, les phases UBe_{13} et Be_2C apparaissent aux joints de grains dès les très faibles teneurs en béryllium (0,1 %). Enfin, quels que soient les traitements thermiques auxquels sont soumis les alliages, aucun précipité n'apparaît dans les grains de monocarbure d'uranium : dans le domaine triphasé cette dernière phase ne possède donc pratiquement pas de domaine d'existence,

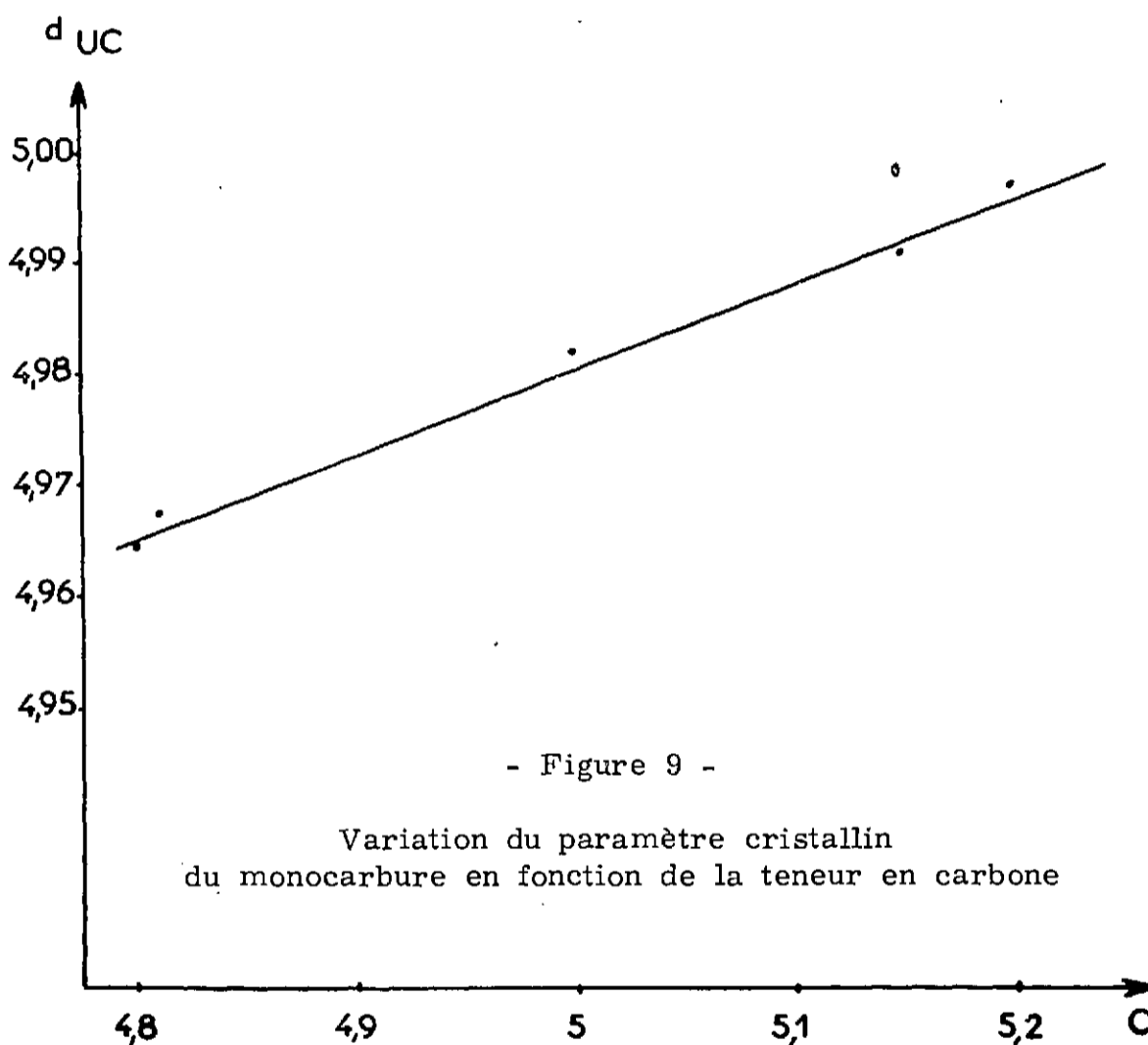
3° en revanche, les résultats relatifs au monocarbure d'uranium surstoechiométrique (en équilibre avec le carbure de béryllium et UC_2 ou U_2C_3 suivant la température) présentent des caractéristiques intéressantes.

En effet, nous observons, en accord avec BURDICK [1] une dilatation importante du réseau cristallin : le paramètre réticulaire, ainsi d'ailleurs que la teneur en carbone de la phase monocarbure d'uranium trempé, croît avec la température de traitement.

L'expérience montre en outre (fig. 9) que les variations de ces deux facteurs sont liées par une relation de proportionnalité.

La teneur pondérale en béryllium reste inférieure dans tous les cas à 0,1 %. Notre méthode d'investigation ne pouvait nous permettre d'étudier des variations éventuelles de ce facteur.

D'autre part, l'examen d'un échantillon, préalablement trempé depuis 1900°, puis traité à 1400°C et trempé, montre une précipitation d'UC₂ importante qu'une nouvelle trempe à 1900° fait disparaître. Simultanément, le paramètre cristallin de la phase UC passe de 4,990 Å à 4,965 Å puis de nouveau à 4,990 Å.



- Figure 9 -

Variation du paramètre cristallin du monocarbure en fonction de la teneur en carbone

Il semble donc que la présence de très faibles quantités de béryllium permette de stabiliser par trempe la solution solide UC_{1+x} de haute température, du moins jusqu'à une certaine concentration en carbone.

Nous allons maintenant tenter de préciser la structure de la solution solide UC_{1+x}Be_y ainsi mise en évidence.

A. L. BOWMAN et coll. [6] ont montré que la phase UC₂ cubique de haute température a une structure cristalline du type KCN qui est en fait une structure NaCl dans laquelle l'ion CN très compact occupe l'un des deux sites du réseau (C-C ou C₂ dans le cas de UC₂) la direction du doublet pouvant être quelconque ou dirigée suivant l'une des directions (111) de façon aléatoire. Compte tenu de la miscibilité complète à haute température et de la similitude de structure des phases UC et UC₂ cubique, on peut penser que l'insertion d'atomes de carbone dans UC pour donner la solution solide UC_{1+x} se fait par formation de x paires de carbone.

En ce qui concerne les atomes de béryllium dissous dans UC, il est vraisemblable qu'ils se substituent aux atomes de carbone.

En effet, si l'on suppose que la liaison U-Be est du type métallique, l'addition des rayons atomiques du béryllium et de l'uranium permet de prévoir une distance U-Be de 2,48 Å égale à la distance U-C du monocarbure.

L'accroissement Δa du paramètre a de la solution $UC_{1+x}Be_y$ trempé sera donc dû en première approximation à la formation de $x+y$ paires de carbone. En supposant avec WILSON [7] que a varie linéairement en fonction du nombre d'interstitiels, on déduit des mesures effectuées par cet auteur et par BOWMAN [6] :

$$\Delta a \approx 0,47 (x+y)$$

TABLEAU II

Formule ¹⁾	Paramètre mesuré à 20 °C	Paramètre calculé
$UC_{1,075}Be_{\sim 0,01}$	4,995 Å	5,000 Å
$UC_{1,045}Be_{\sim 0,01}$	4,982 Å	4,985 Å
$UC_{1,00}Be_{\sim 0,01}$	4,965 Å	4,965 Å
$UC_{1,00}$	4,960 Å	

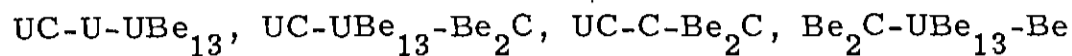
Le tableau 2 montre que le calcul conduit à des valeurs légèrement supérieures aux mesures. Le désaccord peut s'expliquer par une légère contraction due à la substitution de béryllium.

¹⁾ Ces formules sont déduites des résultats exposés dans le tableau I.

1-- La teneur en carbone a été déterminée à la microsonde électronique; le teneur en béryllium a été fixée approximativement à 0,05 % en poids. En effet, on voit apparaître la phase Be_2C dès que la teneur en béryllium atteint 0,1 % en poids.

RESUME ET CONCLUSION GENERALE

Le système ternaire uranium-carbone-béryllium est donc un système simple, sans composé défini ternaire, et comportant trois coupes pseudo-binaires permettant de le décomposer en 4 systèmes élémentaires :



Les coupes UC-Be₂C et UC-UBe₁₃ comportent des eutectiques pseudo-binaires fondant respectivement à 2020°C et 1650°C.

Le monocarbure d'uranium ne possède pas de solution solide appréciable dans les domaines UC-U-UBe₁₃ et UC-Be₂C-UBe₁₃. Par contre, dans le système UC-UC₂-Be₂C, la très faible quantité de béryllium dissoute dans le monocarbure nous a permis d'étudier par trempe la solution solide UC_{1+x}Be_y jusqu'à une température de 1900°C.

D'autre part, nous avons constaté au cours de cette étude que la présence de béryllium diminuait considérablement la taille des grains de carbure d'uranium.

En outre, des quelques essais de résistance à la corrosion que nous avons pu faire, il ressort que des alliages contenant 0,7 % de béryllium en poids et comprenant une majorité de monocarbure en équilibre avec Be₂C et UBe₁₃ présentait une résistance à la corrosion par CO₂ deux fois meilleure que les alliages uranium-carbone.

Il semble donc que l'addition de béryllium aux alliages uranium-carbone puisse améliorer leur tenue mécanique et chimique, sous réserve toutefois de vérifier leur tenue sous irradiation et de mettre au point une méthode pratique permettant de les préparer exempts de fissures et de contraintes thermiques.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué entièrement dans la Section de Métallurgie du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

Il a pu être mené à bien grâce aux conseils de Monsieur BLUM, Chef de la Section, et à la compétence de Madame VILLAINÉ et de Messieurs GUINET, LAUGIER, LOMBARD, MORLEVAT, ZANNI.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BURDICK M.D., PARKER M.S., ROTH R.S., Mac GANDY EL.
An X Ray Study of the System Uranium Monocarbide,
Uranium-dicarbide, Beryllium carbide
Journal of Research of the National Bureau of Standards,
Avril 1955, vol. 54, p. 217-229, n° 4
- [2] Oak Ridge National Laboratory Metals and Ceramics
Division-Annual Progress Report for Period Ending June 30,
October 1964, 1964-USAEC Report ORNL 3670
- [3] STORMS Edmonds R.
Refractory Materials, vol. n°2, the refractory Carbides,
1967, Academic Press-New-York, p.176
- [4] DARWIN, BUDDERY
Metallurgy of the Rarest Metals n°7 : beryllium, p.287
Butterwoth Scientific Publication
- [5] DARWIN, BUDDERY
Metallurgy of the Rarest Metals n°7 : beryllium p.290-292
Butterwoth Scientific Publication
- [6] BOWMAN A.L., ARNOLD G.P., WITTEMAN M.G.,
WALLACE T.C., NERESON N.G.
Acta cryst., 1966, 21, 670
- [7] WILSON W.B.,
J. Am. Ceram. Soc. 1960, 43, n°2, 177
- [8] BOWMAN A.L., ARNOLD G.P., WITTEMAN W.G.,
WALLACE T.C.
J.M.N. 1966, 19, 11-112

Manuscrit reçu le 17 juillet 1969

FIN