

CEA-R 2531 - BOUCHER René, BARTHELEMY Pierre

COMPARAISON DES ALLIAGES U-Pu-Mo, U-Pu-Nb, U-Pu-Ti, U-Pu-Zr.

Sommaire. - On rappelle brièvement les connaissances acquises sur les alliages U-Pu, U-Pu-Mo et U-Pu-Nb.

On présente les résultats obtenus avec les alliages U-Pu-Ti et U-Pu-Zr pour des teneurs de 15 à 20 pour cent de plutonium et 10 pour cent en poids d'élément ternaire. On a déterminé les températures de transformation, les coefficients de dilatation, la nature des phases, la conductibilité thermique à 20 °C, la tenue au cyclage thermique et diverses autres propriétés.

Un tableau résume les principales propriétés des divers alliages. On considère les possibilités d'emploi de ces alliages comme combustibles de réacteur rapide.

Les alliages U-Pu-Ti paraissent particulièrement intéressants : facilité d'élaboration, stabilité thermique étendue, tenue dans l'air excellente, faible quantité de la phase U-Pu zêta, température de fusion commençante supérieure à 1100 °C.

1964

36 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

CEA-R 2531 - BOUCHER René, BARTHELEMY Pierre

COMPARISON of U-Pu-Mo, U-Pu-Nb, U-Pu-Ti and U-Pu-Zr ALLOYS.

Summary. - The data concerning the U-Pu, U-Pu-Mo and U-Pu-Nb are recalled.

The results obtained with U-Pu-Ti and U-Pu-Zr alloys containing 15-20 per cent Pu and 10 wt. per cent ternary element are reported. The transformation temperatures, the expansion coefficients, the nature of phases, the thermal cycling behaviour have been determined.

A list of the principal properties of these different alloys is presented and the possibilities of their use as fast reactor's fuel element are considered. The U-Pu-Ti alloys seem to be quite promising : easiness of fabrication, large thermal stability, excellent behaviour in air, small quantity of zeta phase, temperature of solidus superior to 1100 °C.

1964

36 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France



**COMPARAISON DES ALLIAGES**  
**U-Pu-Mo , U-Pu-Nb , U-Pu-Ti , U-Pu-Zr**

par

René BOUCHER et Pierre BARTHELEMY

**Rapport C E A - R 2531**



*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 C. E. A. -R n° 2531 -

DEPARTEMENT DU PLUTONIUM  
Service des Eléments Combustibles au Plutonium  
et d'Etudes Radiométallurgiques  
SECTION METALLURGIE DU PLUTONIUM

COMPARAISON DES ALLIAGES  
U-Pu-Mo, U-Pu-Nb, U-Pu-Ti, U-Pu-Zr

par

René BOUCHER et Pierre BARTHELEMY

- Juillet 1964 -



## TABLE DES MATIERES

	N° Page
I - Introduction	1
II - Résumé et conclusion	3
III - Etat des connaissances sur les alliages U-Pu, U-Pu-Mo, U-Pu-Nb et Pu-Fe	4
1° U-Pu	4
2° U-Pu-Mo	4
3° U-Pu-Nb	5
4° Pu-Fe	7
IV - Etude des alliages U-Pu-Ti et U-Pu-Zr	8
1° Elaboration - Coulée	9
2° Changements de phase	9
3° Coefficients de dilatation	10
4° Température du solidus	10
5° Etude des phases	10
6° Cyclages thermiques	16
7° Tenue à l'oxydation dans l'air	17
8° Laminage	18
9° Densités - Duretés	19
V - Comparaison des propriétés des alliages U-Pu, U-Pu-Mo, U-Pu-Nb, U-Pu-Ti, U-Pu-Zr	21
Tableau des propriétés	21
1° Tenue sous irradiation	23
2° Conductibilité thermique	23
3° Facilités de fabrication	24
4° Stabilité thermique	24
5° Température de fusion	24
VI - Bibliographie	26





## COMPARAISON DES ALLIAGES U-Pu-Mo, U-Pu-Nb, U-Pu-Ti, U-Pu-Zr

### I - INTRODUCTION

Les études d'alliages à base de plutonium ont été menées en France principalement en vue de comparer leurs propriétés aux oxydes, notamment pour l'emploi comme combustible dans RAPSODIE et dans les réacteurs à neutrons rapides qui en dériveront.

RAPSODIE est destiné principalement à :

- acquérir l'expérience nécessaire à la conception et au calcul des réacteurs rapides ;
- servir de banc d'essais pour les combustibles de divers types utilisables dans les réacteurs rapides de puissance.

RAPSODIE étant un réacteur surgénérateur, les alliages les plus intéressants doivent contenir de l'uranium et du plutonium. La présence d'uranium en quantité notable est nécessaire à l'obtention d'un taux de conversion raisonnable, elle permet le cas échéant d'accroître la concentration en matière fissile par enrichissement en isotope 235. Quant au plutonium, qu'on peut considérer comme un "sous-produit" des réacteurs thermiques et pour lequel il faudra bientôt trouver des débouchés, c'est, sur le plan neutronique, un combustible meilleur que l'uranium 235.

Les propriétés défavorables et bien connues des alliages U-Pu dans le domaine de concentration en plutonium intéressant - 10 à 20 % en poids - ont fait rechercher les éléments d'addition ternaires susceptibles d'améliorer

ces propriétés. Parmi ceux-ci on citera le molybdène, le niobium, le zirconium et le titane qui stabilisent la phase gamma de l'uranium.

Dans certains cas particuliers - réacteurs expérimentaux par exemple - l'emploi d'alliages de plutonium à base non fertile tels que Zr-Pu ou Fe-Pu peut être envisagé.

Dans la première partie de ce rapport on résumera les principales études relatives aux alliages U-Pu, U-Pu-Mo, U-Pu-Nb et Fe-Pu.

Dans la deuxième partie on exposera les résultats obtenus avec les alliages U-Pu-Ti et U-Pu-Zr.

Enfin dans une troisième partie on présente une comparaison des propriétés des divers alliages.

•  
• •

Sauf précision contraire, les concentrations sont données en poids pour cent.

## II - RESUME et CONCLUSION

L'étude porte sur les possibilités d'emploi de divers alliages ternaires comme combustible de réacteur rapide. Les teneurs considérées se situent au voisinage de 15 à 20 % en poids de plutonium et 10 % d'élément ternaire.

On résume les connaissances sur les alliages U-Pu, U-Pu-Mo et U-Pu-Nb. On présente les résultats obtenus sur les alliages U-Pu-Ti et U-Pu-Zr. Pour ces deux types d'alliages on a déterminé par dilatométrie, micrographie et diffraction des rayons X les températures de transformation, les coefficients de dilatation et la nature des phases. La conductibilité thermique à 20°C et la tenue au cyclage thermique ont également été étudiées.

On compare les propriétés des divers types d'alliages. Les alliages U-Pu-Ti semblent particulièrement intéressants et présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux U-Pu-Mo et surtout par rapport aux U-Pu-Nb et U-Pu-Zr : facilité d'élaboration ; stabilité thermique étendue ; tenue dans l'air excellente ; présence en très faible quantité de la phase U-Pu zêta ; température de fusion commençante supérieure à 1100°C. Par contre les alliages U-Pu-Zr présentent un défaut majeur : celui de fluer dès 750°C.

### III - ETAT DES CONNAISSANCES SUR LES ALLIAGES

U-Pu, U-Pu-Mo, U-Pu-Nb

ET Pu - Fe

#### 1° U-Pu

Le diagramme de phase du système U-Pu a été présenté en 1958 à la Conférence de Genève par Bochvar (1), Coffinberry (2) et Waldron (3). En 1959 Ellinger, Elliott et Cramer (4) ont décrit les travaux américains et indiqué les propriétés générales des alliages U-Pu.

Kelman (5) a souligné les mauvaises propriétés de la phase zêta. Divers chercheurs d'Argonne (5) (6) (7), Konobeevsky (8), Critchley (9) et plus récemment Paruz (10) ont étudié la solution solide  $U\alpha$ -Pu. Ce dernier a également considéré le domaine bi-phasé : zêta +  $U\alpha$ .

Dans la zone de composition intéressante (par exemple 10 à 20 % de Pu) la présence de la phase zêta éminemment fragile, oxydable, corrodable, compromet l'emploi des U-Pu comme combustible. Les recherches se sont orientées dans les divers laboratoires vers les alliages ternaires et en premier lieu vers ceux à base de molybdène.

#### 2° U-Pu-Mo

Le molybdène stabilise la phase uranium  $\delta$  et les alliages U-Mo - notamment vers 28 at % Mo - ont des propriétés très intéressantes du point de vue de la résistance à la corrosion et à l'irradiation. De plus, l'uranium  $\delta$

et le plutonium  $\epsilon$  ayant une solubilité complète, la possibilité de trouver un domaine étendu pour la phase U $\gamma$  des alliages U-Pu-Mo était intéressante. Mardon et collaborateurs (11), dans une étude très complète du diagramme ternaire, ont déterminé les sections isothermes à 1000, 900, 800, 750, 700, 600, 550, 450°C, plusieurs isopleths pour les teneurs peu élevées en Mo et ont donné le schéma des réactions.

Une étude cristallographique menée par Anselin (12) a permis de préciser les paramètres de la phase U $\gamma$ , son domaine de stabilité, de trouver une nouvelle phase quadratique pour les faibles teneurs en molybdène et de proposer un schéma de la décomposition de la phase gamma. Boucher (13) a étudié la cinétique de la décomposition de cette dernière phase entre 500 et 350°C sur des alliages homogénéisés. Une étude ultérieure (14) sur des alliages bruts de coulée a montré que les résultats étaient analogues : la cinétique des transformations est lente et l'amplitude des phénomènes dilatométriques est faible.

Enfin les problèmes de réaction avec l'acier inoxydable ont été traités par Poole et ses collaborateurs (15) et par Mouchnino (16).

### 3° U-Pu-Nb

Le niobium, comme le titane et le zirconium, présente une solubilité complète, à l'état solide, dans l'uranium  $\delta$ .

En France (17), les alliages U-Pu-Nb ont été principalement étudiés avec des teneurs variées en niobium (10 à 60 % en poids) mais constante en plutonium (20 %). L'étude a été menée par analyse thermique différentielle, dilatométrie, micrographie, diffraction des rayons X.

Les températures de transformation à l'état solide, la nature des phases, les coefficients de dilatation ont été déterminés.

Les problèmes d'élaboration, de mise en forme et d'homogénéisation sont délicats même à l'échelle du laboratoire.

Pour des compositions analogues, par exemple 70 U 20 Pu 10 Nb, on retrouve de nombreux points communs avec les alliages U-Pu-Mo :

- présence de la phase zêta aux températures moyennes
- bonne tenue au cyclage thermique entre 500 et 800°C
- bonne résistance à l'oxydation malgré la présence de la phase zêta.

Les coefficients de dilatation entre 650 et 800°C sont cependant plus faibles :  $15,5 \pm 0,9$  au lieu de  $18,6 \cdot 10^{-6}$  pour U-Pu-Mo.

Pour l'alliage 70U 20 Pu 10 Nb les phases en présence sont les suivantes :

températures	900°C	600°C	350°C
phases	$\gamma_1 + \gamma_2$	$\zeta + \gamma_2$	$\alpha + \gamma_2 + \zeta$

avec  $\gamma_1$  = solution solide riche en uranium, phase cubique centrée.

$\gamma_2$  = " " " " niobium, " " "

$\alpha$  = phase uranium alpha.

$\zeta$  = phase zêta des alliages U-Pu.

On note, pour cet alliage, deux transformations au chauffage :  
entre 582°C et 590°C (début et fin de transformation)  
entre 618°C et 635°C ( " " " " " )

La température du solidus est de  $1075^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ .

Au "Battelle Memorial Institute" (18) une étude limitée a été entreprise sur des alliages à teneur constante en niobium (10 %) et à teneur croissante en plutonium (5 - 10 - 15 et 20 %). Il s'agit essentiellement d'une étude par diffraction des rayons X, micrographie et mesure des duretés.

L'addition de plutonium réduit la stabilité de la phase gamma trempée et entraîne une augmentation de la dureté des alliages trempés depuis 900°C.

#### 4° Pu-Fe

Le diagramme Pu-Fe a été publié par Konobeevsky en 1955 (19), puis une étude plus détaillée a été présentée en 1957 par Mardon et Col. (20) et enfin par Schonfeld (21).

Une récente étude d'Avivi (22) a porté sur certains points du diagramme et sur les possibilités d'obtenir une dispersion convenable des particules de  $\text{PuFe}_2$  dans une matrice de fer:

- La solubilité du fer dans le composé  $\text{PuFe}_2$  a été déterminée par analyse à la microsonde électronique ; elle est de l'ordre de 0,9 % en atome à 1100°C.
- La solubilité du plutonium dans le fer gamma est d'environ 0,7 % en atome à 1100°C.
- Une transformation allotropique du composé  $\text{PuFe}_2$  a été observée par dilatométrie vers 1010 - 1020°C. De plus une transformation à 760°C, superposée à la transformation magnétique du fer, paraît probable.
- Les traitements thermiques n'entraînent une coalescence convenable de la phase  $\text{PuFe}_2$  que dans les alliages à faible teneur en plutonium (5 à 10 %). Par contre, par laminage à chaud avec un taux de réduction suffisant suivi d'un revenu à haute température, on peut espérer obtenir un type de dispersion convenable, pour des teneurs de 10 à 30 % en plutonium.



#### IV - ETUDE DES ALLIAGES U-Pu-Ti et U-Pu-Zr

Le titane et le zirconium sont des éléments gammagènes comme le molybdène et le niobium.

Une étude a été entreprise à Fontenay-aux-Roses sur les alliages suivants :

70 U 20 Pu 10 Ti (% en poids)

75 U 15 Pu 10 Ti

70 U 20 Pu 10 Zr

75 U 15 Pu 10 Zr

Seules deux sortes de compositions ont été définies pour une étude limitée à une comparaison avec les autres alliages précédemment décrits. On développera cette partie qui n'a pas encore été publiée.

Les problèmes d'élaboration, de mise en forme et d'homogénéisation sont simples. On a déterminé par dilatométrie, micrographie et diffraction des rayons X les températures de transformation, les coefficients de dilatation et la nature des phases.

### 1° Elaboration - Coulée

Les trois éléments U, Pu, Ti (ou Zr) sont fondus ensemble directement dans un four à arc à électrode de tungstène sous atmosphère d'argon purifié. L'alliage obtenu est retourné et fondu successivement quatre fois. La coulée sous forme de lingots de diamètre 6 mm et longueur 20 mm se fait dans le même four en utilisant un moule en cuivre. L'élaboration et la coulée ne présentent aucune difficulté contrairement aux alliages U-Pu-Nb, par exemple, pour lesquels l'obtention d'échantillons homogènes est difficile. On constate avec ce mode de coulée que les alliages U-Pu-Zr sont plus fragiles aux chocs que les U-Pu-Ti.

### 2° Changements de phase

Les échantillons utilisés pour l'étude dilatométrique ont été homogénéisés à 900°C pendant 150 heures, sous un vide dynamique de l'ordre de  $10^{-5}$  mm de mercure.

- U-Pu-Ti : On observe une seule réaction se traduisant par une courbe dilatométrique arrondie, sans décrochement net, étalée sur une centaine de degrés. Cette transformation s'accompagne au chauffage d'une dilatation linéaire importante de l'ordre de 1 %.

Voir Figure 1 .

Composition	Début	Fin	Dilatation pendant la transformation
75 U 15 Pu 10 Ti	758°C	857	1,10 %
70 U 20 Pu 10 Ti	650	830	1,10 %

- U-Pu-Zr : On observe deux réactions d'amplitudes beaucoup plus faibles :

La deuxième transformation, la plus importante des deux, se traduit par une dilatation linéaire de 0,3 %.

Voir Figure 2.

Composition	1ère transformation	2ème transformation
75 U 15 Pu 10 Zr	600° C	645
70 U 20 Pu 10 Zr	586	650

### 3° Coefficients de dilatation moyens

$$\begin{array}{l} 75 \text{ U } 15 \text{ Pu } 10 \text{ Ti} \\ \left( \begin{array}{l} 700^\circ \\ 20^\circ \end{array} \right) \end{array} = 17,0 \pm 0,3 \cdot 10^{-6}$$

$$\begin{array}{l} 70 \text{ U } 20 \text{ Pu } 10 \text{ Ti} \\ \left( \begin{array}{l} 650^\circ \\ 20^\circ \end{array} \right) \end{array} = 16,0 \pm 0,4 \cdot 10^{-6}$$

$$\begin{array}{l} 75 \text{ U } 15 \text{ Pu } 10 \text{ Zr} \\ \left( \begin{array}{l} 600^\circ \\ 20^\circ \end{array} \right) \end{array} = 16,3 \pm 0,4 \cdot 10^{-6}$$

$$\begin{array}{l} 70 \text{ U } 20 \text{ Pu } 10 \text{ Zr} \\ \left( \begin{array}{l} 550^\circ \\ 20^\circ \end{array} \right) \end{array} = 17,3 \pm 0,4 \cdot 10^{-6}$$

### 4° Température du solidus

Pour les quatre alliages elle est supérieure à 1100°C (notre installation ne permettait pas d'atteindre des températures supérieures).

### 5° Etude des phases

#### a) U-Pu-Ti

On a effectué les traitements thermiques suivants :

950°C	-	maintien 165 heures puis trempe dans l'huile.						
900°C	-	"	140	"	"	"	"	"
620°C	-	"	5	"	"	"	"	"
500°C	-	"	50	"	"	"	"	"
1100°C	-	"	160	"	"	"	"	"
1000°C	-	"	3	"	suivi d'un refroidissement lent jusqu'à 600° - maintien 24 heures et refroidissement lent jusqu'à 20°C.			

- La structure d'un alliage brut de coulée est présentée sur la figure 3 a. Les rayons X ne révèlent qu'une seule phase :  $(U, Pu)_2 Ti$ . Les précipités ne sont pas identifiés.
- Dans les alliages trempés à partir des hautes températures (1100 à 950°C) on trouve la phase  $(U, Pu)_2 Ti$  sous forme de grains assez gros - 50 à 100 microns - vestiges de la structure gamma de haute température.
- Les recuits d'homogénéisation et les traitements de trempe à 620°C et 500°C entraînent la formation d'une phase  $(U, Pu)_2 Ti$  à grains fins - 5 à 10 microns - avec des précipités rassemblés aux joints de grains. Fig. 3 b. Ainsi, de part et d'autre de la transformation observée par dilatométrie, on retrouve la même phase  $(U, Pu)_2 Ti$ . Il nous est impossible de retenir la phase de haute température par trempe à l'huile. En opérant dans les mêmes conditions avec un alliage U 10 % Ti il en est de même. La phase gamma n'est pas retenue et on obtient un alliage uniquement formé de  $U_2 Ti$  (diagramme figure 4). Signalons d'ailleurs que d'après une étude de Knapton (23) et nos propres données le domaine du composé  $U_2 Ti$  est beaucoup plus étroit que sur le diagramme publié.
- Le dernier traitement effectué, avec recuit intermédiaire et refroidissement lent jusqu'à 20°C fait apparaître une structure à 3 phases. Figure 3 c. Les rayons X montrent la présence de la phase  $(U, Pu)_2 Ti$  en très grande quantité. Les deux autres phases ne sont pas détectées. Des analyses effectuées avec le microanalyseur de Castaing ont permis d'identifier les trois

phases en présence et de préciser leurs compositions :

- matrice  $(U, Pu)_2 Ti$

$$U = 79,5 \pm 1\% \quad Pu = 14 \pm 1\% \quad Ti = 6,5 \pm 2\% \quad [\% \text{ pondéraux}]$$

- phase localisée aux joints des grains :

$$U = 38 \pm 1\% \quad Pu = 62 \pm 1\%$$

Cette phase correspond à la phase zêta des alliages U-Pu. Elle ne dissout pas de titane en quantité décelable par microanalyse.

- précipités aux formes arrondies - composés de titane. La présence d'uranium ou de plutonium n'est pas décelée.

•  
•     •

A partir de ces diverses données on peut tirer les indications suivantes :

- . Les alliages à 15 et 20 % de plutonium se trouvent , à 20°C, dans le même domaine à trois phases :  $(U, Pu)_2 Ti$  principalement, Ti et zêta - ce que les micrographies confirment.
- . La quantité de phase zêta est plus faible dans l'alliage à 15 % de Pu (figure 3 c et d).
- . La présence de titane en tant que troisième phase d'équilibre est nette. Dans tous les échantillons la répartition du titane est régulière. Si les précipités de titane provenaient d'une dissolution incomplète cette répartition serait totalement différente.
- . D'après la composition de la phase  $(U, Pu)_2 Ti$  déterminée par microanalyse, le composé  $U_2 Ti$  peut accepter en solution une quantité appréciable de plutonium et son domaine d'existence doit donc s'étendre assez loin dans le diagramme ternaire.

Le composé  $(U, Pu)_2 Ti$  a une structure hexagonale avec 3 atomes dans la maille élémentaire. Des atomes de plutonium remplaçant des atomes d'uranium, on note une légère augmentation des paramètres c :

$U_2Ti$	$a = 4,818 \text{ \AA}$	$c = 2,844 \text{ \AA}$
$(U, Pu)_2 Ti$	$a = 4,8310 \pm 0,0003$	$c = 2,8565 \pm 0,0006$ (15 % Pu)
$(U, Pu)_2 Ti$	$a = 4,8294 \pm 0,0003$	$c = 2,8600 \pm 0,0006$ (20 % Pu)

Figure 5.

Tableau des phases

(a) phases observées dans nos alliages

(b) phases probables à l'équilibre

	900°C	500°C	20°C
75 U 15 Pu 10 Ti (a)	$(U, Pu)_2 Ti + Ti$	$(U, Pu)_2 Ti + \gamma + Ti$	$(U, Pu)_2 Ti + \gamma + Ti$
(b)	$U \gamma$	$(U, Pu)_2 Ti + \gamma + Ti$	$(U, Pu)_2 Ti + \gamma + Ti$
70 U 20 Pu 10 Ti (a)	idem	idem	idem
(b)			

b) U-Pu-Zr

On a effectué les traitements suivants, après homogénéisation :

1000°C - maintien 90 heures puis trempe dans l'huile.

950°C - " 165 " " " " "

620°C - " 5 " " " " "

500°C - " 50 " " " " "

900°C - " 2 " suivi d'un refroidissement lent jusqu'à

350°C - maintien 340 heures et refroidissement jusqu'à 20°C

Un échantillon cyclé 115 fois entre 500 et 750°C a subi une décomposition à 500°C de 240 heures suivie d'un refroidissement lent jusqu'à 20°C.

- La structure d'un alliage brut de coulée est présentée sur la figure 6a.
- Les trempes depuis 1000° et 950°C entraînent la formation de la phase gamma. Il y a analogie avec le diagramme U-Zr où l'on observe une solution solide de zirconium bêta dans l'uranium gamma. Une autre phase visible par microscopie n'est pas identifiable par diffraction des rayons X, en raison de son faible pourcentage.
- Le traitement à 620°C était destiné à déterminer la nature des phases en présence entre les deux transformations observées par dilatométrie. Ce traitement favorise la formation d'une structure à grains assez gros (150 à 300 microns) dans lesquels de fins précipités sont disséminés. Les rayons X indiquent la présence de phase gamma en notable proportion et l'apparition des phases uranium bêta et U-Pu zêta.
- Après la trempe depuis 500°C, c'est-à-dire juste en dessous de la première transformation, la micrographie révèle une structure identique à la précédente tandis que les rayons X indiquent une transformation partielle de l'uranium bêta en uranium alpha. Les autres phases restent dans les mêmes proportions. On a donc  $U\gamma + U\beta + U\alpha + \text{zêta}$ . La phase gamma est hors d'équilibre.
- Les deux derniers traitements avec maintien à 350 et 500°C, cités en tête du paragraphe, ainsi qu'un traitement de 900 heures à 500°C, tous suivis d'un refroidissement lent jusqu'à 20°C, entraînent la formation d'une nouvelle phase. Quatre phases sont alors en présence :

gamma non décomposée

zêta en assez grande proportion

delta en faible quantité

alpha sous forme de traces (figure 6,b, c)

A l'état d'équilibre les phases normalement présentes seraient vraisemblablement zêta, delta et alpha.

La phase delta des alliages U-Zr a fait l'objet de plusieurs études dont les résultats sont assez différents en ce qui concerne la structure et les limites du domaine de cette phase (figure 7). Mueller (24) trouve une structure cubique centrée ( $a = 10,688 \text{ \AA}$ ) ainsi qu'Ivanov et Bagrov (25) ( $a = 10,695 \text{ \AA}$ ). Holden et Seymour (26) ont déterminé une structure cubique à faces centrées. Enfin Silcock (27) indique une structure hexagonale ( $a = 5,03 \text{ \AA} - c = 3,08 \text{ \AA}$ ) de même que Barnard (28). L'oxygène et l'azote présents dans les alliages semblent avoir un effet notable sur les limites de la phase delta, ce qui pourrait expliquer l'imprécision du domaine d'existence dans les diagrammes.

La structure de la phase delta des alliages U-Pu-Zr est difficile à préciser en raison :

- de la faible quantité de cette phase dans nos alliages,
- de la présence de zêta à structure cubique simple ( $a = 10,692 \text{ \AA}$  pour 65 at Pu et 35 at % U) dont les nombreuses raies de diffraction sont très voisines de celles de delta ( $a \text{ U-Zr} = 10,688 \text{ à } 10,695 \text{ \AA}$ ).

Tableau des phases

- (a) phases observées dans nos alliages
- (b) phases probables à l'équilibre

	900°C	620°	500°	20°
75 U 15 Pu 10 Zr (a)	U $\gamma$	U $\gamma$ + U $\beta$ + $\zeta$	(U $\gamma$ ) + $\zeta$ + U $\beta$ (*) + U $\alpha$	(U $\gamma$ ) + $\zeta$ + $\delta$
(b)	U $\gamma$	?	$\zeta$ + $\delta$ + U $\alpha$	$\zeta$ + $\delta$ + U $\alpha$
70 U 20 Pu 10 Zr (a)	idem			
(b)				

(\*) La présence de U  $\beta$  provient de la décomposition lente de U  $\gamma$  d'une part et d'une dissociation incomplète d'U  $\beta$  en U  $\alpha$  d'autre part.



## 6° Cyclages thermiques

Ils sont effectués dans un dilatomètre à trépied optique, à enregistrement photographique et fonctionnant sous vide secondaire de  $10^{-6}$  mm de mercure. Cet appareil est utilisé pour la détermination des coefficients de dilatation. L'échantillon communique ses dilatations (ou contractions) au miroir par l'intermédiaire d'une tige en silice maintenue en contact grâce à un ressort très faible : pression d'environ 10 grammes par millimètre carré sur l'échantillon.

Les vitesses de montée et de descente en température sont de  $150^{\circ}\text{C}/\text{heure}$ .

### a) U-Pu-Ti

On a effectué 45 cycles entre  $600^{\circ}$  et  $900^{\circ}\text{C}$ , c'est-à-dire de part et d'autre de la transformation ( $650^{\circ} \sim 830^{\circ}\text{C}$ ). On note l'existence de contractions rémanentes, les courbes  $\Delta l_{\theta}$  successives étant parallèles mais non superposées. Les longueurs mesurées avant et après cyclage indiquent une contraction de 0,11 millimètre pour un échantillon de 17,75 millimètres de longueur à l'origine, soit une contraction de 0,6 %.

L'alliage ne se fissure pas et son aspect extérieur est inchangé.

### b) U-Pu-Zr

Deux séries de cyclages entre  $500$  et  $750^{\circ}\text{C}$  ont été effectuées.

La première a comporté 115 cycles. L'alliage, reposant en ses deux extrémités sur un support en V, a subi un flambage et s'est contracté. De plus, l'empreinte du poussoir en silice est visible sur la surface de l'échantillon en contact.

La deuxième série de cyclages effectuée sur un autre alliage a comporté 24 cycles. Les mêmes phénomènes se sont reproduits.

La limite d'utilisation normale est donc 750°C avec les alliages U-Pu-Zr à 15 et 20 % de plutonium.

### 7° Tenue à l'oxydation dans l'air

Par comparaison d'alliages bruts de coulée et d'alliages ayant subi des traitements thermiques on étudie l'influence de ces traitements sur la tenue à l'oxydation.

Les essais ont consisté à maintenir les échantillons dans l'air pendant plusieurs mois, à 25°C environ et à suivre leur évolution notamment par pesée et observation visuelle. Le degré hygrométrique de l'air variait entre 60 et 90 %.

#### a) U-Pu-Ti

- alliage brut de coulée : on ne note aucun changement après 6 mois d'exposition dans l'air.
- alliage ayant subi 45 cycles entre 600 et 900°C, c'est-à-dire de part et d'autre de la transformation : on ne note pas de modification après 2 mois d'exposition. Les essais se poursuivent.

#### b) U-Pu-Zr

- alliage brut de coulée : aucun changement n'est noté après 6 mois d'exposition.
- alliage ayant subi 115 cycles entre 500 et 750°C, de part et d'autre des deux transformations : aucun changement n'est noté après 2 mois. Les essais se poursuivent.
- alliage ayant subi un traitement de 230 heures à 500°C : l'alliage semble plus oxydable. Bien que les décompositions à température moyenne soient très lentes avec les alliages U-Pu-Zr, on forme, par le traitement à 500°C, un peu de phase zêta. Cette plus grande sensibilité à l'oxydation se

manifeste surtout sur les surfaces polies, préparées micrographiquement. Cependant la tenue à l'oxydation ne semble pas compromise pour autant.

Avec les deux sortes d'alliages, les échantillons à l'état brut de coulée sont très stables.

### 8° Laminage

Les caractéristiques principales du laminoir sont les suivantes :

- rouleaux cylindriques de diamètre 120 mm et de longueur 150 mm
- vitesse de rotation des rouleaux 15 tours par minute.

Pour le préchauffage éventuel des échantillons le laminoir comporte un four annexe. Toute l'installation est placée dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon purifié.

Les dimensions initiales des échantillons cylindriques sont :  
diamètre 6 mm - longueur 20 mm.

#### a) U-Pu-Zr

- laminage à froid - passe  $\frac{5}{100}$  mm : l'échantillon se casse .
- laminage à 500°C - passe  $\frac{10}{10}$  mm : on note des criques importantes .
- laminage à 800°C - entre chaque passe l'échantillon est porté pendant 15 minutes à 900°C : l'alliage se lamine facilement

1ère et 2ème phases :  $\frac{10}{10}$  mm

3ème passe :  $\frac{7}{10}$  mm

4ème passe :  $\frac{6}{10}$  mm

5ème et 6ème passes :  $\frac{4}{10}$  mm

Le taux de réduction  $\frac{E - e}{e} \times 100$  est de 110 % .

On constate que le laminage de ces alliages n'est possible que dans le domaine de température où ils présentent la structure  $U\gamma$ .

b) U-Pu-Ti

- laminage à froid : l'échantillon se fracture .
- laminage à 900°C : les conditions et les résultats sont les mêmes qu'avec les alliages U-Pu-Zr laminés à 800°C.

Le laminage des alliages U-Pu-Ti doit s'effectuer dans la zone de température où ils présentent la structure  $U\gamma$ .

9° Densités - duretés

- densités mesurées à 20°C, en g/cm<sup>3</sup> - erreur relative maximale 0,6%

Composition	brut de coulée	trempe 900°C	trempe 500°
75 U 15 Pu 10 Zr	15,67	15,79	15,74
70 U 20 Pu 10 Zr	15,73	15,65	15,64
75 U 15 Pu 10 Ti	14,55	14,59	14,60
70 U 20 Pu 10 Ti	14,52	14,48	14,57

La densité du composé  $(U, Pu)_2 Ti$  calculée à partir des paramètres cristallins est : 14,70.

- durestés Vickers en  $\text{kg/mm}^2$  - charge de 10 kg -  
erreur relative maximale 2 %.

Composition	trempe 900°C	trempe 620°	trempe 500°
75 U 15 Pu 10 Zr	488	428	426
70 U 20 Pu 10 Zr	480	415	417
75 U 15 Pu 10 Ti	400	410	400
70 U 20 Pu 10 Ti	355	364	355

V - COMPARAISON DES PROPRIETES DES ALLIAGES

U-Pu, U-Pu-Mo, U-Pu-Nb, U-Pu-Ti, U-Pu-Zr

On a rassemblé dans le tableau suivant un certain nombre de propriétés des alliages à 20 % de plutonium et 10 % d'élément ternaire. Les propriétés défavorables sont soulignées.

	U-Pu	U-Pu-Mo	U-Pu-Nb	U-Pu-Ti	U-Pu-Zr
Température du Solidus (°C)	940	960	1075	> 1100	> 1100
Nombre de transformations entre 20 & 800°C	3	1	2	1	2
Stabilité thermique entre 20° et ...	572°C	525	570	647	586
Coefficients de dilatation linéaire entre 20 & 500°C environ ( x 10 <sup>6</sup> )	21	16	17,8	16	17,3
Densités à 20°C ( g/cm <sup>3</sup> )	18,8	17,15	16,5	14,57	15,64
Teneur du 3ème élément ( % at. )	0	21,66	22,17	35,60	22,50
Densité en plutonium ( g/cm <sup>3</sup> d'alliage)	3,7	3,4	3,3	<u>2,9</u>	3,1

	U-Pu	U-Pu-Mo	U-Pu-Nb	U-Pu-Ti	U-Pu-Zr
Dureté à l'état décomposé (unités Vickers)	300	320	360	355	415
Présence de la phase U-Pu zêta	<u>oui</u>	<u>oui</u>	<u>oui</u>	très faible quantité	<u>oui</u>
Tenue dans l'air	<u>mauvaise</u>	bonne	bonne	excellente	bonne
Elaboration, mise en forme	facile	facile	<u>difficile</u>	facile	facile
Fragilité des alliages coulés au four à arc	<u>fragile</u>	peu fragile	<u>fragile</u>	peu fragile	<u>fragile</u>
Tenue au cyclage thermique	<u>mauvaise</u>	bonne	bonne	bonne	<u>fluage dès 750° C</u>
Résistivité électrique en micro-ohm. cm à 23° C		80	77	103	86
Conductibilité thermique calculée en watt. cm/cm <sup>2</sup> à 23° C /° K [à ±10%]		$9,0 \cdot 10^{-2}$	$9,4 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	$8,4 \cdot 10^{-2}$

Parmi les nombreux facteurs importants dans le choix d'un combustible nucléaire on peut citer, d'un point de vue purement métallurgique :

1. la tenue sous irradiation
2. la conductibilité thermique
3. les facilités de fabrication
4. la stabilité thermique
5. la température de fusion

### 1° Tenue sous irradiation

Le gonflement des alliages métalliques, propriété malheureusement courante, peut être minimisée en utilisant un gainage suffisamment résistant. Parmi les divers types d'alliages étudiés des échantillons d'U-Pu-Mo gainés ont fait l'objet d'une mise en pile dans EL 3. Pour déterminer l'influence de la gaine sur le gonflement trois épaisseurs différentes de gainage avaient été prévues. Les caractéristiques principales de cet essai sont résumés ci-après :

- alliages bruts de coulée au four à arc
- composition pondérale 70 U 20 Pu 10 Mo
- gaine de niobium d'épaisseur 0,3 - 0,4 - 0,5 mm
- températures d'irradiation : 400°, 450°, 500°, 550°C.

L'examen de ces échantillons est actuellement en cours.

Pour permettre d'évaluer le gonflement et afin de comparer les résultats à ceux obtenus dans les premières irradiations d'alliages U-Pu-Mo non gainés, une série d'alliages U-Pu-Nb, U-Pu-Ti, U-Pu-Zr également non gainés est en cours d'irradiation dans EL 3. Les caractéristiques principales de cet essai sont les suivantes :

- alliages bruts de coulée au four à arc
- composition 75 U 15 Pu 10 M avec M = Ti, Nb ou Zr
- température d'irradiation : 450, 500, 550 et 600°C

### 2° Conductibilité thermique

C'est l'une des caractéristiques les plus intéressantes des alliages métalliques.

Le tableau (pages 21 et 22) donne les valeurs de la conductibilité thermique déduites de la résistivité électrique par application de la loi de Wiedemann-Franz. D'après nos observations expérimentales cette loi est en effet applicable aux alliages considérés.



Les alliages U-Pu-Mo, U-Pu-Nb et U-Pu-Zr sont équivalents. On remarquera que la conductibilité thermique de l'alliage U-Pu-Ti présente une valeur un peu plus faible.

### 3° Facilités de fabrication

La fabrication des alliages U-Pu-Nb présente des difficultés, la dissolution du niobium étant plus difficile que celle du molybdène ou du titane par exemple.

Les trois autres types d'alliages ne présentent, par contre, aucune difficulté notable.

Par ordre de facilité croissante pour l'élaboration et la mise en forme on peut classer U-Pu-Zr, U-Pu-Mo, U-Pu-Ti.

### 4° Stabilité thermique

Avec aucun des alliages considérés on ne note de brusques variations des dimensions. Les alliages U-Pu-Ti présentent un changement de dimensions un peu plus important que les autres alliages (dilatation d'environ 1 %) mais cet effet est étalé sur 100 à 150°C ce qui en limite beaucoup les conséquences. On notera également que lorsque la concentration en plutonium diminue, le domaine de stabilité s'étend :

de 20° à 650°C pour l'alliage 70 U 20 Pu 10 Ti

de 20° à 760°C pour l'alliage 75 U 15 Pu 10 Ti

### 5° Température de fusion

Les températures du solidus augmentent lorsque l'on considère les alliages U-Pu, U-Pu-Mo, U-Pu-Nb, U-Pu-Ti et U-Pu-Zr. Les températures respectives sont 940°, 960°, 1075°, >1100°, >1100°C.

En conclusion, les alliages U-Pu-Ti semblent présenter un intérêt particulier parmi tous les alliages considérés ici.

Leurs caractéristiques intéressantes sont les suivantes :  
facilité d'élaboration et de mise en forme - stabilité thermique étendue - tenue dans l'air excellente - quantité de phase zêta très faible - fragilité faible - température de fusion commençante élevée - tenue excellente au cyclage thermique.

Parmi les facteurs légèrement défavorables nous citerons :  
une dilatation de 1 % lors de la transformation, compensée par un étalement sur 100 à 150°C - une densité en plutonium et une conductibilité thermique légèrement plus faibles que les autres alliages. Il reste à connaître les caractéristiques neutroniques et la tenue sous radiations, ce dernier point étant en cours d'étude.

Parmi les autres alliages ternaires les U-Pu-Zr présentent un défaut important : celui de fluer dès la température de 750°C environ.

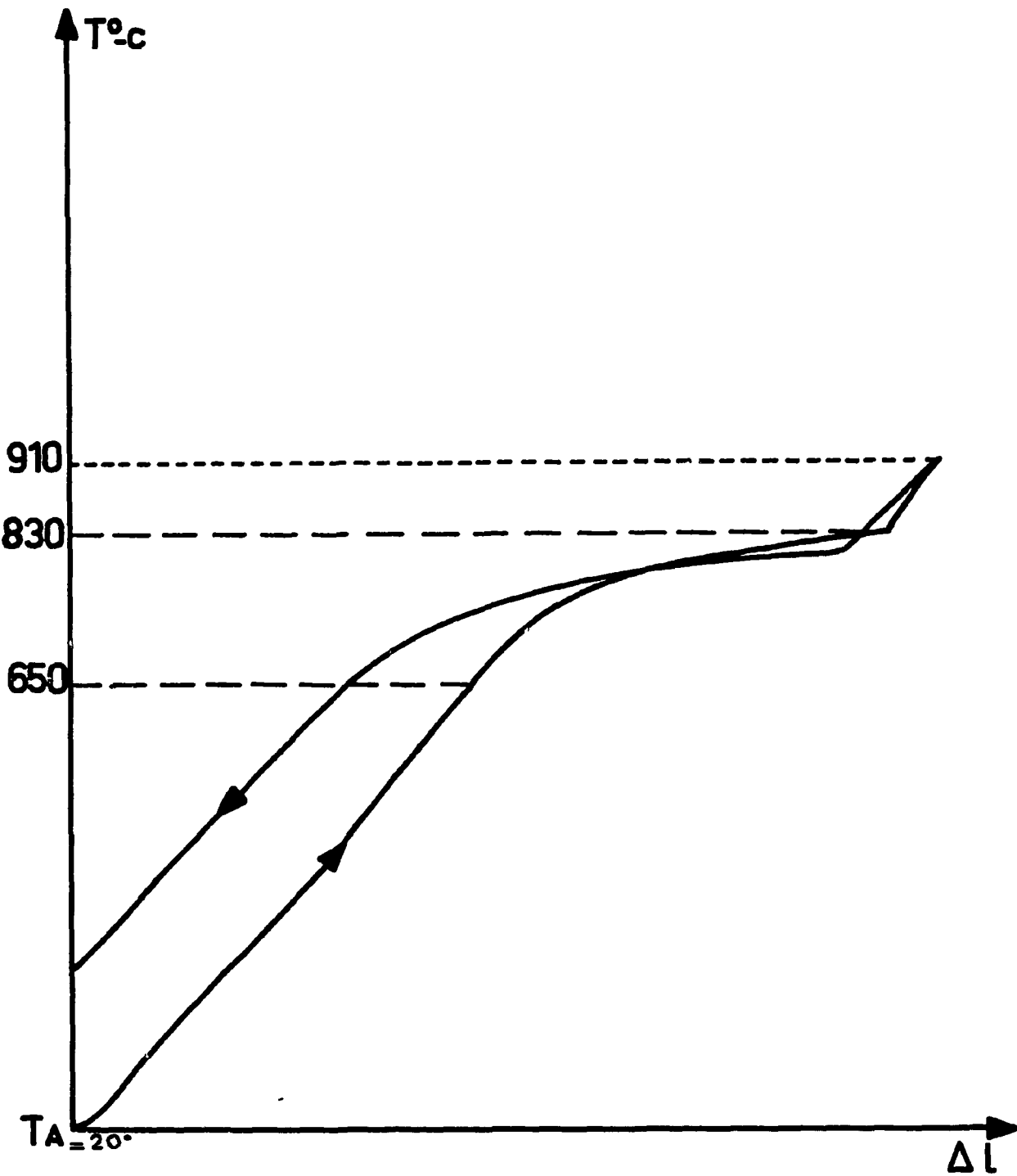
*Manuscrit reçu le 27 mai 1964.*

VI - BIBLIOGRAPHIE

- ( 1 ) A. A. BOCHVAR et coll. - 2ème Conférence de Genève 1958  
Communication 15/P/2197
- ( 2 ) A. S. COFFINBERRY et coll -  
2ème Conférence de Genève 1958  
Communication 15/P/1046
- ( 3 ) M. B. WALDRON et coll. - 2ème Conférence de Genève 1958  
Communication 15/P/71
- ( 4 ) F. H. ELLINGER, R. O. ELLIOTT, E. M. CRAMER -  
J. Mat. Nucl., 3, 233 - 1959
- ( 5 ) L. R. KELMAN - Rapport A. N. L. - F. G. F. - 73 - 1957
- ( 6 ) J. H. KITTEL, L. R. KELMAN -  
Rapport A. N. L. 5.706 - 1958
- ( 7 ) H. H. CHISWICK et coll. - 2ème Conférence de Genève 1958  
Communication 15/P/713
- ( 8 ) S. T. KONOBEVSKY et coll. -  
2ème Conférence de Genève 1958  
Communication 15/P/2230
- ( 9 ) J. K. CRITCHLEY, D. SINCLAIR -  
Rapport AERE M - 424 - 1959
- (10) H. PARUZ - Rapport CEA n° 2321 - 1963
- (11) P. G. MARDON, J. P. EVANS, D. J. HODKIN, J. M. NORTH,  
J. H. PEARCE -  
Plutonium 1960 - Grison - Lord - Fowler.  
Communication n° 7

- (12) F. ANSELIN - Plutonium 1960 - Grison - Lord - Fowler.  
(Cleaver Hume - Londres)  
Communication n° 20
- (13) R. BOUCHER - Plutonium 1960 - Grison - Lord - Fowler.  
Communication n° 19, p. 352
- (14) R. BOUCHER - Journal des Matériaux Nucléaires.  
Vol. 6 n° 1 - 1962
- (15) D.M. POOLE, J.K. CRITCHLEY, J.A.C. DAVIDSON, P.M. FRENCH,  
E.N. HODKIN, M.J.F. NOTLEY -  
Plutonium 1960 - Grison - Lord - Fowler  
Communication n° 8, p. 627
- (16) M. MOUCHNINO - Plutonium 1960 - Grison - Lord - Fowler  
Communication n° 21, p. 649
- (17) J. ABGRALL, P. BARTHELEMY, R. BOUCHER -  
Etude d'alliages U-Pu-Nb à 20 % en poids  
de plutonium.  
Rapport CEA n° 2.300 - 1963
- (18) V.W. STORHOK, J.E. GATES -  
Progress relating to civilian application.  
B.M.I. n° 1639
- (19) S.T. KONOBEVSKY - Proceedings of Conference on the Peaceful  
Uses of Atomic Energy - Moscou - 1955
- (20) P.G. MARDON, H.R. HAINES, J.H. PEARCE, M.B. WALDRON -  
Journal of the Institute of Metals -  
Vol. 86 - 1957/58
- (21) F.W. SCHONFELD - The Metal Plutonium.  
The University of Chicago Press - 1961
- (22) E. AVIVI - Etudes d'alliages Plutonium-Fer et d'allia-  
ges Uranium-Plutonium-Fer.  
Thèse Université de Paris - 1964  
Rapport CEA (1964) - à paraître
- (23) A.G. KNAPTON - J. Inst. Metals - vol 83 - n° 12 - 1955
- (24) M.H. MUELLER - Acta Crystallographica. 8, 1955, 849-850
- (25) O.S. IVANOV, G.N. BAGROV -  
Gosatomizdat - Moscou - 1961
- (26) A.N. HOLDEN, W.E. SEYMOUR -  
Trans. AIME, 206, 1957, 1312/1316
- (27) J.M. SILCOCK - Trans. AIME, 209, 1957, 521
- (28) BARNARD - Proc. Phys. Soc. London 1961, 78

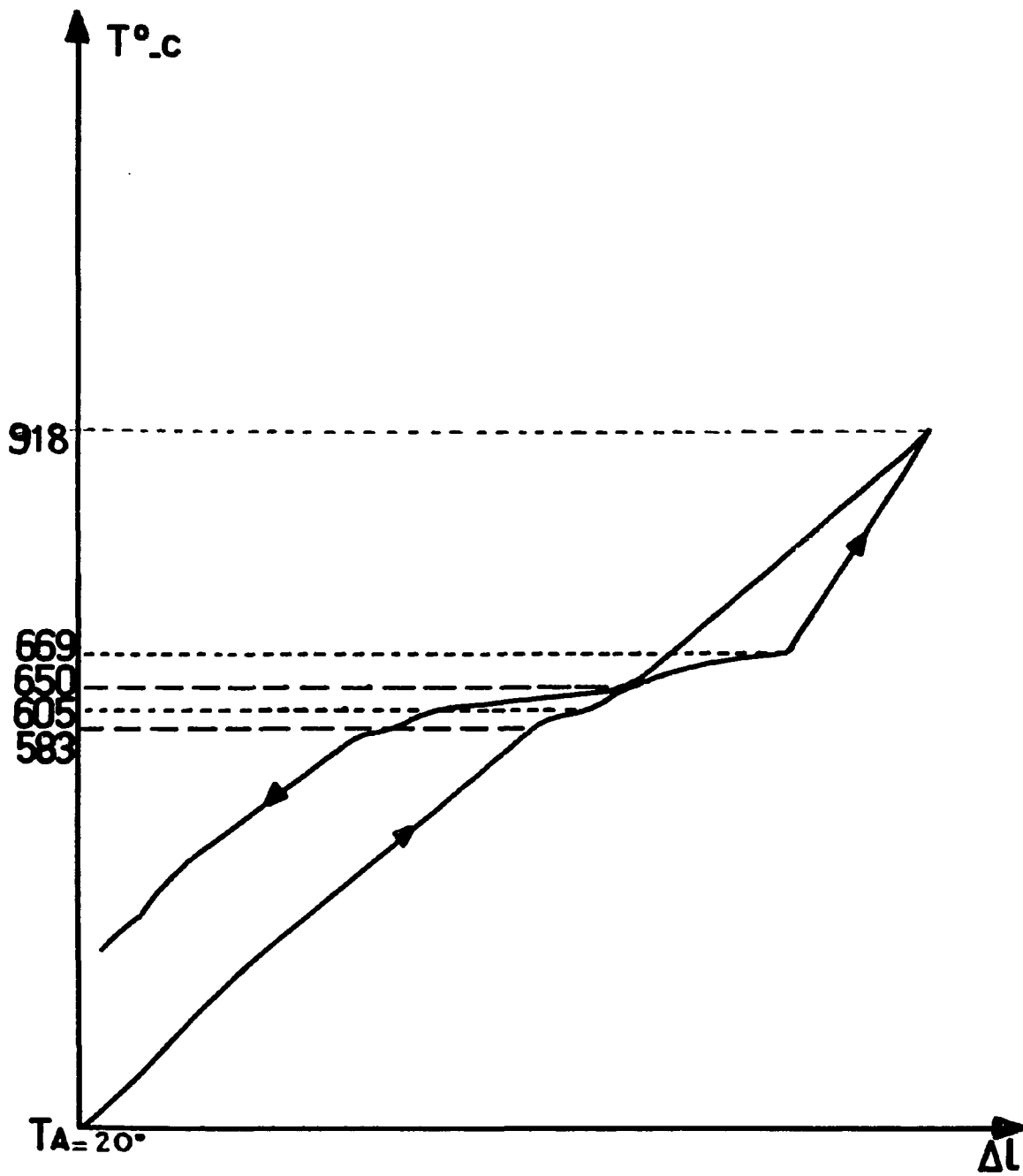




Courbe allongement - température

70 U 20 Pu 10 Ti  
 amplification : 300 ( $\Delta L$ )      310 ( $T^\circ$ )  
 longueur d'échantillon : 20 mm

Figure: 1



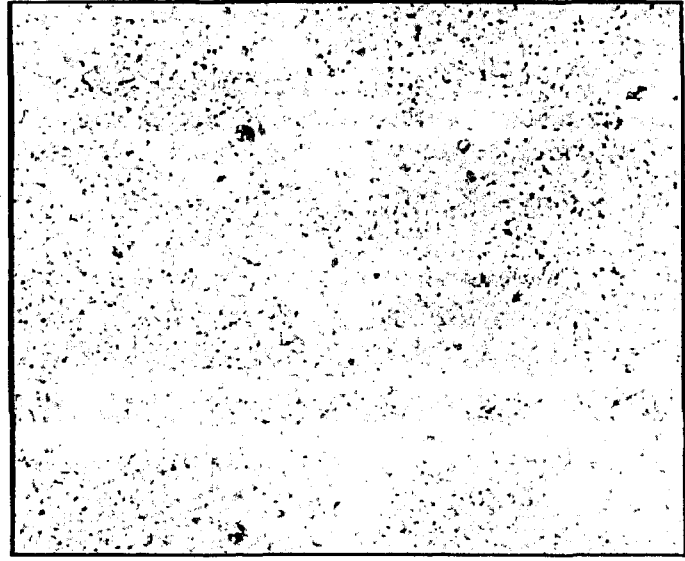
Courbe allongement - température

70 U 20 Pu 10 Zr  
 amplification 300 ( $\Delta l$ ) 310 ( $T^{\circ}$ )  
 longueur d'échantillon : 20 mm

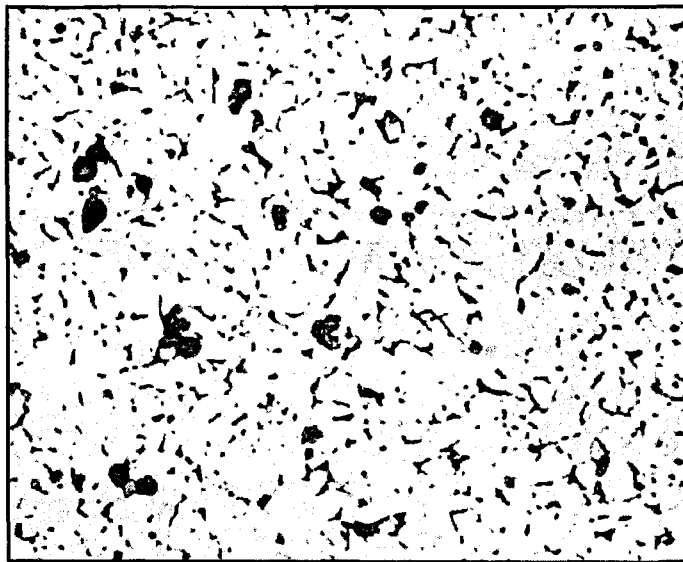
Figure: 2



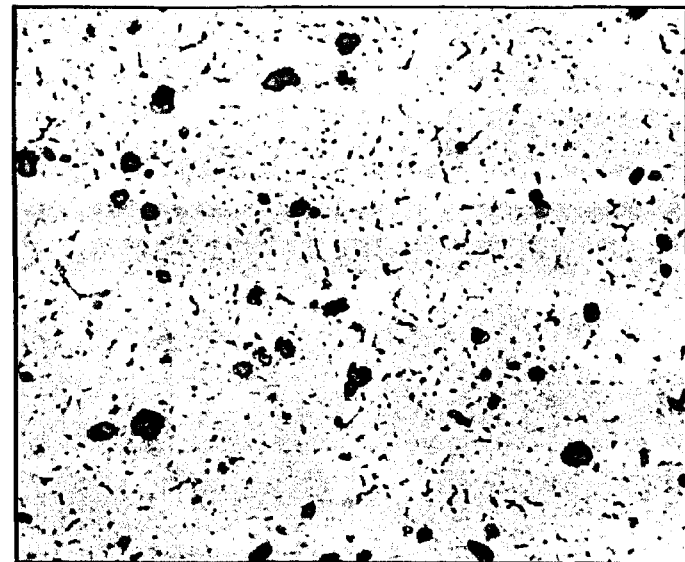
a) - 70 U 20 Pu 10 Ti  
x 175  
Alliage brut de coulée



b) - 70 U 20 Pu 10 Ti  
x 350  
Maintien 500° C - 50h + trempe



c) - 70 U 20 Pu 10 Ti  
x 175  
600° C - 24 heures + refroidissement  
jusqu'à 20° C - matrice (U, Pu)<sub>2</sub> Ti,  
phases zêta et titane



d) - 75 U 15 Pu 10 Ti  
x 175  
600° C - 24 heures + refroidissement  
jusqu'à 20° C - matrice (U, Pu)<sub>2</sub> Ti -  
phases zêta et titane  
(la phase zêta, aux joints de grains, est  
en quantité plus faible).

Alliages U Pu Ti

Figure 3



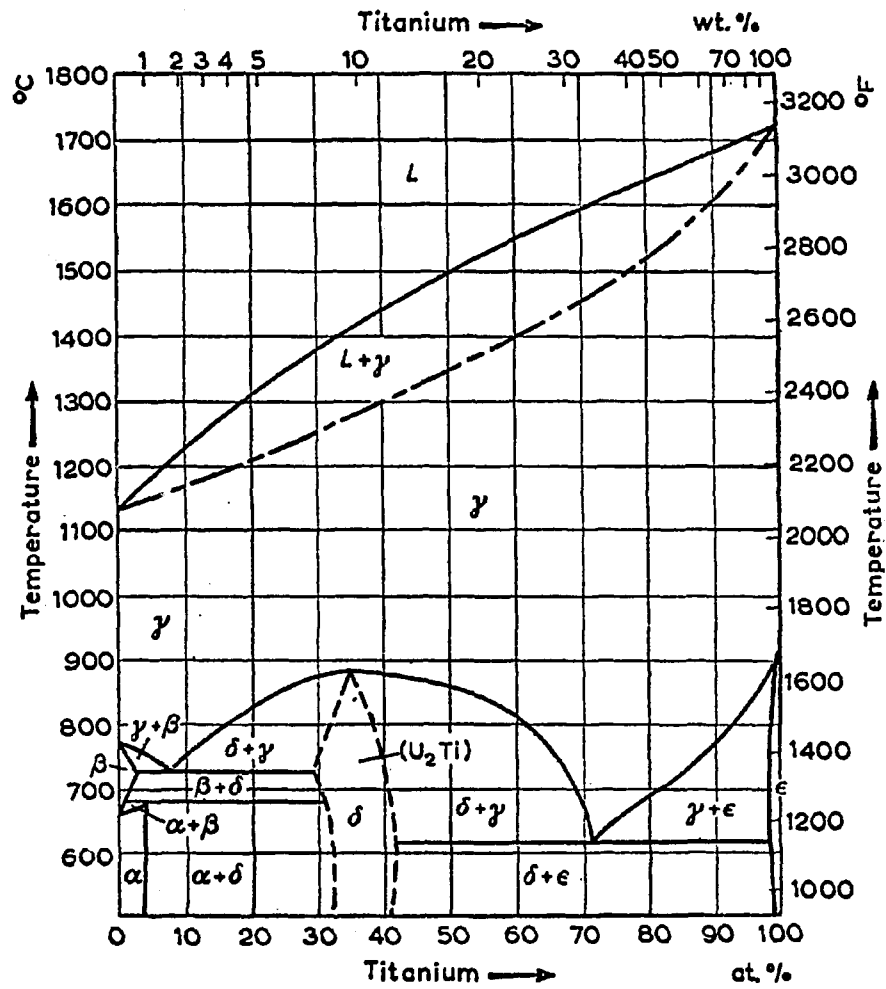


Diagramme U-Ti

"Metallurgy and Fuels" Vol. 1

F.G. Foote

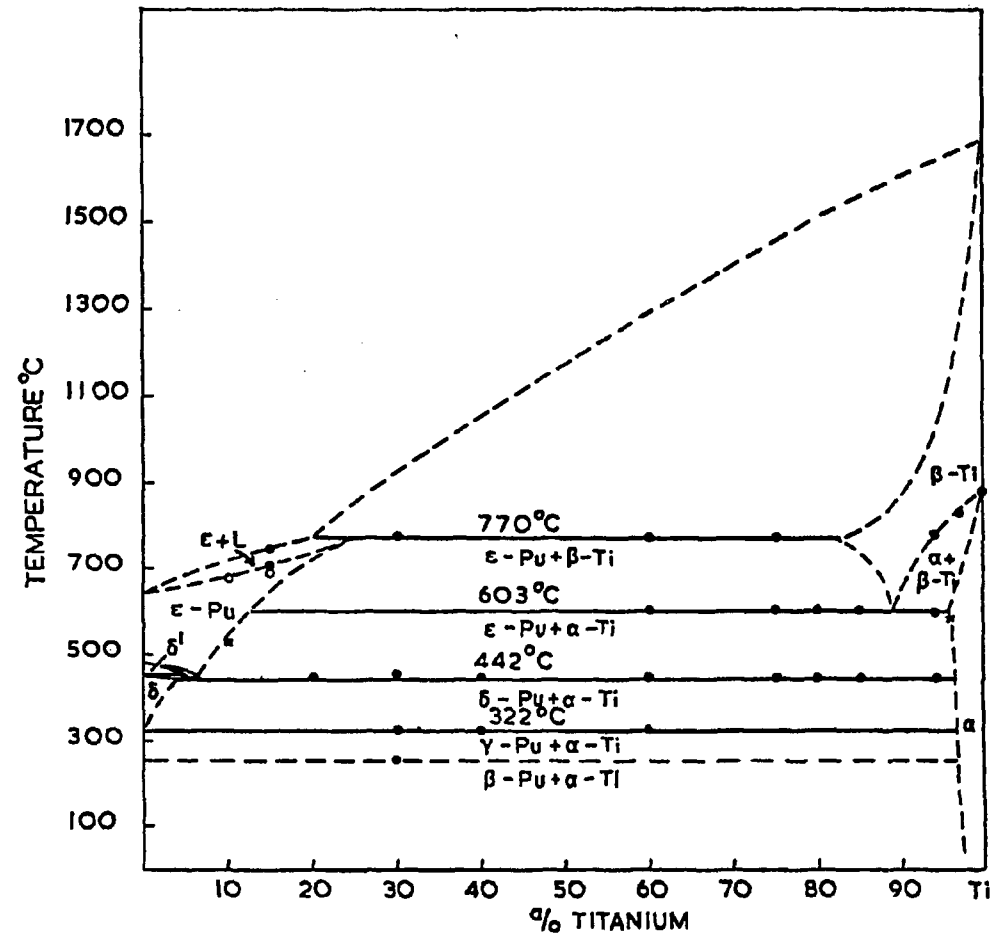


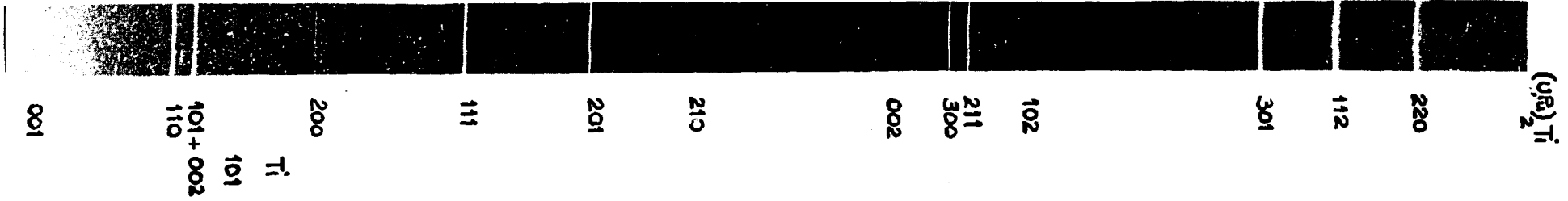
Diagramme Pu-Ti

"Plutonium 1960" p. 278

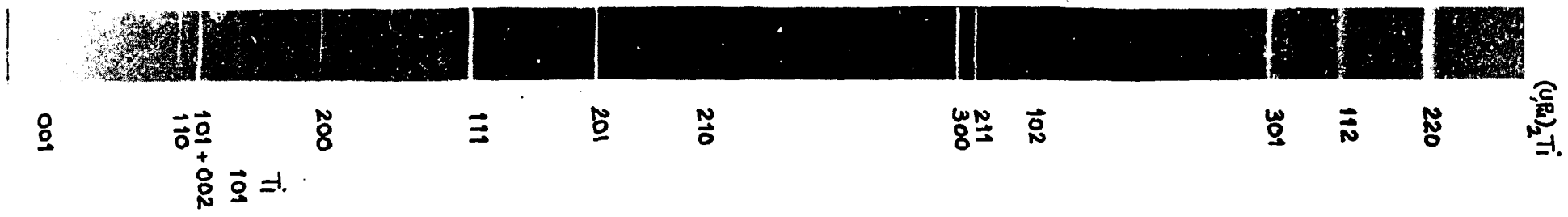
Poole - Bale - Mardon....

Figure 4

Spectres de diffraction de deux alliages U - Pu - Ti  
Méthode Seeman - Bohlin par réflexion  
 $\lambda_{Cr K \alpha}$

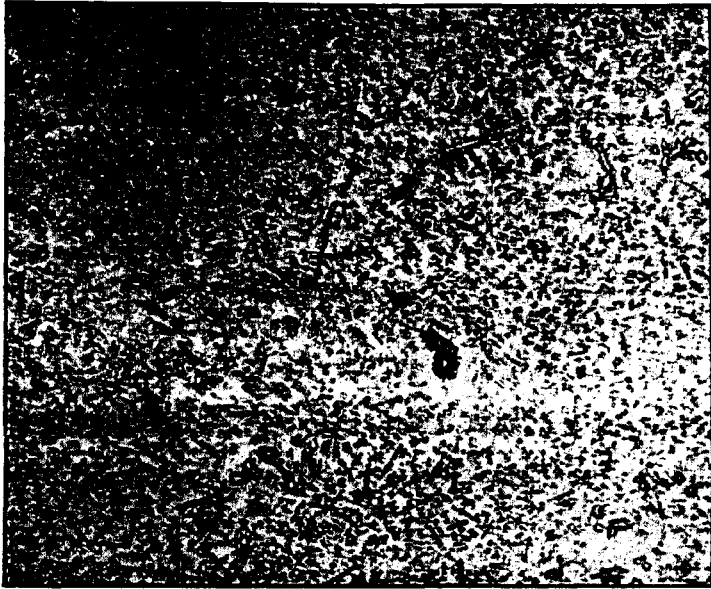


U 70 Pu 20 Ti 10  
Alliage homogénéisé. De 1000° refroidissement jusqu'à 20° C.

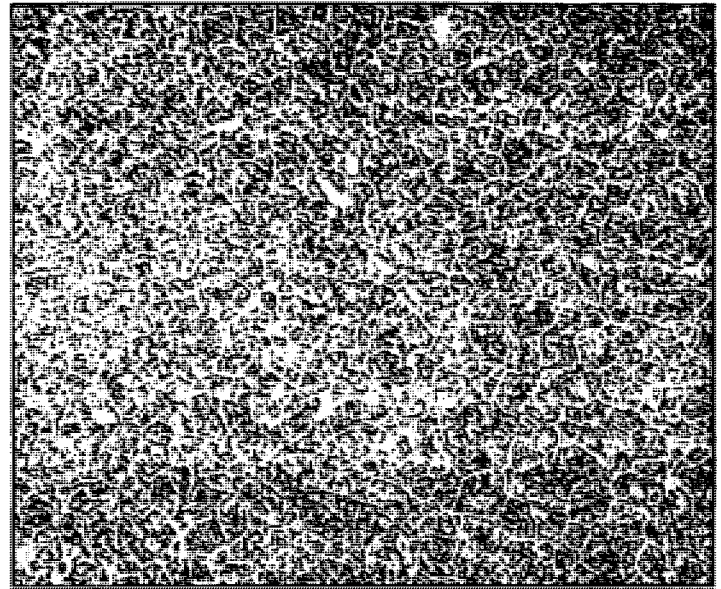


U 75 Pu 15 Ti 10  
Alliage homogénéisé. De 1000° refroidissement jusqu'à 20° C.

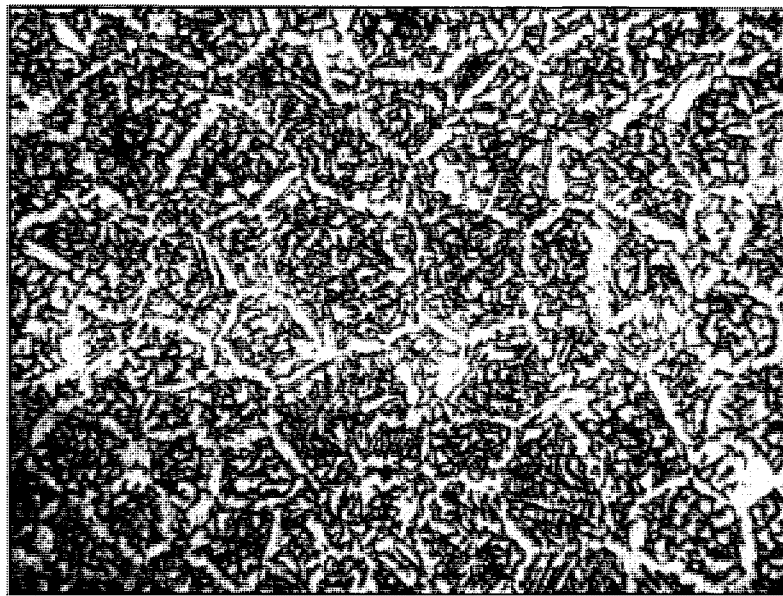
Figure 5



a) - 70 U 20 Pu 10 Zr  
x 175  
Alliage brut de coulée



b) - 70 U 20 Pu 10 Zr  
x 175  
500° C 240 heures + refroidissement  
jusqu'à 20° C.



c) 70 U 20 Pu 10 Zr  
x 700  
500° C - 240 heures + refroidissement  
jusqu'à 20° C - phases gamma, delta et  
zêta.

Alliages U Pu Zr

Figure 6

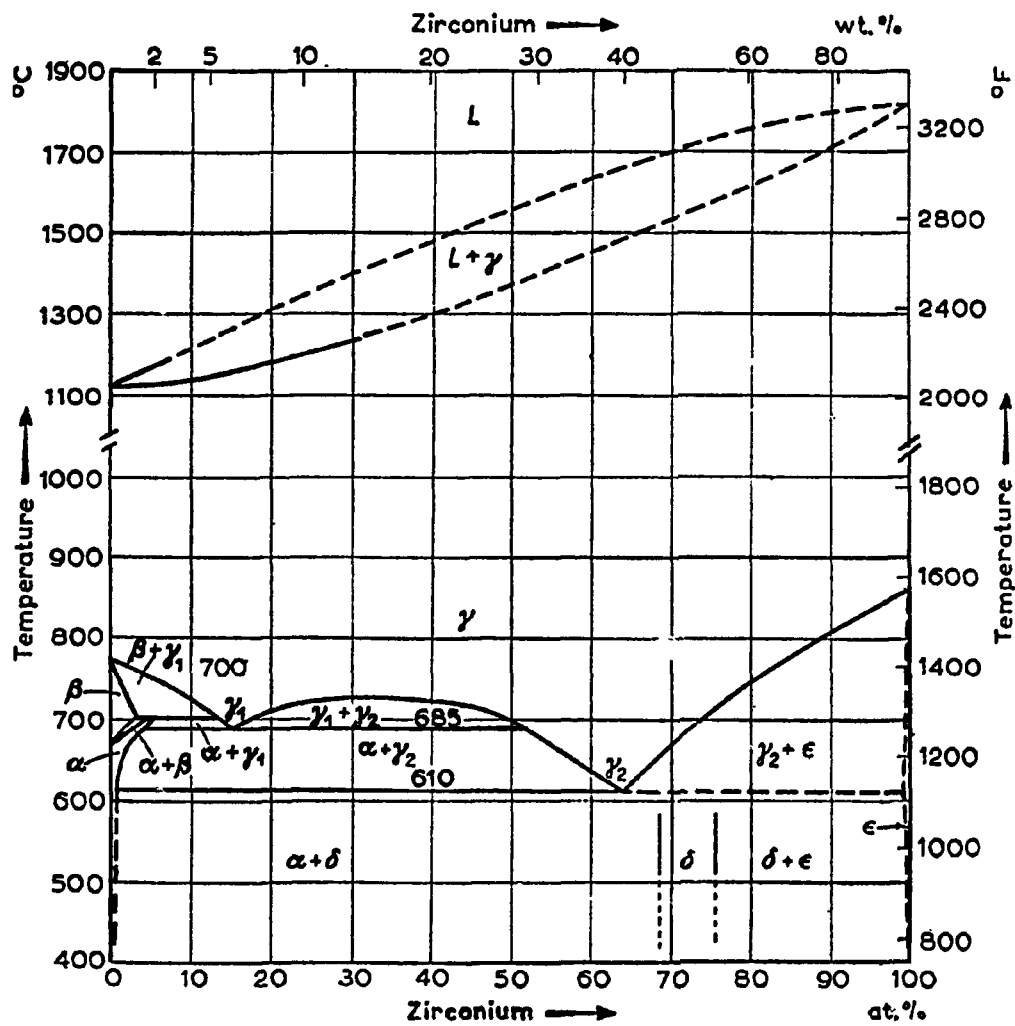


Diagramme U - Zr

"Metallurgy and Fuels" Vol. 1

F.G. Foote

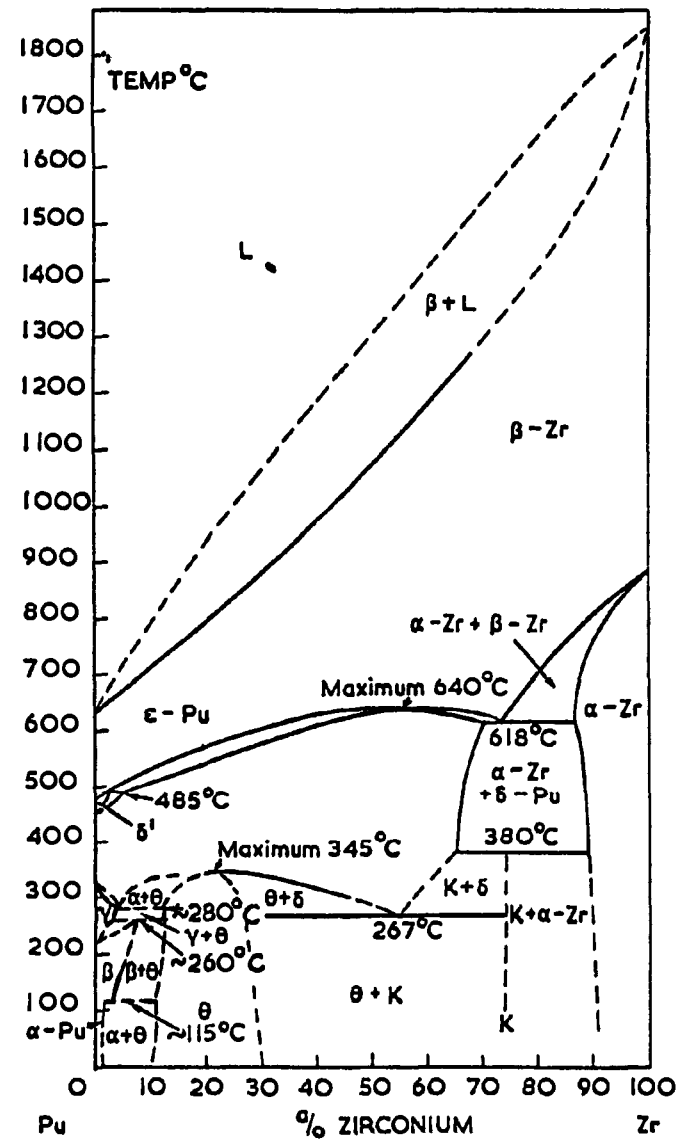


Diagramme Pu - Zr

"Plutonium 1960" p. 269

Poole - Bale - Mardon ...

Figure 7



**FIN**