

CEA 2300 - ABGRALL J., BARTHELEMY P., BOUCHER R.

ETUDE D'ALLIAGES U-Pu-Nb A 20 POUR CENT EN POIDS DE PLUTONIUM
(1963)

Sommaire. - Les alliages à 20 pour cent de plutonium, 10 - 20 - 30 - 40 - 50 - 60 pour cent de niobium et le complément en uranium ont été étudiés du point de vue de leur possibilité d'emploi comme combustible.

Les problèmes d'élaboration, de mise en forme et d'homogénéisation sont présentés. Ils sont relativement délicats.

On a déterminé par analyse thermique, dilatométrie, micrographie et diffraction des rayons X les températures de transformation à l'état solide, les coefficients de dilatation et la nature des phases.

Pour des teneurs analogues, on retrouve de nombreux points communs avec les alliages U-Pu-Mo : présence de la phase zêta des U-Pu à température moyenne, coefficients de dilatation analogues, bonne tenue en cyclage thermique et bonne résistance à l'oxydation dans l'air malgré la présence de la phase zêta.

Des essais d'irradiation dans EL₃ vont être entrepris.

CEA 2300 - ABGRALL J., BARTHELEMY P., BOUCHER R.

STUDY OF URANIUM - 20 WT PER CENT PLUTONIUM-NIOBIUM ALLOYS
(1963)

Summary. - U-Pu-Nb alloys containing 20 wt per cent Pu and 10 - 20 - 30 - 40 - 50 or 60 wt per cent Nb have been studied principally to determine the feasibility of their use as fuel element.

The fabrication, casting and homogeneisation presented certain difficulties due specially to niobium.

The transformation temperatures, thermal expansion coefficients and nature of phases have been determined by thermal analysis, dilatometry, micrography and X Rays diffraction. For similar compositions, U-Pu-Mo and U-Pu-Nb alloys have many common points concerning the presence of zeta phase (up to 40 wt per cent Nb), the coefficients of expansion, the good behaviour during thermal cyclings and the good resistance to air oxydation in spite of zeta phase. In consequence, irradiation tests in EL₃ reactor (SACLAY) will be carried out in the near future.

**PREMIER MINISTRE
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE**

**ETUDE D'ALLIAGES U-Pu-Nb
A 20 POUR CENT EN POIDS DE PLUTONIUM**

par

J. ABGRALL , P. BARTHELEMY , R. BOUCHER

Rapport C.E.A. n°2300

**CENTRE D'ÉTUDES NUCLÉAIRES
DE FONTENAY-AUX-ROSES**

- Rapport C. E. A. n° 2300 -

Département du Plutonium
Service des Eléments Combustibles au Plutonium
et d'Etudes Radiométallurgiques
Section Métallurgie du Plutonium

ETUDE D'ALLIAGES U-Pu-Nb A 20 POUR CENT EN POIDS DE PLUTONIUM

par

J. ABGRALL, P. BARTHELEMY, R. BOUCHER

- 1963 -

TABLE DES MATIERES

	N° Page
I - Introduction	1
II - Résumé et conclusion	2
III - Techniques utilisées	3
1. Elaboration des alliages	3
2. Analyses	3
3. Dilatométrie	4
4. Analyse thermique différentielle	4
5. Micrographie	5
6. Diffraction des Rayons X	6
7. Conduite des expériences	6
IV - Résultats	7
1. Problème de fabrication	7
2. Homogénéisation des alliages	7
3. Températures de transformation	8
4. Diverses phases rencontrées dans les alliages	13
5. Duretés	16
6. Densités	17
7. Coefficients de dilatation	17
V - Discussion des résultats	18
VI - Bibliographie	21

ETUDE D'ALLIAGES U-Pu-Nb A 20 POUR CENT EN POIDS DE PLUTONIUM

I - INTRODUCTION

Dans le cadre des recherches entreprises sur les combustibles à base d'uranium et de plutonium pour les réacteurs rapides, l'addition d'un troisième élément permettant d'améliorer les caractéristiques métallurgiques des alliages U-Pu a conduit à une étude poussée des U-Pu-Mo (1 - 2 - 3 - 4).

Cependant, d'autres éléments d'addition favorisant la structure U γ tels que niobium, titane, zirconium sont envisageables. Parmi eux le niobium présente un certain nombre d'avantages (température de fusion élevée - 2470°C -, excellentes propriétés mécaniques à chaud, matériau de gaine intéressant ...).

On a particulièrement étudié les alliages à 20 % en poids de plutonium, 10 - 20 - 30 - 40 - 50 - 60 % de niobium et le complément en uranium. La composition de 20 % Pu a été choisie pour permettre une comparaison aisée avec les U-Pu-Mo précédemment étudiés à 20 % Pu (3, 4) et pour avoir une composition voisine de la teneur en plutonium envisagée pour le combustible métallique du réacteur rapide RAPSODIE de Cadarache (15 % Pu).

On s'est proposé d'étudier les problèmes de fabrication et d'homogénéisation et de déterminer les températures de transformation, la nature des phases et les coefficients de dilatation des alliages.

II - RESUME et CONCLUSION

On a étudié les alliages à 20 % en poids de plutonium, 10 - 20 - 30 - 40 - 50 - 60 % de niobium et le complément en uranium, du point de vue de leur possibilité d'emploi comme combustible.

Les problèmes d'élaboration, de mise en forme et d'homogénéisation sont présentés. Ils sont relativement délicats.

On a déterminé par analyse thermique, dilatométrie, micrographie et diffraction des Rayons X les températures de transformation à l'état solide, la nature des phases et les coefficients de dilatation.

Pour des teneurs comparables à celles des U-Pu-Mo précédemment étudiés on retrouve de nombreux points communs : présence de la phase zêta des U-Pu à basse température, coefficients de dilatation analogues quoique légèrement inférieurs, bonne tenue au cyclage thermique et bonne résistance à l'oxydation dans l'air malgré la présence de la phase zêta.

Des essais d'irradiation dans EL_3 vont être entrepris.

III - TECHNIQUES UTILISEES

1° Elaboration des alliages

Elle se fait par fusion simultanée des éléments uranium, plutonium et niobium dans un four à arc sous atmosphère d'argon purifié et avec une électrode de tungstène. Figure 1.

Les lingots sont retournés et fondus plusieurs fois de suite pour améliorer l'homogénéité. Les échantillons sont mis en forme dans le four à arc lui-même. La sole et les moules sont en cuivre refroidi par une circulation d'eau.

2° Analyses

a) Matériaux de départ. Analyse **spectrographique**

Uranium C 80 à 100 ppm

Niobium Les deux principaux éléments sont Ta < 500 ppm
et C : 100 ppm

Plutonium Les principales impuretés sont :

Al < 50	Ca 300	Fe 100	Mg 80	Ni 150
P < 100	Pb 80	Zn < 50		

b) Alliages.

Aucune analyse chimique n'a été effectuée. Les compositions indiquées sont probablement très voisines des compositions réelles car aucune perte de poids n'a été constatée à la suite des élaborations.

3° Dilatométrie

On a employé un dilatomètre A. D. A. M. E. L. du type Chèvenard, placé en boîte à gants et fonctionnant sous vide secondaire. Les courbes sont obtenues par enregistrement photographique. La tête dilatométrique est telle que la dilatation de l'étalon - pyros - donne un déplacement du spot lumineux suivant un axe vertical tandis que la dilatation de l'échantillon se traduit par un déplacement suivant un axe horizontal. La loi de dilatation du pyros qui est connue permet de déterminer les températures. De plus, ces dernières sont contrôlées par deux thermocouples Chromel Alumel dont les soudures chaudes se trouvent placées au bout du pyros et de l'échantillon. Les coefficients de la tête dilatométrique sont les suivants :

- abscisses = $\Delta l = 300$ - Ordonnées = températures = 310.

Les dimensions des échantillons sont : $L = 20$ mm - $\varnothing = 6$ mm.

4° Analyse thermique différentielle

On impose à l'échantillon et à l'étalon une vitesse constante de chauffage et on enregistre, en fonction de la température, la différence de température entre les deux échantillons. L'appareil utilisé dérive de celui décrit par Pascard (5).

Quelques différences sont cependant à noter (figure 2).

Les échantillons sont des cylindres ($L = 10$ mm $\varnothing = 6$ mm) percés au centre sur une longueur de 6 mm pour loger le thermocouple. Le moufle constitue l'étalon. L'échantillon à étudier se trouve placé au centre du moufle et est maintenu dans une bague par 6 vis épousées équidistantes. Pour éviter toute déperdition calorifique le moufle est fermé par un bouchon percé d'un trou pour le passage des thermocouples. Moufle, bague et bouchon sont en nickel dans nos expériences.

L'ensemble est fixé à la partie supérieure de l'enceinte étanche par une tige munie d'écrans. Les thermocouples chromel alumel employés

sont isolés et gainés dans de l'inconel (thermocoxes Sodern). Le diamètre extérieur de la gaine est 1 mm. Une feuille de tantale de 3/100 mm d'épaisseur enroulée autour de la gaine évite toute réaction avec l'alliage étudié. Les thermocouples traversent les parois de la boîte à gants et les soudures froides se trouvent placées dans une petite enceinte isotherme dont la température est connue.

Un enregistreur "Speedomax" Meci donne la température de l'échantillon en continu mais la mesure précise est effectuée avec un potentiomètre A. O. I. P. dont la sensibilité est environ $\pm 5 \mu V$ sur toute l'étendue des f. é. m. à mesurer.

La différence des températures échantillon-moufle est donnée par un galvanomètre enregistreur Sefram dont l'échelle totale de 250 mm correspond à une f. é. m. de $250 \mu V$, soit $6^\circ C$ avec les couples chromel alumel.

Un contacteur manuel permet de reporter sur la courbe différentielle les températures lues au potentiomètre A. O. I. P.

Dans tous nos essais la vitesse de chauffe la plus couramment utilisée est de $150^\circ C$ /heure. Sous argon, l'écart maximum ϑ moufle - ϑ étalon est de $1^\circ C$ à $500^\circ C$.

5° Micrographie

Le bain de polissage électrolytique le plus couramment utilisé était composé de :

100 cc.	$PO_4 H_3$
40 g.	$P_2O_7 H_4$
2 g.	CrO_3

tension : 2,3 à 2,5 V.

temps : 10 à 30 secondes.

Un autre bain, classique avec les alliages U-Nb, n'a pas donné d'excellents résultats du fait de sa violence.

25 % acide sulfurique
25 % acide fluorhydrique
50 % acide lactique.

tension : 20 V.

temps : 5 à 10 secondes.

Dans tous les cas, le polissage mécanique effectué ici avec des pâtes de diamant doit être particulièrement soigné car les zones riches en niobium sont facilement rayables et les rayures profondes sont difficiles à éliminer ultérieurement.

6° Diffraction des Rayons X.

On a utilisé une chambre Seeman Bohlin et la technique des porte-échantillons étanches aux poussières radioactives décrite par Anselin (6) pour identifier les phases.

7° Conduite des expériences

N'ayant aucune donnée sur les alliages U-Pu-Nb, on a, en premier lieu, effectué des dilatométries et des analyses thermiques sur des échantillons bruts de coulée pour déterminer approximativement les températures de transformation de phases et de début de fusion.

On a ensuite homogénéisé les alliages par des traitements thermiques de longue durée, les processus de diffusion étant lents. Après avoir vérifié par micrographie et diffraction de Rayons X l'homogénéité, on a déterminé par analyse thermique différentielle et dilatométrie les températures de transformation et les coefficients de dilatations des alliages. Seules ces dernières séries de courbes seront présentées.

IV - RESULTATS

1° Problème de fabrication des échantillons

Elaboration et coulée sont plus délicates qu'avec les alliages U-Pu-Mo. Le niobium se "dissout" mal dans le bain liquide. Pour éviter son oxydation il est nécessaire de fondre, juste avant l'opération, un getter. Avec notre installation les coulées sont impossibles en dessous d'un diamètre de 6 mm.

Les difficultés de coulée augmentent avec la teneur en niobium.

2° Homogénéisation

Ne connaissant pas les températures de début de fusion, les montées en température ont été faites par paliers successifs suivis de contrôle micrographique intermédiaire. Par exemple, l'alliage à 10 % Nb est homogène après un traitement de 240 heures à 880° C, plus 340 heures à 890° C. Le tableau suivant indique les températures et les temps en heures au bout desquels les alliages sont homogènes :

	820° C	870°	880°	890°	900°	920°	930°	1030°
10 % Nb	240 heures + 340							
20 % Nb	350	+ 240	+ 340			+ 350		+ 370
30 % Nb	350	+ 240	+ 340			+ 360		+ 370
40 % Nb					220		+ 120	
50 % Nb					220		+ 120	
60 % Nb					220		+ 200	

Tous les traitements sont effectués sous vide dynamique secondaire.

3° Températures de transformation relatives aux alliages homogénéisés

a) Dilatométrie.

- Les alliages à 10 et 20 % Nb comportent à l'équilibre et à basse température une quantité notable de phase alpha. Avant le cycle dilatométrique nous avons maintenu l'alliage une cinquantaine d'heures à 350° C pour obtenir la phase alpha lente à précipiter. On remarque une légère contraction pour le 10 % Nb et une légère dilatation pour le 20 % Nb (Fig. 3)

Malgré cette précaution nous verrons, par comparaison avec les résultats d'analyse thermique, que la décomposition de la phase alpha n'est pas visible ici.

Avec les 10, 20 et 30 % Nb on distingue nettement deux réactions importantes. Avec les 40, 50 et 60 % Nb les réactions sont peu visibles (Fig. 4).

Précisons qu'on a utilisé de petits échantillons (longueur maximum 20 mm) et que les températures sont données à $\pm 5^\circ$ C près. Plusieurs cycles ont été effectués sur chaque échantillon mais on ne tient pas compte du premier.

<u>Composition</u>	<u>Température de réaction</u>	<u>Remarque</u>
U 20 Pu 60 Nb	593	très peu visible
U 20 Pu 50 Nb	590	très peu visible
U 20 Pu 40 Nb	618	peu visible
U 20 Pu 30 Nb	570 d (début) 576 f (fin) 625 d 633 f	
U 20 Pu 20 Nb	571 d 580 f 618 d 632 f	
U 20 Pu 10 Nb	582 d 590 f 618 d 635 f	
	1075 \pm 5 (solidus)	

- Température du point solidus.

On a pu mettre en évidence cette température pour l'alliage U 20 Pu 10 Nb à 1075 \pm 5° C. Pour les autres teneurs supérieures en Nb la température est trop élevée pour être atteinte avec notre installation.

Le début de fusion se traduit sur la courbe par une contraction (dûe à un léger affaissement de l'alliage et à un enfoncement du poussoir très limité et peu visible du fait qu'on arrête alors le chauffage de l'échantillon).

On s'est assuré sur un alliage U-Pu-Mo de la validité des résultats obtenus et l'on a retrouvé la température donnée par Mardon (1).

b) Analyse thermique différentielle

Pour les alliages à 10, 15 et 20 %, on procède encore à un maintien de 50 heures à 350°C pour faire apparaître α . Puis on effectue la montée en température à 150°C par heure.

On effectue plusieurs cycles analogues successivement. D'une fois sur l'autre l'allure des courbes diffère parfois légèrement mais les températures sont analogues. Elles sont déterminées à $\pm 1^\circ\text{C}$ en général sur la courbe.

<u>Composition % poids</u>	<u>Température des anomalies</u>	<u>Remarque</u>
U 20 Pu 60 Nb	532 594	très diffus
U 20 Pu 50 Nb	585 \pm 2 613	
U 20 Pu 40 Nb	618 d (début) 633 f (fin)	
U 20 Pu 30 Nb	569 d 584 f 621 d 635 f	
U 20 Pu 20 Nb	567 \pm 2 d 577 \pm 2 f 580 d 590 f 618 d 635 f	très faible
U 20 Pu 15 Nb	567 573 585 594 614 d 627 f	difficile à déterminer

<u>Composition % poids</u>	<u>Température des anomalies</u>		<u>Remarque</u>
	(1)	(2)	
U 20 Pu 10 Nb	567 d	567	(1) vitesse chauffe 150° C/h Figure 5
	580 f	573	
	590 d	589	
	592 f	592	(2) vitesse chauffe 50° C/h Figure 6b
	618 d	618	
	630 f	625	

La figure 5 présente les courbes relatives aux alliages U-Pu-Nb à 10, 15, 20, 30, 40 et 50 % Nb montés en température à une vitesse de 150° C/h.

La figure 6 présente les courbes relatives aux alliages U-Pu 10 Nb (a) (b) et 80 U 20 Pu (c).

(a) L'échantillon n'a pas été maintenu à 350° C pour ne pas avoir de phase α . En comparant avec le même alliage (fig. 5) maintenu à 350° C on voit que la réaction 567°-580° C a disparu.

(b) L'échantillon U-Pu 10 Nb maintenu au préalable à 350° C subit une vitesse de chauffe de 50° C/h. La première réaction réapparaît. Le départ de la troisième réaction est net et les réactions ne se chevauchent plus comme sur la figure 5 avant 618° C.

(c) L'alliage 80 U 20 Pu est soumis à une vitesse de chauffe de 150° C/h. La courbe est présentée pour montrer la précision qu'on peut attendre et l'allure des phénomènes dans le cas d'un diagramme assez bien connu. Trois versions du diagramme ont été présentées à Genève en 1958 par les anglais (Harwell), les américains (Los Alamos) et les russes (7). Nous sommes en bon accord avec les résultats anglais dont nous présentons une partie du diagramme figure 7.

On y relève les températures suivantes :

565° C	zêta + alpha \rightarrow bêta
595° C	zêta \rightarrow êta + bêta
705° C	êta \rightarrow γ + bêta

On obtient les valeurs :

572° C
597° C
704° C
716° C

On peut voir que la première et la troisième réaction sont isothermes, en tenant compte du fait qu'une réaction isotherme présente une certaine pente, fonction de la vitesse de déroulement du papier dans notre installation. La seconde réaction n'apparaît pas isotherme mais nous trouvant à l'une des extrémités du domaine zêta + bêta l'effet calorifique doit être petit et peut masquer le phénomène. Par contre, on notera l'amplitude de la troisième réaction de type péritectique. On observera enfin à 716° C le passage dans le domaine $U\gamma$.

⊕

En comparant les courbes U-Pu-Nb on peut voir qu'avec l'accroissement de la teneur en Nb :

- la réaction inférieure (567-577° C) s'estompe et disparaît après le 20 % Nb. C'est la seule réaction qu'on retrouve avec U-Pu. Elle n'apparaît pas si alpha n'a pas précipité. Il est raisonnable de l'attribuer à la disparition d'alpha.
- l'amplitude de toutes les réactions diminue et le 60 % Nb ne présente plus trace de transformation.
- la température du début de la seconde réaction décroît du 10 au 30 % (590, 585, 579° C) et cette transformation n'existe plus avec le 40 % Nb.
- la dernière réaction se manifeste à température constante (617~618° C) pour les 10, 15, 20 et 40 % Nb. Son caractère isotherme est très marqué pour les 10, 15 et 20 % Nb. Elle pourrait être due à la disparition de zêta.

Seul l'alliage à 60 % Nb présente une phase unique sur toute l'étude des températures. On retrouve donc la même limite que sur le diagramme U-Nb (figure 7).

4° Diverses phases rencontrées dans les alliages

On présente dans un tableau les phases observées par micrographie et identifiées par diffraction des Rayons X après des traitements de longue durée suivis de trempe à 350, 600 et 900°C.

	températures :		
	900° c	600	350
% Niobium			
10	$\delta_1 + \delta_2$	$\Sigma + \delta_2$	$\alpha + \delta_2 + \Sigma$
20	$\delta_1 + \delta_2$	$\Sigma + \delta_2$	$\alpha + \delta_2 + \Sigma$
30	$\delta_1 + \delta_2$		$\alpha + \delta_2 + \Sigma$
40	$? + \delta_2$ (difficultés de trempe)	$\delta_2 + \Sigma$	$\delta_2 + \Sigma$
50	δ_2	$\delta_2 + (\Sigma)$	$\delta_2 + \Sigma$
60	δ_2	$\delta_2 + \text{traces } \Sigma$	$\delta_2 + (\Sigma)$

La dénomination des phases a été effectuée par analogie avec les U-Nb et U-Pu.

δ_1 = solution solide riche en U, cubique centrée

δ_2 = solution solide riche en Nb, cubique centrée

α = α uranium

Σ = phase zêta des U-Pu

a) Micrographies

- Les micrographies a, b, c (figure 8) sont relatives à des alliages bruts de coulée de teneur 10, 30 et 50 % Nb respectivement. Les plages blanches, phase riche en niobium, augmentent avec la teneur en niobium.

- La micrographie d (figure 8) se rapporte à un U-Pu-Nb à 10 % Nb trempé après un traitement d'homogénéisation de 315 heures à 900°C. On a environ 90 % de phase δ_1 et 10 % de phase δ_2 .

La micrographie e (figure 9) est relative à un alliage 30 % Nb porté successivement 360 heures à 820°C, puis 240 heures à 870°, 340 heures à 880°, 360 heures à 920°, 370 heures à 1030°, et enfin trempé depuis 900°C. On trouve approximativement 30 % de phase δ_1 et 70 % de phase δ_2 .

Par analogie avec les phases du diagramme U-Nb (figure 7) on appelle :

δ_1 la solution solide cubique centrée riche en uranium

δ_2 la solution solide cubique centrée riche en niobium.

- A 600°C tous les alliages présentent les phases δ_2 et Σ en quantité plus ou moins variable. Du fait de la grande facilité d'oxydation des alliages à 10, 20 et 30 % Nb dans les bains de polissage, il est difficile de photographier la structure micrographique et d'obtenir un diagramme de diffraction satisfaisant. Néanmoins on peut dire que la quantité de phase zêta est importante dans les échantillons à 10, 20 et 30 % Nb, et qu'elle diminue du 40 au 60 % Nb où on ne note que des traces.

La micrographie f (figure 9) relative à l'alliage 10 % Nb maintenu 24 heures à 600°C puis trempé peut être comparée à la micrographie d du même alliage. La quantité de δ_2 est sensiblement la même.

A 350°C les échantillons à 10, 20, 30 % Nb présentent les phases α , Σ et δ_2 , et ceux à 40, 50 et 60 % Nb les phases $\delta_2 + \Sigma$.

La quantité de phase zêta devient de moins en moins importante au fur et à mesure que s'élève la teneur en niobium.

La micrographie g (figure 9) relative à l'alliage à 10 % Nb montre que la phase zêta est prépondérante. δ_2 apparaît en blanc et α en gris clair.

Il est cependant très important de noter que les alliages à faible teneur en niobium, malgré une quantité importante de phase zêta, se

conservent bien dans l'air et ne tombent pas en poussière après plusieurs semaines de maintien dans cette atmosphère.

En considérant en particulier l'alliage à 10 % Nb on peut voir que :

- par refroidissement depuis 900 °C jusqu'à 20°C, à une vitesse d'environ 150° par heure, α n'apparaît pas.
- à 450°C un maintien de 30 heures est insuffisant pour amener l'alliage à l'équilibre. On observe en effet quatre phases ξ , δ_2 , δ_1 et α .
 δ_1 n'est pas totalement transformé en α .
- à 350°C un minimum de 60 heures est nécessaire pour ne plus avoir de δ_1 .



Nous n'avons pu réussir à déterminer la nature de toutes les phases du domaine s'étendant entre les domaines de $\alpha + \xi + \delta_2$ et $\xi + \delta_2$ pour les 10, 20 et 30 % Nb. Sur le 10 %, par exemple, on a observé micrographiquement trois phases δ_2 , ξ et une troisième phase ne présentant, sur le spectre de diffraction X, que quelques raies non identifiables. La présence de la phase zêta en grande quantité est toujours très gênante.

b) Rayons X

Nous nous limiterons à la présentation de quatre spectres de diffraction (figure 10).

- A. Le premier spectre est relatif à un alliage U20Pu10Nb maintenu 24 heures à 600°C et trempé : on observe les phases ξ et δ_2
- | | |
|---------------------------|---|
| δ_2 cubique centré | $a = 3,34 \text{ \AA}$ (riche en niobium) |
| ξ cubique simple | $a = 10,7 \text{ \AA}$ |
- B. Le deuxième spectre concerne le même alliage maintenu 55 heures à 350°C. On peut voir les phases α , ξ , δ_2 et une raie de δ_1 .
Nous avons déjà signalé qu'un traitement de 60 heures environ est

nécessaire pour transformer totalement γ_1 en α . Il n'en reste plus ici qu'une petite quantité.

$$\Sigma \quad a = 10,7 \text{ \AA}$$

$$\alpha_0 \quad a = 2,85 \quad \text{orthorhombique}$$

$$b = 5,86$$

$$c = 4,96$$

$$\gamma_2 \quad a = 3,34$$

C. Le troisième spectre est relatif à un U 20 Pu 20 Nb homogénéisé 370 heures à 1030°C, maintenu à 900°C pendant 10 heures et trempé.

Deux phases sont en présence :

$$\gamma_1 \text{ cubique centrée} \quad a = 3,45 \text{ \AA} \quad (\text{riche en uranium})$$

$$\gamma_2 \text{ —————} \quad a = 3,34 \text{ \AA}$$

D. Le dernier spectre se rapporte à l'échantillon U 20 Pu 60 Nb homogénéisé 360 heures à 800°C et 110 heures à 950°C puis trempé depuis 900°C. Une seule phase est visible

$$\gamma_2 \quad a = 3,37 \text{ \AA}$$

5° Duretés

Le tableau suivant donne les valeurs des duretés en unités Vickers sous charge de 10 kg pour les alliages :

A = bruts de coulée

B = homogénéisés et trempés depuis 900°C

% Nb	10	20	30	40	50	60
A	400 ± 10	436	370	266	250	210
B	360	350	330	285	255	185

La courbe relative aux variations de dureté en fonction de la teneur en Niobium est présentée figure 11. On observe un maximum de dureté pour l'alliage à 20 % Nb dans le cas des bruts de coulée. Les valeurs relatives aux échantillons homogénéisés sont comparables à celles des U-Nb citées

par Pfeil (9) : 370 sous une charge de 2 kg pour une teneur de 30 % Nb. Enfin la dureté moyenne des U-Pu-Mo à 10 % Mo homogénéisés et trempés depuis 900°C est 285, c'est-à-dire nettement plus faible.

6° Densités à 20°C

% Nb	10	15	20	30	40	50	60
A	16,7	15,8	15,1	13,7	12,5	11,5	10,8
B	16,5	15,5	14,6	12,5	11,5	10,7	10,6

L'erreur relative maximum affectant les mesures est de 1 %.

Pour l'alliage (B) U-Pu-Mo à 10 % Mo on a une densité légèrement plus élevée (17,1).

La courbe des densités en fonction de la teneur en niobium est présentée figure 12.

7° Coefficients moyens de dilatation linéaire (en 10⁻⁶)

% Nb	10	20	30	40	50	60
entre 20 et 500°C	17,8 ± 0,4	15,8	11,5	10,2	10,6	10,2
entre 650 et 800°C	15,5 ± 0,9	15,3	9,3	9,0	8,7	8,2

L'écart de température entre 650 et 800°C étant faible, les coefficients ne sont donnés qu'à titre indicatif.

Dans les deux zones de températures considérées on note un abaissement très net des valeurs entre 20 et 30 % Nb.

Signalons que les coefficients sont de :

- 7,47.10⁻⁶ entre 20 et 500°C pour un niobium de pureté 99,9 (10)
- (15,8 ± 0,8) 10⁻⁶ entre 750 et 800°C pour un alliage U - 20 % Pu
- (21,6 ± 0,4) 10⁻⁶ entre 20 et 500°C pour un alliage U - 20 % Pu
- (18,5 ± 0,8) 10⁻⁶ entre 650 et 800°C pour U - 20 % Pu - 10 % Mo

V - DISCUSSION

Au Battelle Memorial Institute V. W. STORHOK, A. A. BAUER, R. F. DICKERSON ont entrepris une étude sur quatre alliages U-Pu-Nb :

U 5 % Pu 10 % Nb en poids - U 10 % Pu 10 % Nb -
U 15 % Pu 10 % Nb - U 20 % Pu 10 % Nb.

Les résultats suivants sont extraits des derniers rapports publiés et cités en référence (11) . Il s'agit d'une étude par diffraction des Rayons X, micrographie, mesure des duretés essentiellement. Après une étude préalable sur les alliages bruts de coulée les auteurs ont effectué des traitements d'homogénéisation à 900 et 1000° C de durée assez courte, des recuits de 2 heures à 500° C et des trempes.

L'addition du plutonium réduit la stabilité de la phase γ U-Nb trempée et entraîne une augmentation de la dureté des alliages trempés depuis 900° C (de 5 à 20 % Pu les valeurs respectives sont 346, 363, 400, 413, en unités Vickers). Un traitement de 2 heures à 500° C donne les phases γ , α_u et (ou) zeta U-Pu.

x x

Pour l'alliage commun aux deux études U 20 Pu 10 Nb la valeur de la dureté (400 ± 10) cadre bien avec les résultats américains. Pour les phases en présence nous trouvons à 500° C : γ_2 UNb + α + zeta.

L'étude des phases par micrographie et Rayons X est rendue délicate par suite des difficultés d'homogénéisation et par la présence de la phase zeta surtout dans les alliages à 20 et 30 % Nb.

a) Pour les faibles teneurs en niobium, γ_1 est relativement stable (puisqu'on le conserve à température ordinaire par un refroidissement à 150° C/h) et alpha lent à se former à 350° C. A l'équilibre, aux basses températures

les alliages à 10, 15, 20, 30 % Nb présentent comme les U-Nb les phases alpha + γ_2 et en plus la phase zêta des U-Pu.

Les températures de transformation obtenues par analyse thermique différentielle et dilatométrie cadrent bien. La méthode par analyse thermique est plus sensible que la dilatométrie et des essais entrepris sur U-Nb ont montré que le passage du domaine $\gamma_1 + \gamma_2$ au domaine γ était visible mais peu marqué. Or avec les U-Pu-Nb nous n'avons pas pu mettre en évidence de domaine à une seule phase (γ) jusqu'à 1000°C, température limite pour notre installation d'analyse thermique. Comme nous avons trouvé le point solidus à 1075°C par dilatométrie pour l'alliage U 20 Pu 10 Nb, le domaine γ pourrait se trouver entre 1000-1075°C et avoir échappé à nos mesures dilatométriques.

- b) Pour les fortes teneurs en niobium (50 et 60 % Nb) on retrouve à haute température la phase unique γ_1 des U-Nb, et en dessous de 600°C γ_2 et un peu de zêta. La limite du domaine de la phase γ_2 est voisine de celle des U-Nb, à savoir aux environs de 60 % en poids de niobium (figure 7). De ce côté la structure est donc très simple.

En ce qui concerne l'interprétation définitive de certaines courbes d'analyse thermiques et dilatométriques il conviendrait d'effectuer une étude micrographique et Rayons X beaucoup plus poussée en utilisant de nouveaux alliages à teneurs en niobium intermédiaires, principalement du côté pauvre en niobium. Mais le but principal de cette étude était de savoir si les alliages U-Pu-Nb à 20 % Pu pouvaient présenter un certain intérêt comme combustible et de déterminer certaines caractéristiques "métallurgiques" : facilité de fabrication, présence ou non de la phase zêta U-Pu, coefficients de dilatation, duretés, densités ...

Ces nouveaux alliages ne semblent pas présenter d'avantages très nets sur les U-Pu-Mo. Les coulées effectuées en four à arc sont difficiles pour les fortes teneurs en niobium. L'homogénéisation des alliages est délicate

surtout avec les 20 et 30 % Nb. On retrouve des quantités importantes de la phase zêta en dessous de 600° C avec les faibles teneurs en niobium (10 à 30 %). Cependant la présence de cette phase ne semble pas influencer sur la tenue de ces alliages dans l'air, même pour des séjours de plusieurs semaines. En comparant les deux sortes d'alliages de même composition U 20 Pu 10 Nb et U 20 Pu 10 Mo homogénéisés et trempés depuis 900° C, on voit que les premiers sont plus durs et possèdent un coefficient de dilatation et une densité plus faibles :

	U-Pu-Nb	U-Pu-Mo
Dureté Vickers	360	285
α_m $\begin{cases} 800^\circ \text{C} \\ 650^\circ \text{C} \end{cases}$	$15,5 \cdot 10^{-6}$	$18,5 \cdot 10^{-6}$
Densité à 20° C	16,5	17,15

Comme avec les U-Pu-Mo l'emploi des alliages bruts ne devrait pas présenter d'inconvénients. Un échantillon U 20 Pu 10 Nb brut de coulée et cyclé 70 fois entre 500 et 800° C ne se fissure pas et se contracte très légèrement (0,15 mm pour un barreau de 20 mm).



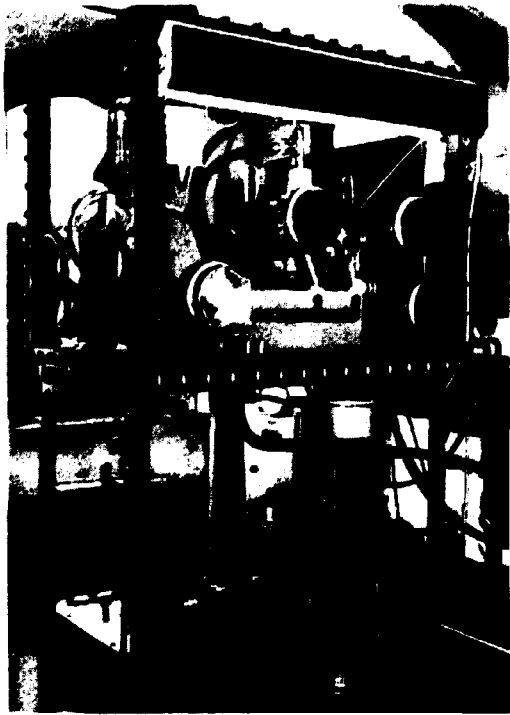
En définitive ces alliages paraissent avoir un comportement très semblable à celui des U-Pu-Mo et justifient des essais d'irradiation. Des échantillons sont en cours de préparation pour être mis en pile dans EL 3 au cours du premier semestre 1963. Ils seront bruts de coulée et non gainés. La teneur sera légèrement inférieure en Pu (15 %) pour tenir compte de la composition prévue pour le réacteur RAPSODIE dans le cas du choix d'un combustible métallique (75 U 15 Pu 10 Mo).

VI - BIBLIOGRAPHIE

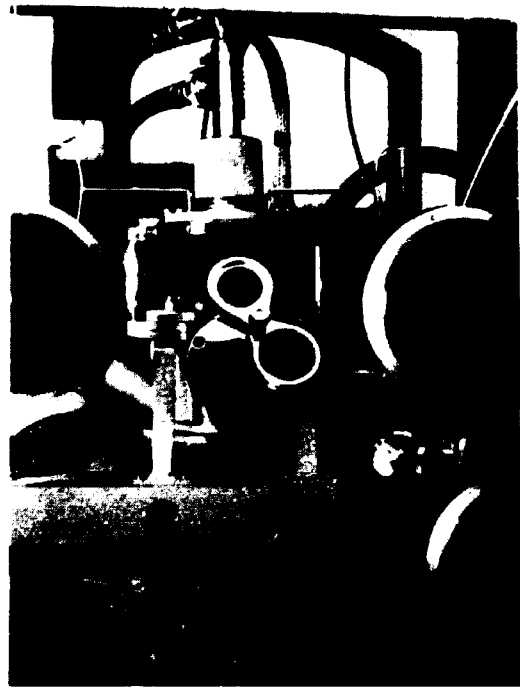
- (1) MARDON F.G. EVANS J.P. HODKIN D.J.
 NORTH J.M. PEARCE J.H.
- Constitution and Fabrication of Uranium Molybdenum Plutonium
fuels.
- Conférence Internationale sur la métallurgie du Plutonium
 1960 - mémoire n° 7
- (2) ANSELIN F.
- Etude de la décomposition de la phase γ dans le ternaire U-Pu-Mo
- Conférence Internationale sur la métallurgie du Plutonium
 1960 - mémoire n° 20
- (3) BOUCHER R.
- Cinétique des transformations de phases d'alliages U-Pu-Mo
- Conférence Internationale sur la métallurgie du Plutonium
 1960 - mémoire n° 19
- (4) BOUCHER R.
- Etude sur les alliages Uranium Plutonium Molybdène
- Journal of Nuclear Materials 6. n° 1 (1962) 84-95

- (5) PASCARD R.
Etude par analyse thermique des transformations allotropiques
du Plutonium.
Acta Metallurgica - Vol. 7. Mai 1959
- (6) ANSELIN F. LORENZELLI N.
Techniques utilisées en diffraction de Rayons X pour l'examen de
matériaux radioactifs alpha.
Rapport interne - Section d'Etudes des Céramiques à base de
Plutonium - CEN. FAR.
- (7) SEBILLEAU F. ROBILLARD A.
Métallurgie du Plutonium
2ème partie. p. 119
Cours Génie Atomique (1959-196)
- (8) WALDRON M. B. et Coll.
2ème Conférence de Genève - 1958 - 15/P/71
- (9) PFEIL, BROWNE, WILLIAMSON
The Uranium Niobium alloy system in the solid state
Journal of the Institute of Metals
Février 1959 - Volume 87 - p. 24-28
- (10) MILLER G. L.
Tantalum and Niobium
Butterworths Scientific Publications 1959 (p. 350)
- (11) STORHOK V. W. BAUER A. A. DICKERSON R. F.
- Progress relating to civilian application during Mai 1962
Battelle Memorial Institute n° 1581
- Progress relating to civilian application n° 1589
- Progress relating to civilian application n° 1596
- (12) FOOTE F. G.
Physical metallurgy of uranium
Progress in Nuclear Energy - Série V.
Metallurgy and Fuels - Vol. 1 - p. 181
Pergamon Press 1956

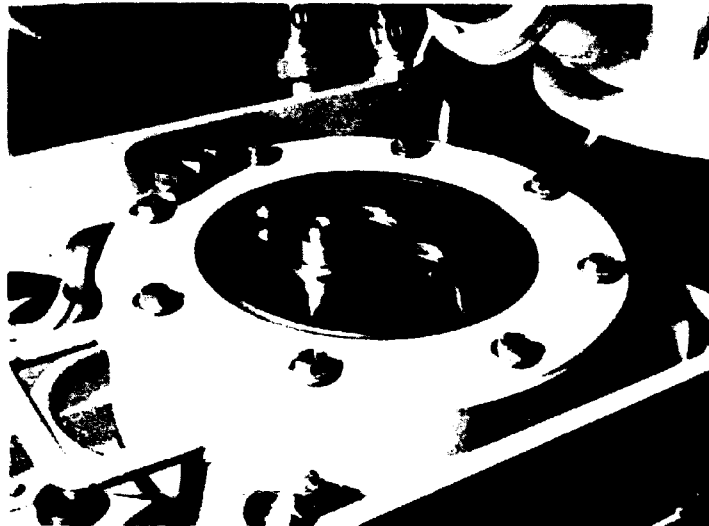
Manuscrit reçu le 17 mai 1963.



Vue d'ensemble de la boîte à gants
"four à arc"

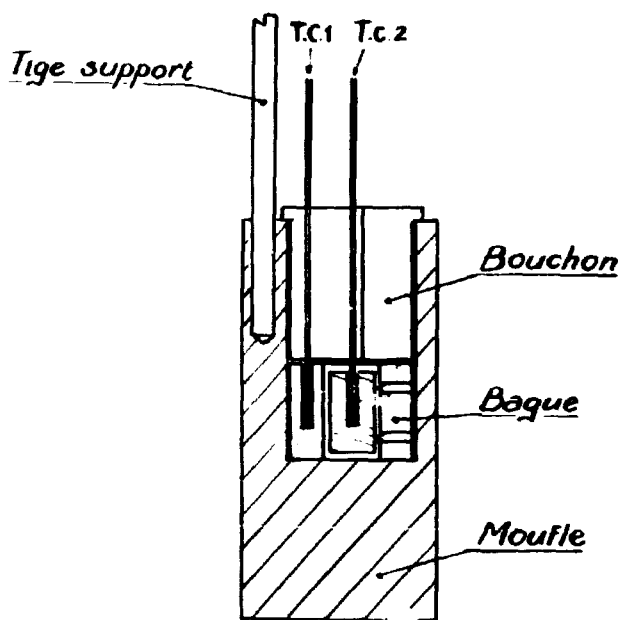
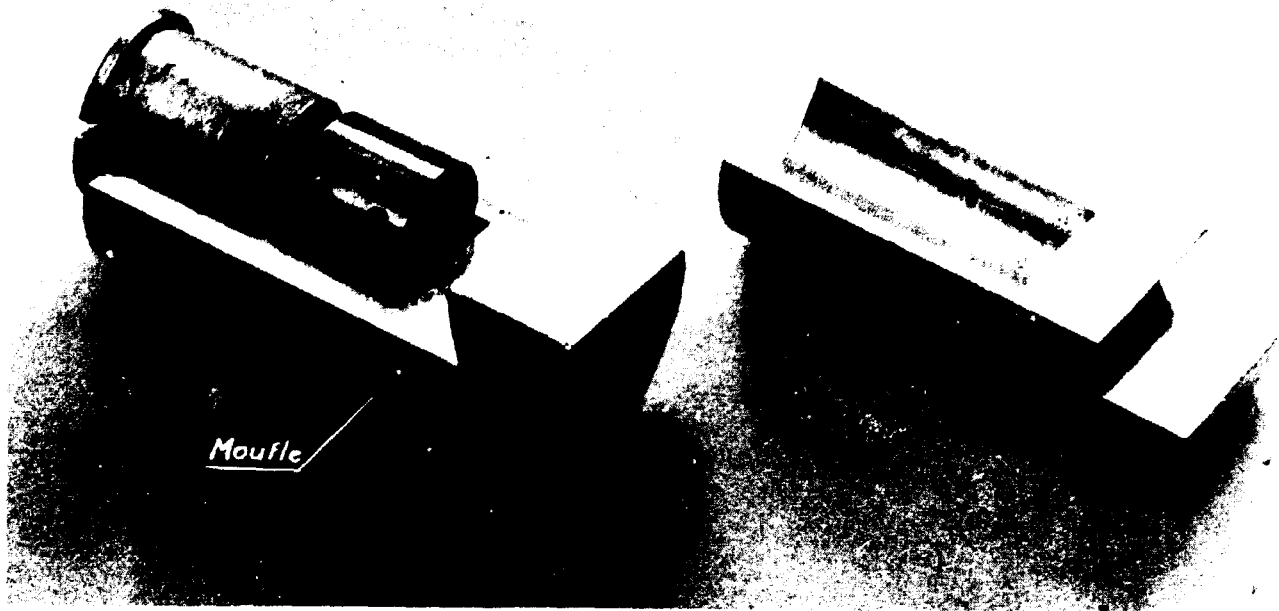


Corps du four et porte électrode

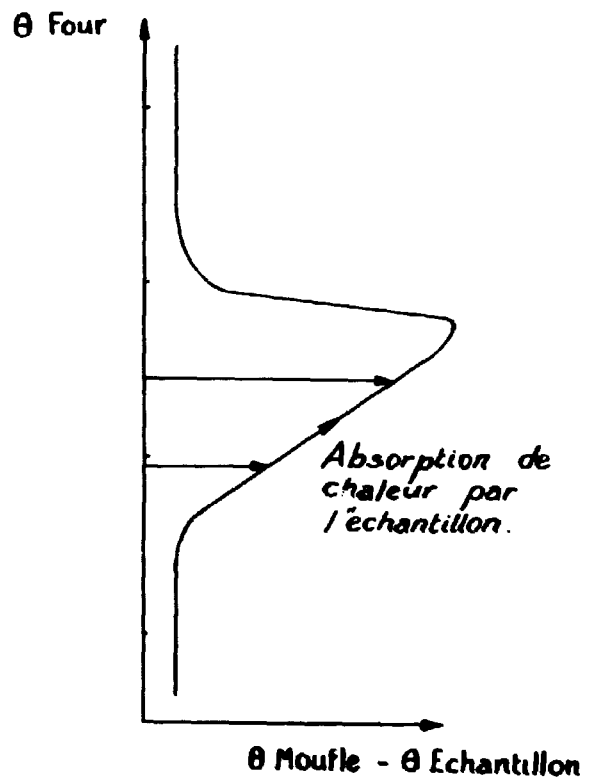


Sole du four, alvéoles, lingotière dans son
alvéole, lingot d'alliage U Pu Nb.

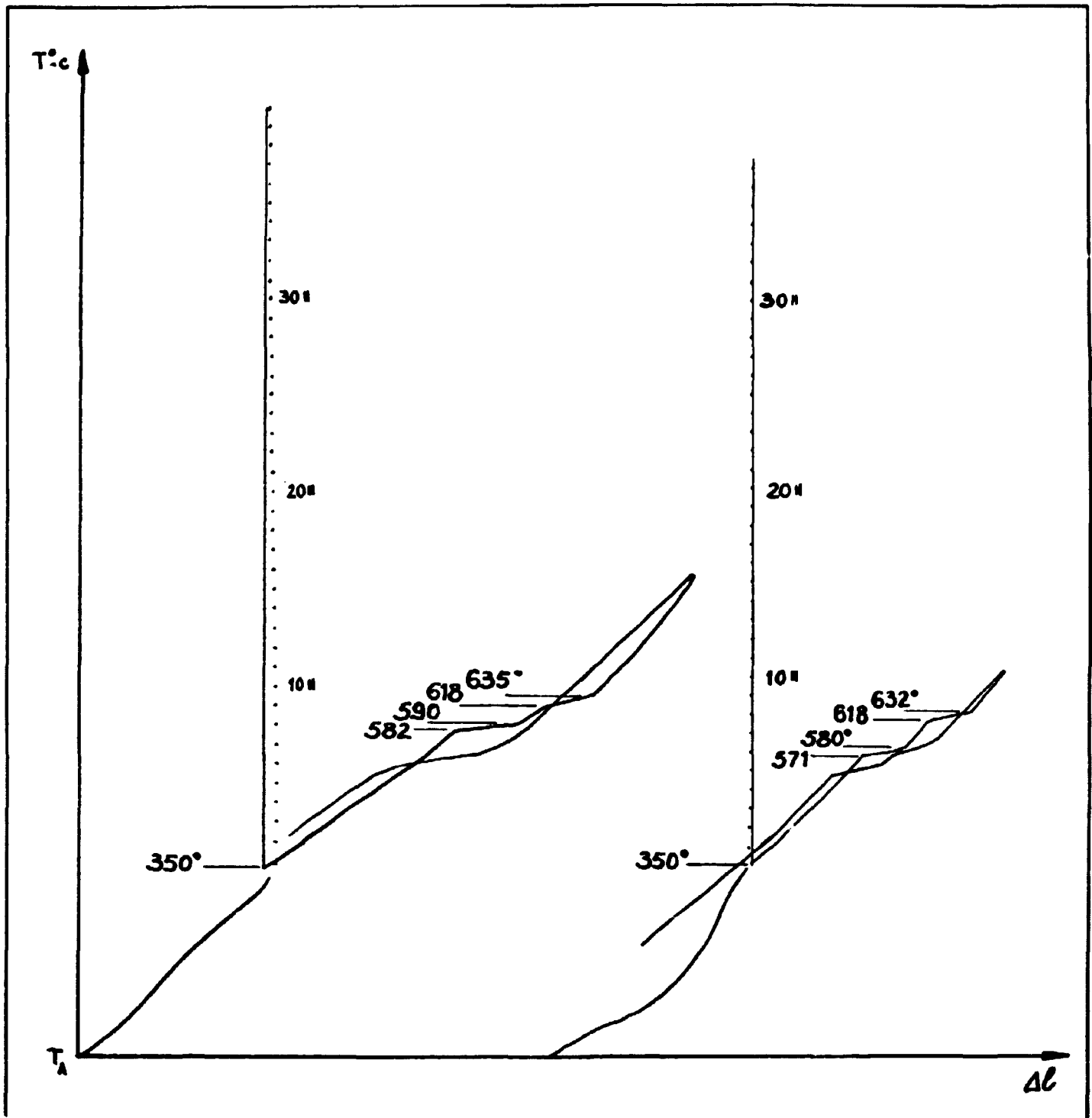
Appareillage d'analyse thermique différentielle



Porte - échantillon
Ech : 1/1



Dilatométrie

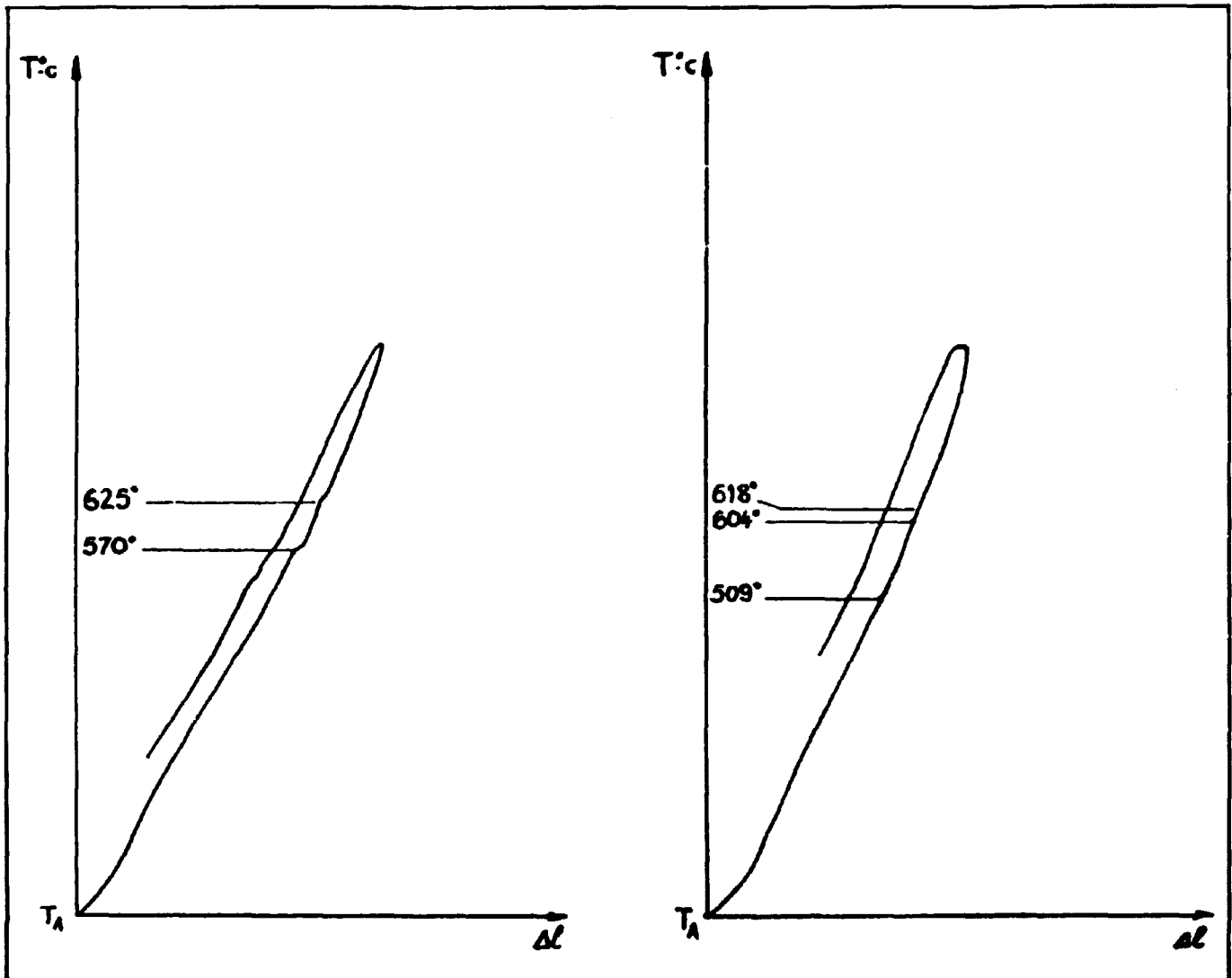


U 20 Pu 10 Nb

U 20 Pu 20 Nb

- Fig. 3 -

Dilatométrie

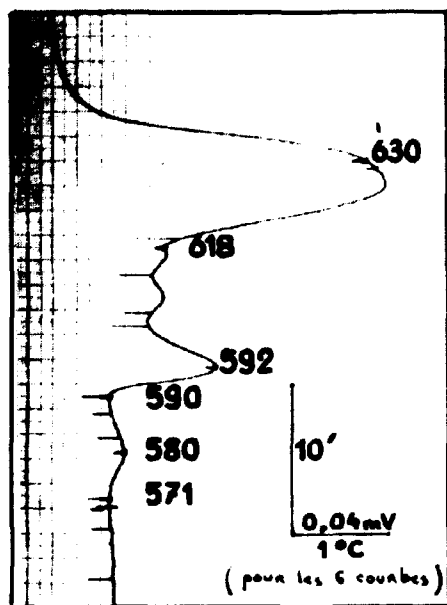


U 20Pu 30Nb

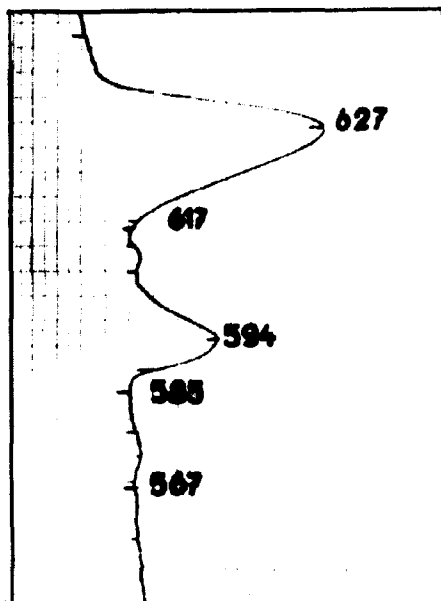
U 20Pu 40Nb

- Fig. 4 -

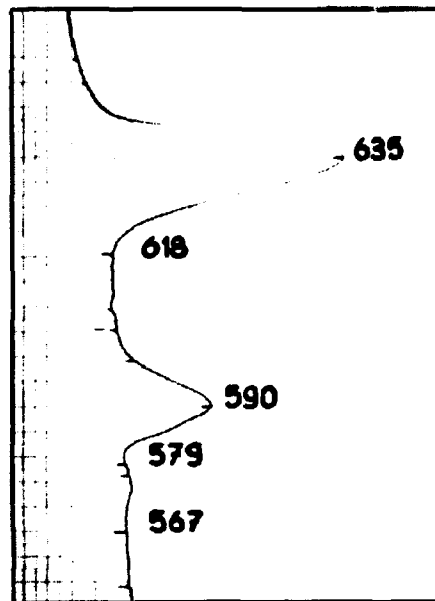
Analyse thermique différentielle



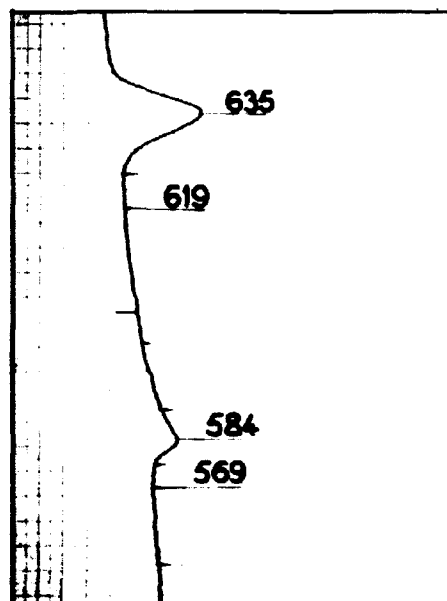
U 20Pu 10Nb



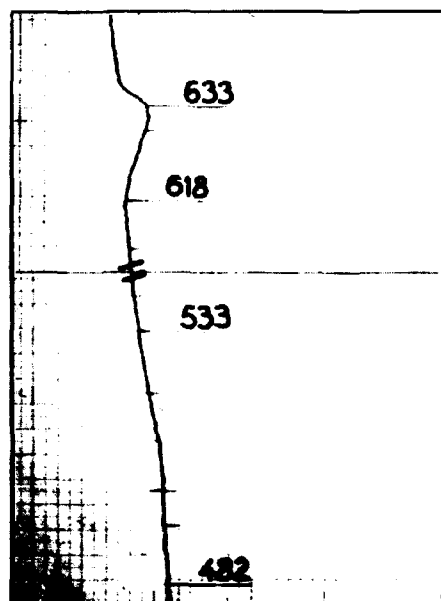
U 20Pu 15Nb



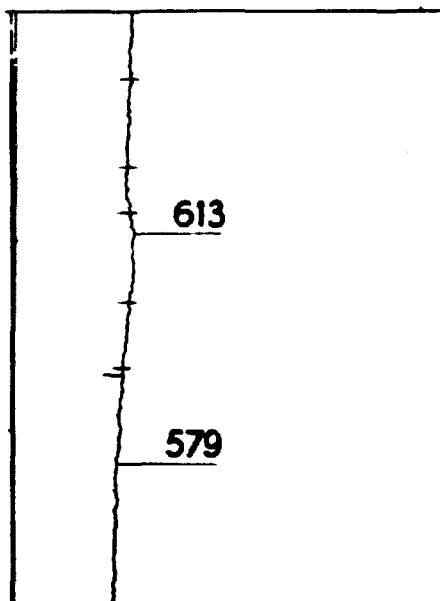
U 20Pu 20Nb



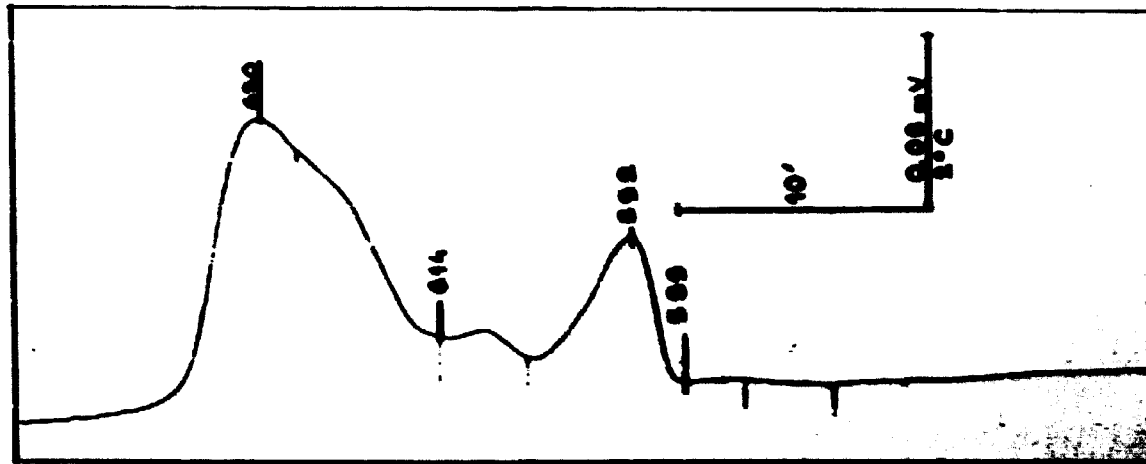
U 20Pu 30Nb



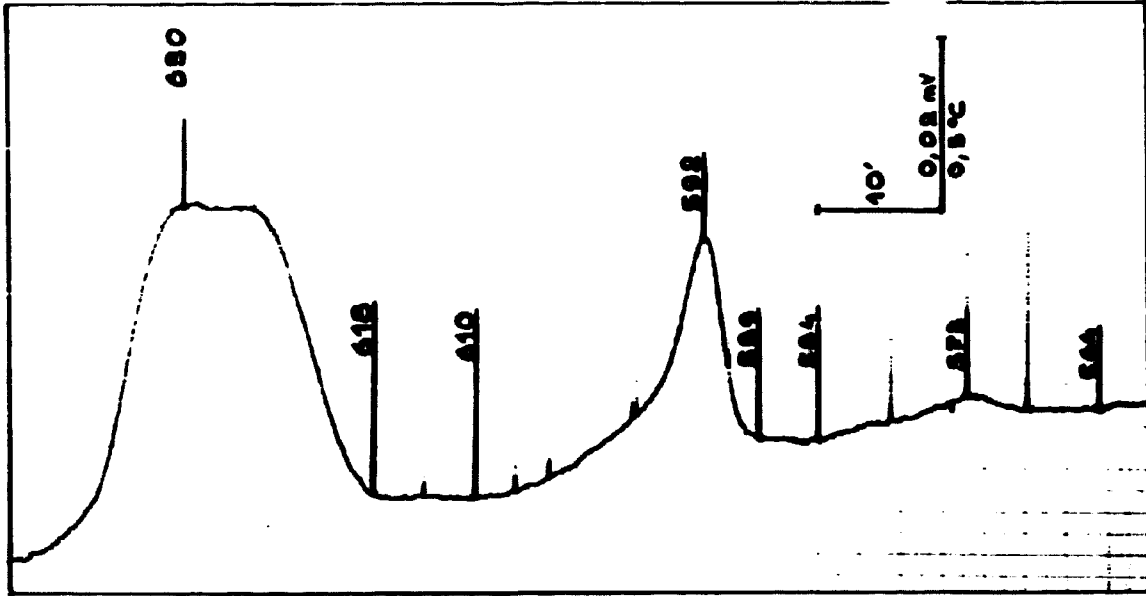
U 20Pu 40Nb



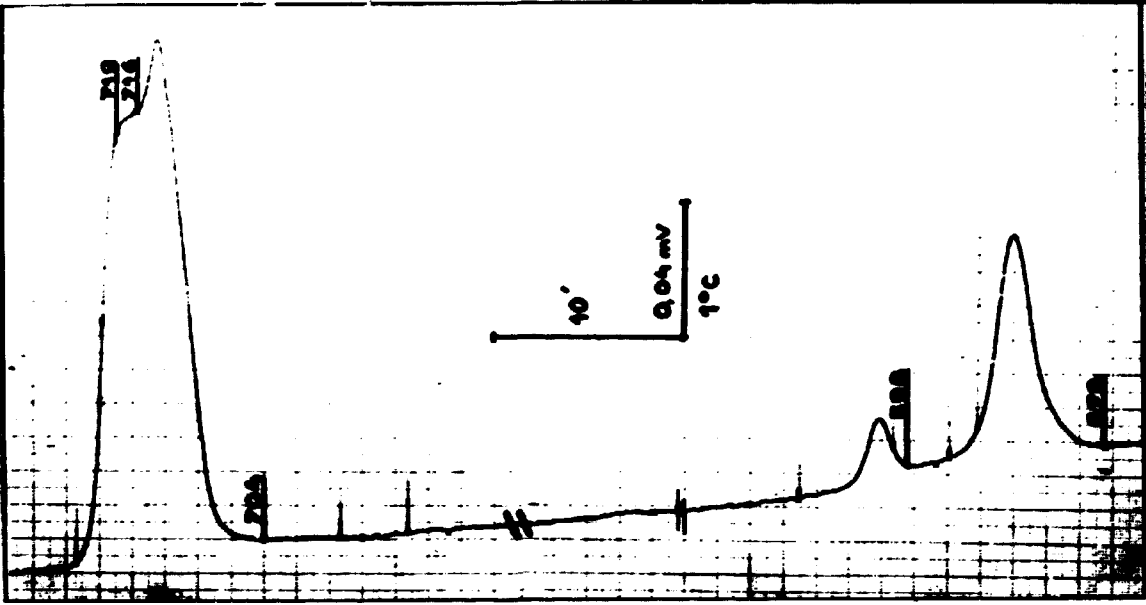
U 20Pu 50Nb



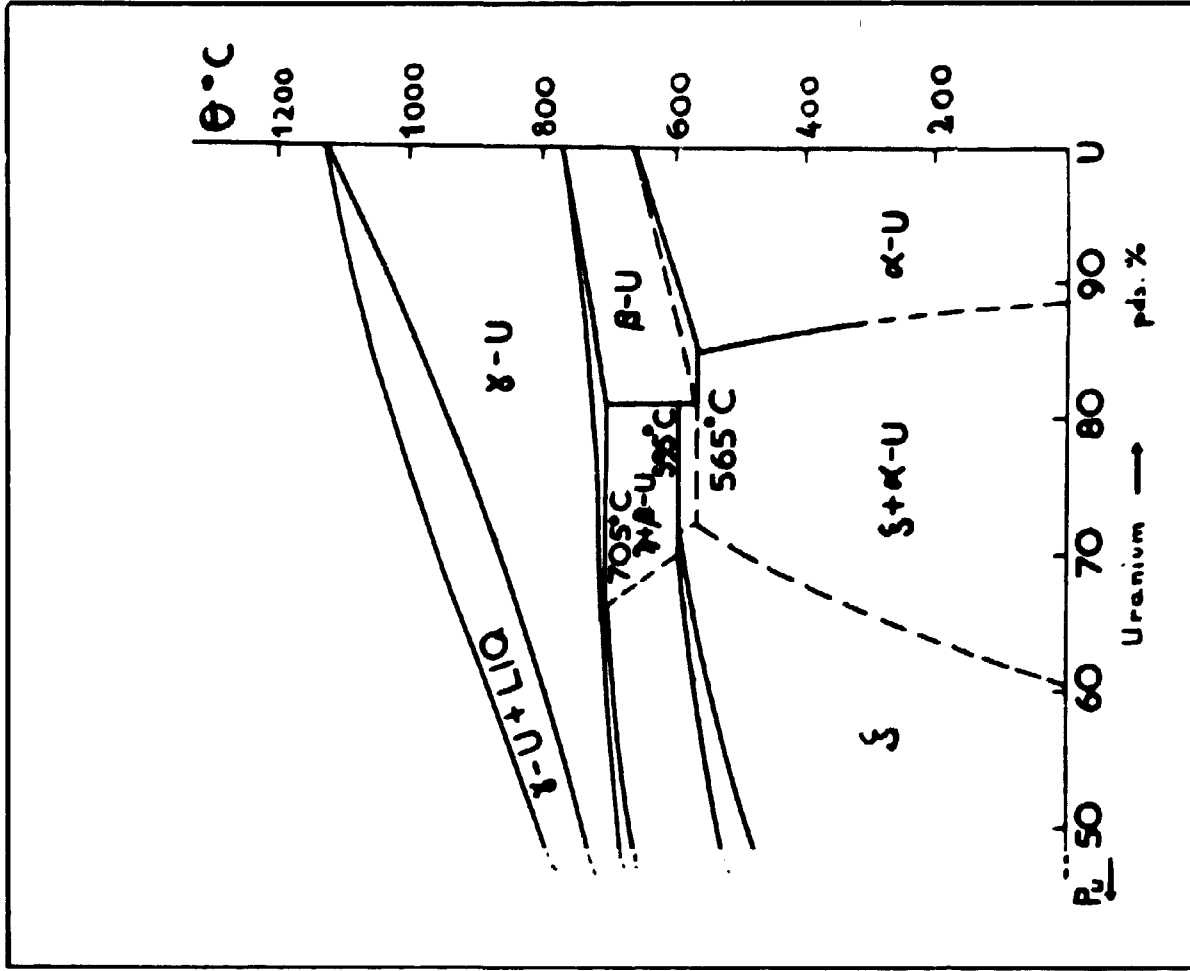
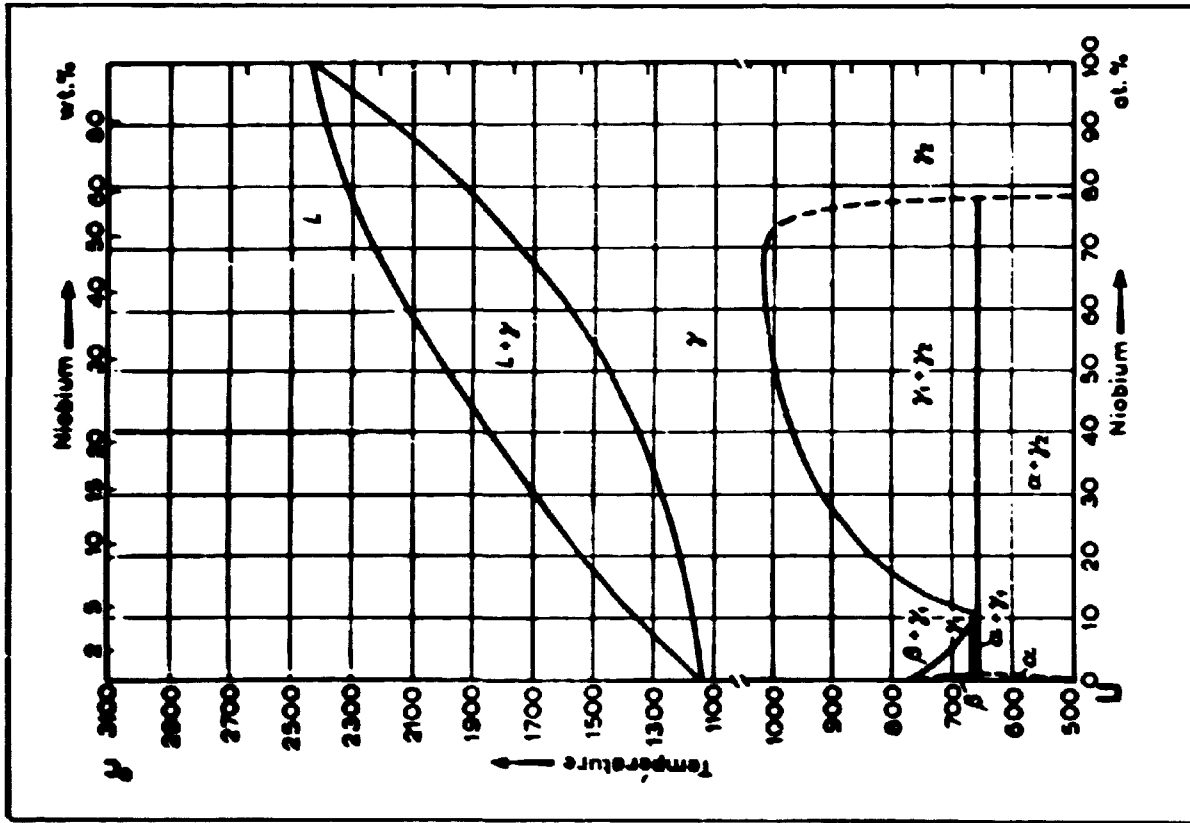
a) 20Pu 10Nb



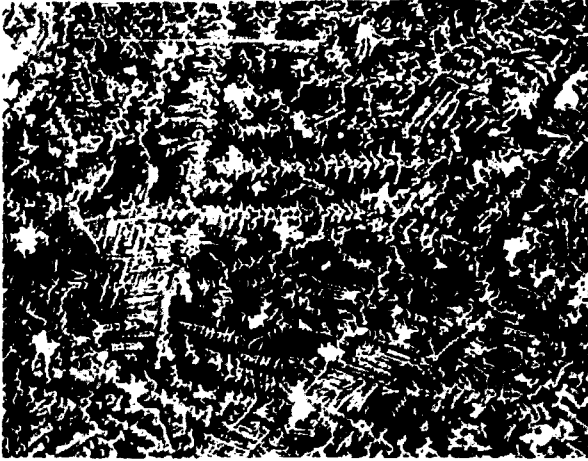
b) U 20Pu 10Nb



c) 80U 20Pu



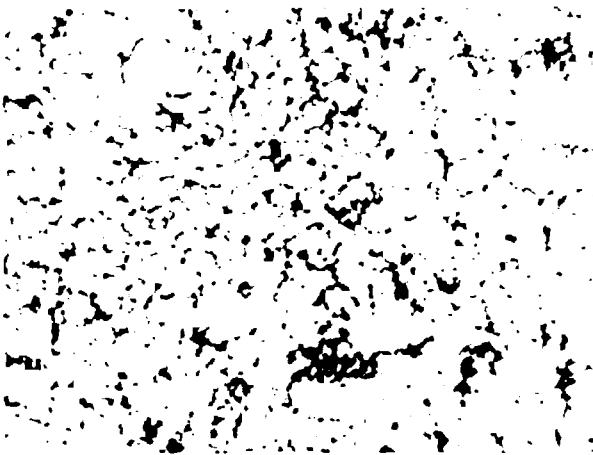
Diagrammes U-Nb (12) et Pu-U (8)



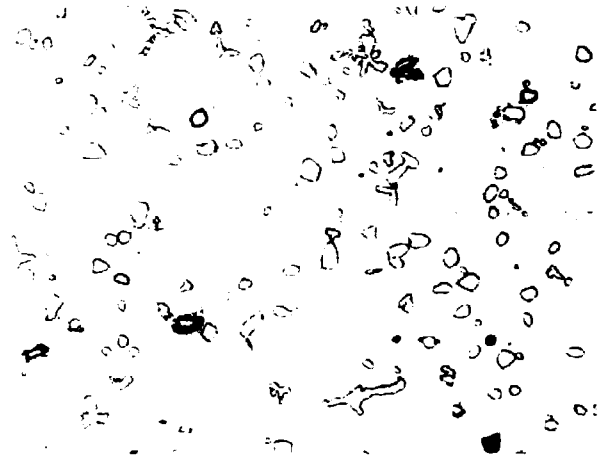
a) U 20 Pu 10 Nb
x 375
brut de coulée



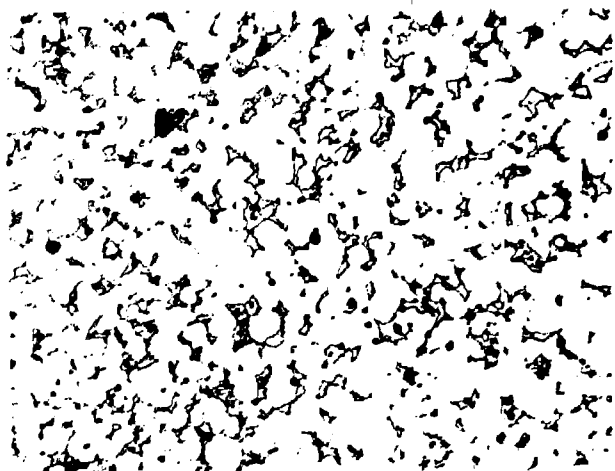
b) U 20 Pu 30 Nb
x 375
brut de coulée
phase blanche riche en Nb = γ_2



c) U 20 Pu 50 Nb
x 375
brut de coulée
phase blanche : γ_2

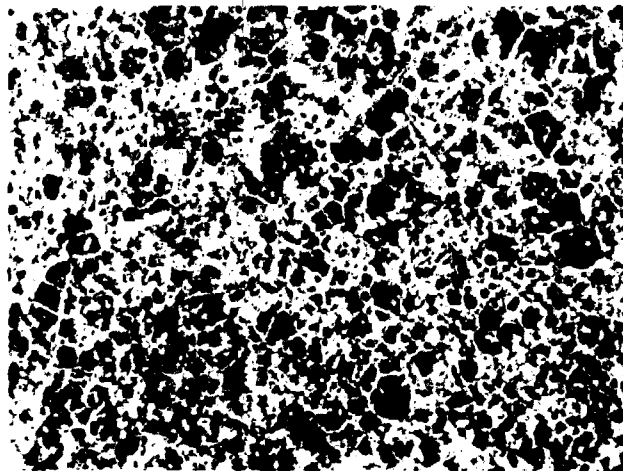


d) U 20 Pu 10 Nb
x 375
homogénéisation 315h. à 900°C
et trempe : phase γ_2 dans
matrice γ_1



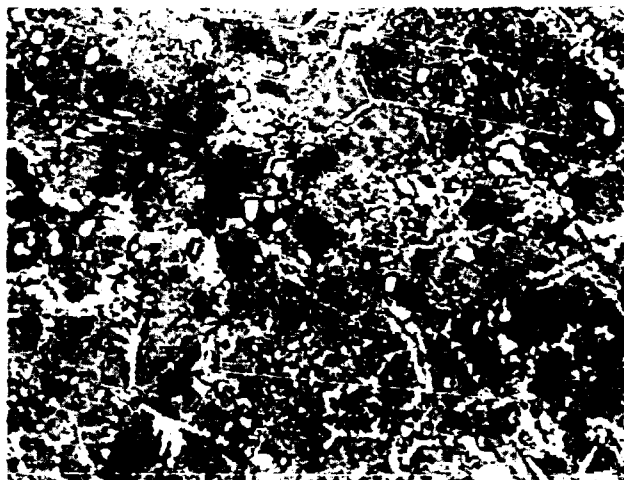
e) U 20 Pu 30 Nb
x 96

Homogénéisation très longue
360h. 820° + 240h. 870° + 340h 880°
+ 360h. 920° + 370h. 1030 °C
et trempe : phase γ_1 - matrice γ_2



f) U 20 Pu 10 Nb
x 96

Homogénéisation puis traitement
24h. à 600° C et trempe
phase blanche γ_2 dans zêta



g) U 20 Pu 10 Nb
x 375

Traitement de 250h. à 350 ° C
 γ_2 blanc - α gris - matrice zêta

Spectres de diffraction

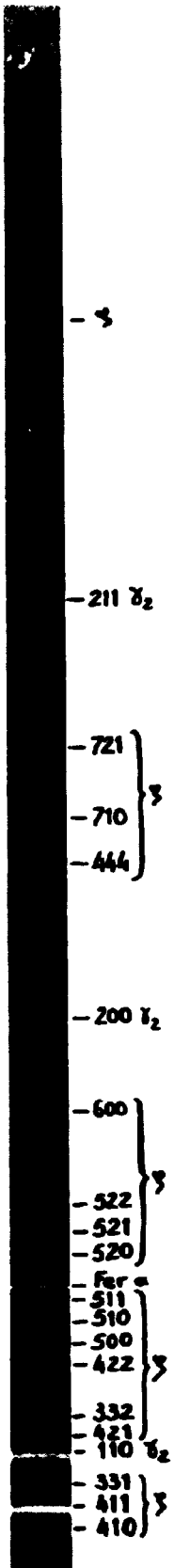
Méthode Seeman-Bohlin par réflexion

λ C_2 $k\alpha$

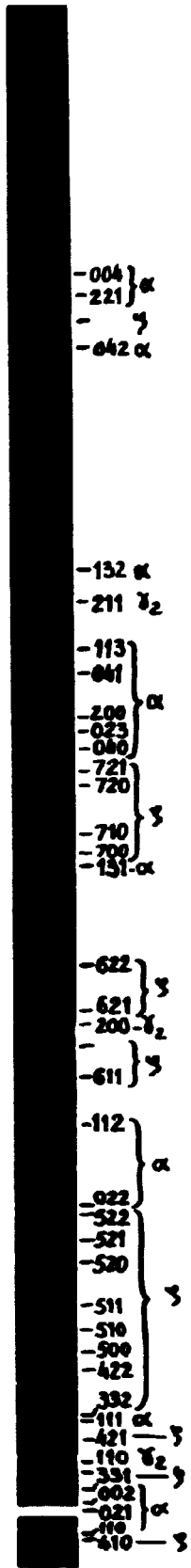
- A. Alliage U - 20 Pu - 10 Nb
24 h. à 600°C + trempe
phases δ_2 + zêta
- B. Alliage U - 20 Pu - 10 Nb
55 h. à 350°C + trempe
phases γ U + zêta + δ_2 et traces de δ_1
- C. Alliage U - 20 Pu - 20 Nb
370 h. à 1030°C + 10 h. à 900°C + trempe
phases δ_1 + δ_2
- D. Alliage U - 20 Pu - 60 Nb
360 h. à 800°C + 110 h. à 950°C + trempe depuis 900°C
phase δ_2

Légende Figure 10

A



B



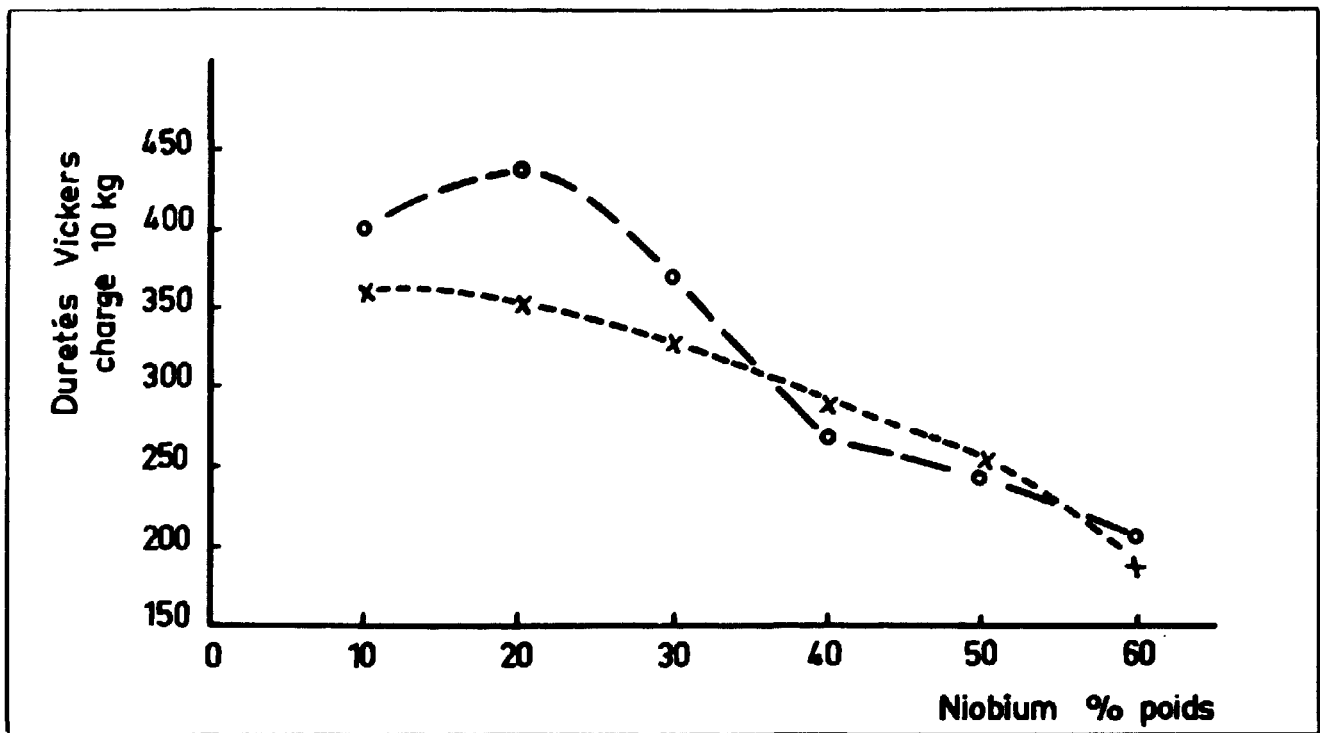
C



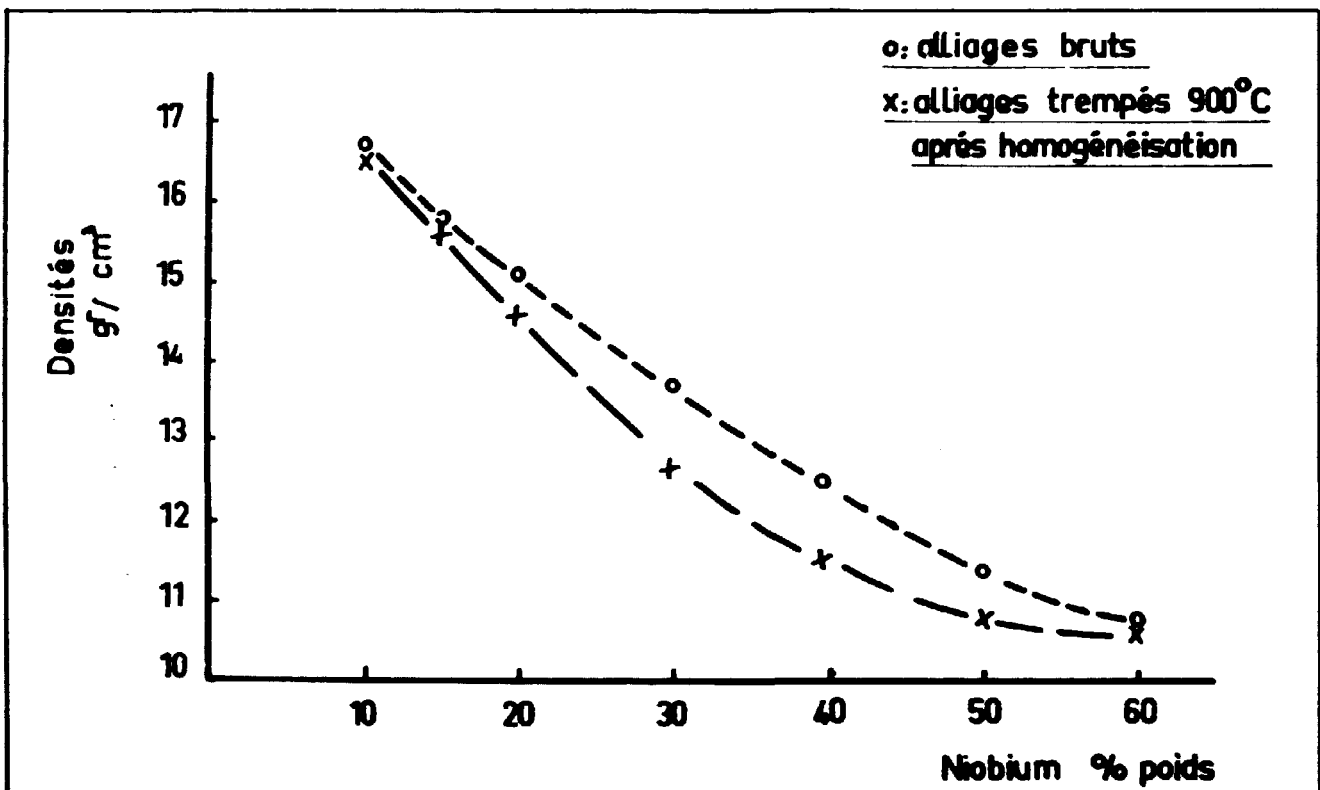
D



- Fig. 10 -



- Fig. 11 -



- Fig. 12 -

DURETES ET DENSITES DES ALLIAGES U-Pu-Nb

FIN