CEA-R-3656

PREMIER MINISTRE

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

CEA-R-3656

6.1

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES CARBURES U - C - Ti ET (U, Pu) - C - Ti

par

Claude André MILET

DIRECTION DES MATERIAUX

ET DES COMBUSTIBLES NUCLEAIRES

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses

Rapport CEA-R-3656

1968

Ga

SERVICE CENTRAL DE DOCUMENTATION DU C.E.A

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

CEA-R-3656 - MILET Claude André

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES CARBURES U-C-Ti et(U,Pu) - C - Ti

Sommaire. - Après avoir rappelé les problèmes posés par un combustible pour les réacteurs à neutrons rapides et l'intérêt des carbures U-Pu-C comme combustible, on examine l'influence de l'addition de titane dans ces carbures.

Une étude préliminaire sur le système U-C-Ti a été effectuée et quelques propriétés sont indiquées : densité, coefficients de dilatation, résistivité électrique, tenue à la corrosion atmosphérique, compatibilité avec l'acier inoxydable.

Le système U-Pu-C-Ti (Pu/U + Pu égal à 15 pour cent) présente de grandes analogies avec le système U-C-Ti. Il existe un domaine biphasé (U,Pu)C + TiC, un eutectique

./.

CEA-R-3656 - MILET Claude André

A CONTRIBUTION TO THE STUDY OF U-Ti AND U-Pu-Ti CARBIDES

Summary. - After having discussed the reasons to use (U,Pu) carbides as fast reactor fuel, we examine the influence of the addition of titanium to these carbides.

A preliminary study has been done on the system of U-C-Ti and some properties have been measured such as : density, thermal expansion, electrical resistivity, atmospheric corrosion and compatibility with stainless steel.

The systems U-Pu-C-Ti (Pu/U + Pu equal to 15 per cent) and U-C-Ti have been found to be very similar. There exists a two phases region (U,Pu)C + TiC, an eutectic between (U,Pu)C and TiC for approximately 15 at %. The solubilities of U + Pu in TiC and of Ti in (U,Pu)C is less

./.

entre (U,Pu)C et TiC pour environ 15 at % Ti ; les solubilités de U + Pu dans TiC et de Ti dans (U,Pu)C sont inférieures à 1 at %.

Par rapport à la phase (U,Pu)C, l'addition de titane est sans effets importants sur les coefficients de dilatation. Par contre la tenue à la corrosion atmosphérique et la compatibilité avec l'acier inoxydable sont améliorées. La conductibilité thermique, calculée à partir de la résistivité électrique, est augmentée.

Cependant la densité en matière fissile est abaissée.

Les alliages les plus intéressants pour les applications comme combustible nucléaire sont formés des phases (U,Pu)C + TiC.

1968 77 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

---

than 1 % at.

The addition of titanium does not markedly change thermal expansion coefficients of(U,Pu)C. However the resistance to atmospheric corrosion and compatibility with stainless steel is improved. Thermal conductivity, calculated from electrical resistivity, has increased.

On the other side, the density of fissile material is lowered.

The combination of(U,Pu)C + TiC seems to be the most promising alloy for application as nuclear fuel.

1968 77 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

A partir de 1968, les rapports CEA sont classés selon les catégories qui figurent dans le plan de classification ci-dessous et peuvent être obtenus soit en collections complètes, soit en collections partielles d'après ces catégories.

Ceux de nos correspondants qui reçoivent systématiquement nos rapports à titre d'échange, et qui sont intéressés par cette diffusion sélective, sont priés de se reporter à la lettre circulaire CENS/DOC/67/4690 du 20 décembre 1967 que nous leur avons adressée, et qui précise les conditions de diffusion.

A cette occasion nous rappelons que les rapports CEA sont également vendus au numéro par la Direction de la Documentation Française, 31, quai Voltaire, Paris 7e.

PLAN DE CLASSIFICATION

1. APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES ISOTOPES ET DES RAYONNEMENTS

2. BIOLOGIE ET MEDECINE

2. 1 Biologie générale
2. 2 Indicateurs nucléaires en biologie
2. 3 Médecine du travail
2. 4 Radiobiologie et Radioagronomie
2. 5 Utilisation des techniques nucléaires en médecine

3. CHIMIE

3. 1 Chimie générale
3. 2 Chimie analytique
3. 3 Procédés de séparation
3. 4 Radiochimie

4. ETUDES DU DOMAINE DE L'ESPACE

5. GEOPHYSIQUE, GEOLOGIE, MINERALOGIE ET METEOROLOGIE

6. METAUX, CERAMIQUES ET AUTRES MATERIAUX

6. 1 Fabrication, propriétés et structure des matériaux
6. 2 Effets des rayonnements sur les matériaux
6. 3 Corrosion

7. NEUTRONIQUE, PHYSIQUE ET TECHNOLOGIE DES REACTEURS

7. 1 Neutronique et physique des réacteurs
7. 2 Refroidissement, protection, contrôle et sécurité
7. 3 Matériaux de structure et éléments classiques des réacteurs

8. PHYSIQUE

8. 1 Accélérateurs
8. 2 Electricité, électronique, détection des rayonnements
8. 3 Physique des plasmas
8. 4 Physique des états condensés de la matière
8. 5 Physique corpusculaire à haute énergie
8. 6 Physique nucléaire
8. 7 Electronique quantique, lasers

9. PHYSIQUE THEORIQUE ET MATHEMATIQUES

10. PROTECTION ET CONTROLE DES RAYONNEMENTS. TRAITEMENT DES EFFLUENTS

10. 1 Protection sanitaire
10. 2 Contrôle des rayonnements
10. 3 Traitement des effluents

11. SEPARATION DES ISOTOPES

12. TECHNIQUES

12. 1 Mécanique des fluides - Techniques du vide
12. 2 Techniques des températures extrêmes
12. 3 Mécanique et outillage

13. UTILISATION ET DEVELOPPEMENT DE L'ENERGIE ATOMIQUE

13. 1 Centres d'études nucléaires, laboratoires et usines
13. 2 Etudes économiques, programmes
13. 3 Divers (documentation, administration, législation, etc...)

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2 200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VIIe.

The C.E.A. reports starting with n° 2 200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VIIe.

- Rapport CEA-R-3656 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses
Direction des Matériaux et des Combustibles Nucléaires
Services des Eléments Combustibles au Plutonium
et d'Etudes Radiométallurgiques-

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES CARBURES

U - C - Ti et (U, Pu) - C - Ti

par

Claude André MILET

Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Poitiers
pour obtenir le titre de Docteur de 3ème cycle
de Physique du Solide
(20 décembre 1967)

- Décembre 1968 -

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, dans les laboratoires des Services des Eléments Combustibles au Plutonium et d'Etudes radio-métallurgiques (Section de Métallurgie). Je remercie Messieurs F. SEBILLEAU et P. BUSSY qui m'ont permis de poursuivre cette étude dans leurs services. Je remercie également Monsieur le Directeur des Matériaux et Combustibles Nucléaires d'avoir bien voulu que ce travail soit présenté sous forme de thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur J. CAISSO qui a dirigé cette thèse. Je remercie également Monsieur le Professeur J. JACQUESSON d'avoir accepté la présidence du jury et Monsieur le Professeur J. de FOUQUET d'avoir bien voulu en faire partie.

Je suis particulièrement reconnaissant envers Monsieur Y. QUERE, Chef de la Section de Métallurgie du Plutonium, dont les conseils m'ont été d'un grand secours et envers Monsieur R. BOUCHER, adjoint au Chef de la Section de Métallurgie du Plutonium qui m'a guidé et fait bénéficier de sa large expérience tout au long de cette étude.

Que tous les ingénieurs de la Section, en particulier Monsieur P. BARTHELEMY soient remerciés pour leur amicale collaboration.

Je remercie enfin avec le plus grand plaisir Messieurs GESBERT, LETANG, PERRIN et SEMET pour l'aide efficace et précieuse qu'ils m'ont apportée.

TABLE DES MATIERES

		Pages
INTRODUCTION		5
Chapitre I	- REACTEURS A NEUTRONS RAPIDES	7
	1 - Généralités	7
	2 - Effets de la puissance spécifique élevée de fonctionnement	8
	3 - Combustibles pour réacteurs à neutrons rapides	8
Chapitre II	- DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES	11
Chapitre III	- METHODES EXPERIMENTALES	13
Chapitre IV	- SYSTEME U - C - Ti	23
	1 - Elaboration - Coulée	23
	2 - Etude structurale	24
	3 - Propriétés	27
	4 - Conclusion	31
Chapitre V	- SYSTEME U - Pu - C - Ti	33
	1 - Elaboration - Coulée	33
	2 - Etude structurale	34
	3 - Propriétés	37
CONCLUSION	- INTERET DES ALLIAGES U - Pu - C - Ti COMME COMBUSTIBLE NUCLEAIRE	47
BIBLIOGRAPHIE		49

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES CARBURES
U - C - Ti ET (U, Pu) - C - Ti

INTRODUCTION

Les combustibles employés dans les réacteurs à neutrons rapides doivent répondre à certaines exigences pour obtenir des puissances spécifiques élevées.

Ses mauvaises propriétés physiques rendent impossible l'emploi d'un alliage combustible contenant uniquement du plutonium et de l'uranium ; pour les améliorer il faut ajouter d'autres éléments stabilisateurs. Trois types de composés ont été principalement étudiés : les alliages métalliques, les oxydes et les carbures.

Les alliages métalliques peuvent être fabriqués facilement, ils ont une densité élevée, une bonne conductibilité thermique, donc un faible gradient de température à l'intérieur du combustible et une bonne compatibilité avec le sodium. Par contre, ils présentent deux inconvénients graves qui ont pratiquement conduit à leur abandon :

- mauvaise tenue sous irradiation, ce qui ne permet d'envisager que de faibles taux de combustion ;
- une mauvaise compatibilité avec l'acier inoxydable qui constitue le matériau de gainage le plus employé actuellement.

Les oxydes mixtes UO_2-PuO_2 sont très intéressants malgré une densité assez faible (d $\sim$ 11 g/cm^3). Leur compatibilité avec l'acier inoxydable est très bonne, leur tenue sous irradiation est excellente ; par contre leur conductibilité thermique est très faible, ce qui est partiellement compensé par une température de fusion élevée (2 800°C). Les oxydes constituent le combustible adopté actuellement dans la plupart des projets de réacteurs à neutrons rapides.

Une densité et une conductibilité thermique supérieure à celle des oxydes constituent les principaux avantages des carbures qui pourraient remplacer les oxydes dans l'avenir. Leur tenue sous irradiation, dans la mesure cependant où le nombre d'essais n'est pas encore très élevé, semble assez bonne avec pourtant une tendance au gonflement à haute température. On signale par contre quelques difficultés de fabrication et des problèmes de compatibilité avec l'acier inoxydable.

En effet, certaines phases des alliages U - Pu - C présentent des propriétés défavorables et doivent être évitées ; ce sont : la phase métallique (U, Pu) les phases carbures supérieurs (U, Pu) C_2 et $(U, Pu)_2$ C_3.

La présence de la phase métallique (U, Pu) entraîne :

- l'apparition d'une phase liquide vers 1 000°C, alors que le point de fusion du monocarbure est de 2 400°C environ, d'où une limitation dans la température d'emploi et une réaction très rapide

avec les matériaux de gainage ;

- des transformations allotropiques jusqu'au point de fusion ;

- une mauvaise résistance à la corrosion atmosphérique ;

- un gonflement important sous irradiation par rassemblement des gaz de fission dans cette phase.

Les carbures supérieurs (U, Pu) C_2 et $(U, Pu)_2 C_3$

- abaissent la densité en matière fissile ;

- entraînent une mauvaise compatibilité avec les gaines ; en particulier la carburation de la gaine est accélérée, en présence de sodium, par la phase (U, Pu) C_2.

Pour toutes ces raisons, on cherche à obtenir le composé (U, Pu) C stoechiométrique, qui possède en outre la densité la plus forte et une bonne stabilité dimensionnelle jusqu'à son point de fusion.

Malheureusement, le monocarbure est difficile à obtenir seul en raison de son domaine d'existence réduit à une ligne pour UC ou à une surface très étroite pour PuC (fig. 1, 2, 3, 5).

Plusieurs solutions sont possibles pour tenter d'éliminer ces inconvénients :

- soit l'utilisation de carbonitrures (azote à la place d'une partie du carbone) ou oxycarbures (oxygène à la place d'une partie du carbone) ; dans les deux cas, $M_2 C_3$ est éliminé au profit soit de $M_2 N_3$, soit de MO_2 (M = U ou U, Pu) [1] ;

- soit l'addition d'un quatrième élément, pour essayer principalement d'obtenir un domaine monophasé plus large ou un domaine à plusieurs phases permettant d'éviter les phases $(U, Pu)_2 C_3$ et (U, Pu) [2].

Le titane est un élément d'addition quaternaire possible [2] :

- sa section efficace de capture en neutrons rapides n'est pas très élevée, donc son influence sur le taux de régénération de la pile acceptable ;

- il n'existe qu'un seul carbure TiC (figure 4) cubique à faces centrées ; il y a donc possibilité de former soit une solution solide (U, Pu, Ti) C, soit un domaine biphasé (U, Pu)C + TiC, car (U, Pu)C est également cubique à faces centrées.

On s'est proposé dans cette étude d'examiner le rôle du titane comme élément stabilisant dans les carbures UC et (U, Pu)C. Le molybdène qui peut jouer un rôle analogue, a également été étudié comme élément d'addition [3].

Le plan suivant a été adopté.

Dans un premier chapitre, après quelques considérations générales sur les réacteurs à neutrons rapides, on expose plus particulièrement les problèmes liés à la mise au point du combustible.

Le chapitre II fait le point des résultats publiés sur les carbures U - C - Ti.

Le chapitre III expose les méthodes expérimentales employées pour cette étude.

Le chapitre IV est consacré au système U - C - Ti, plus commode à étudier en raison de l'absence de plutonium.

Les résultats concernant le système U - Pu - C - Ti constituent le chapitre V.

CHAPITRE I

CONSIDERATIONS SUR LES REACTEURS A NEUTRONS RAPIDES

1 - GENERALITES

Un réacteur hétérogène est constitué :

- d'un coeur qui contient la matière fissile et fertile et éventuellement un matériau ralentisseur pour les neutrons ; il est traversé par un fluide de refroidissement ;

- d'une cuve qui contient le fluide caloporteur et permet de le canaliser vers les organes extérieurs comme les pompes et échangeurs thermiques ;

- enfin d'une protection épaisse en matériaux absorbants qui protège les opérateurs des rayonnements pénétrants s'échappant du coeur.

Dans le coeur, les matières fissiles et fertiles sont réparties en éléments combustibles qui ont une forme permettant un bon échange calorifique (cylindres, tubes ou plaques). Leur enveloppe extérieure ou gaine établit une barrière étanche entre la matière fissile et le fluide caloporteur afin d'éviter la contamination de ce dernier par les produits de fission.

Le spectre de neutrons issus de la fission correspond à une énergie moyenne d'environ 2 MeV. Dans les réacteurs thermiques, ces neutrons sont ralentis par le matériau diffusant ou modérateur séparant les canaux d'éléments combustibles ; le spectre des neutrons en équilibre dans le réacteur est centré sur une énergie moyenne de 0,025 eV. Pour cette valeur d'énergie, les sections efficaces de fission de ^{235}U et ^{239}Pu sont élevées (fig. 6) ; il en résulte que la masse critique de matière fissile permettant le fonctionnement d'un réacteur peut être relativement faible, la matière fissile est diluée et correspond à quelques pour cent de la composition des éléments combustibles. Le coeur est relativement volumineux.

Dans les réacteurs à neutrons rapides, on supprime au maximum les matériaux ralentisseurs ; en regard du spectre de fission, celui des neutrons en équilibre est néanmoins dégradé par la présence de matières fertiles et des matériaux de structure indispensables : il est centré sur une énergie moyenne de 0,4 à 0,7 MeV. Pour ces valeurs les sections efficaces de fission sont très abaissées. Les éléments combustibles doivent donc avoir une forte concentration en matière fissile ; pour éviter les fuites de neutrons, le coeur est très compact, la densité de puissance est très élevée. On améliore encore l'économie de neutrons en disposant autour du coeur fissile une couche épaisse de matériaux fertiles qui renvoie une partie des neutrons en fuite et capture les autres.

Le bilan neutronique peut, dans ces conditions, permettre la surrégénération, ce qui se produit lorsque le rapport de régénération $\frac{\text{nombre d'atomes fissiles produits}}{\text{nombre d'atomes fissiles détruits}}$ devient supérieur à l'unité.

La forte concentration en matière fissile dans le coeur conduit à une puissance spécifique (énergie produite par unité de volume) très élevée ; pour l'extraire, on utilise actuellement des métaux liquides, le sodium par exemple.

Ces conditions de fonctionnement posent de nombreux problèmes qui sont dus à la température élevée du coeur, à l'emploi du sodium, à la sécurité générale du réacteur et au type de combustible qu'il faut employer.

2 - EFFETS DE LA PUISSANCE SPECIFIQUE ELEVEE DE FONCTIONNEMENT

La puissance spécifique élevée entraîne de forts gradients de température ainsi qu'une faible inertie thermique du coeur. Ces gradients ne se limitent pas au combustible ; ils existent aussi dans les structures assurant la tenue mécanique de l'ensemble. Cependant les sections efficaces de capture de la plupart des éléments vis à vis des neutrons rapides étant faibles, le choix des éléments permettant d'améliorer les propriétés mécaniques des matériaux de structure est plus large. Seuls certains éléments dont les noyaux sont trop légers ou trop lourds (Pb, Bi) ne peuvent pas être employés, car ils ont tendance à ralentir les neutrons en raison d'une importante section efficace de diffusion inélastique .

Du fait de sa faible inertie thermique, un coeur de réacteur à neutrons rapides est très sensible à de faibles variations de puissance, ce qui pose des problèmes de contrôle de la réactivité. Une augmentation de puissance et par conséquent une élévation de la température entraîne par exemple plusieurs effets dus soit directement à la variation de la température (effet Doppler) soit à la dilatation résultant de cette variation (modification de la densité du combustible et du sodium).

3 - COMBUSTIBLES POUR REACTEURS RAPIDES

3.1 - Cycle plutonium 239 - uranium 238

Le combustible doit être assez riche en matière fissile pour entretenir la réaction en chaîne. La matière fissile peut être soit de l'uranium 235, soit du plutonium.

L'uranium 235 possède des propriétés neutroniques inférieures à celles du plutonium : 2,47 neutrons émis lors de la fission contre 2,91 et 3,06 pour les plutonium 239 et 241 ; en outre l'énergie dégagée est moindre : 194, 201 et 205 MeV respectivement.

Il est donc plus avantageux d'utiliser du plutonium comme matière fissile, l'uranium 238 se transformant en plutonium 239 par capture de neutrons. La matière fissile produite est réutilisée aussitôt dans la réaction en chaîne. On pourra ainsi prolonger la durée de vie du combustible dans le coeur du réacteur ; d'autant que les "poisons" qui se forment, tels que le xénon ou le samarium, n'ont plus d'effets pour les réacteurs rapides : leur section efficace de capture pour les neutrons rapides est faible.

La présence d'isotopes supérieurs du plutonium 239 n'est pas néfaste, car ils

augmentent la réactivité. On peut utiliser directement le plutonium issu du traitement du combustible des piles thermiques.

L'uranium appauvri provenant soit des piles thermiques, soit des usines de séparation isotopique, peut également être utilisé comme matériau fertile.

Le pourcentage de plutonium dans le combustible dépend de la taille de la pile et de la puissance envisagée. La densité en matière fissile est en général assez élevée, car on cherche une forte puissance spécifique, mais le taux de régénération supérieur à 1 et l'effet Doppler limitent cette densité.

3.2 - Problèmes posés par les combustibles pour réacteurs rapides

3.2.1 - Etude métallurgique

Il est nécessaire de connaître au moins schématiquement le diagramme d'équilibre des alliages étudiés. On identifie ainsi les phases susceptibles d'être rencontrées dans un alliage donné et on peut déterminer les phases favorables ou non pour les propriétés étudiées.

Les problèmes de fabrication (élaboration et mise en forme) sont ensuite abordés. On recherche la voie la plus facile pour obtenir un produit sain et la moins onéreuse, en vue d'une éventuelle fabrication industrielle.

La conservation des alliages après leur fabrication impose l'étude de leur tenue à la corrosion atmosphérique.

3.2.2 - Etude des propriétés intéressant les combustibles nucléaires

Une puissance spécifique élevée implique une densité en matière fissile élevée, il faut donc que les éléments ajoutés au plutonium et à l'uranium ne diminuent pas trop la densité. En effet, une diminution de la densité entraîne une augmentation de la masse critique et du volume du coeur. La répartition du plutonium à l'intérieur de l'élément combustible doit être homogène.

Des cyclages thermiques simulent les brusques montées et descentes en température à l'intérieur du coeur du réacteur. Ces incidents de pilotage ne doivent pas avoir d'influence sur le combustible.

La conductibilité thermique est une grandeur très importante à déterminer puisqu'il convient d'utiliser au maximum les calories produites dans le combustible par la réaction en chaîne. Une conductibilité thermique élevée empêche de trop forts gradients thermiques dans le combustible. Par contre, une mauvaise conductibilité thermique, entraînant une température à coeur très élevée, implique un point de fusion très élevé pour le combustible.

Pour évacuer les calories du combustible, on utilise le sodium liquide, pour des raisons thermiques (chaleur spécifique élevée) et neutroniques (faible section de capture pour les neutrons rapides).

Une gaine autour de l'aiguille combustible (l'acier inoxydable est actuellement retenu pour cet emploi) est indispensable pour éviter les transferts de matières fissiles, fertiles et des produits de fission et aussi pour maintenir le gonflement du combustible sous irradiation et pour faciliter les manipulations. Il est donc nécessaire d'étudier la compatibilité du combustible avec l'acier inoxydable, c'est-à-dire d'examiner la diffusion dans la gaine des différents éléments constituant le combustible :

- soit à la température d'utilisation,
- soit à une température supérieure pour mettre en évidence, si cela est nécessaire, le mécanisme de réaction entre gaine et combustible.

Les coefficients de dilatation du combustible et de la gaine sont en général différents, on peut mettre un joint thermique pour faciliter les échanges de chaleur. Actuellement le sodium est utilisé, ce qui mène à étudier la corrosion du combustible par le sodium.

Des essais d'irradiation en pile sont indispensables pour compléter l'étude. Leur coût élevé et leur longue durée expliquent leur venue en dernier lieu malgré leur très grande importance.

Après une courte revue bibliographique (chapitre II) un certain nombre des propriétés précédentes sera étudié à l'exclusion des essais dans le sodium et des essais d'irradiation (chapitres IV et V).

Des ouvrages plus détaillés sur tous ces problèmes, très simplifiés dans ce chapitre, ont été publiés entre autres par J. SAUTERON [4], C.P. ZALESKI [5] et R. GUILLIEN [6].

CHAPITRE II

DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

Le système U-C a été très fréquemment étudié ; par contre les publications sont plus limitées pour U-Pu-C et encore plus rares pour le système U-C-Ti.

En 1958, NOWOTNY, KIEFFER et BENESOVSKY [7] ont étudié le système U-C-Ti en s'attachant surtout à mesurer les solubilités réciproques des composés UC et TiC. La méthode suivante était employée : à une certaine quantité de carbure d'uranium fritté donnée, des proportions variables de carbure de titane étaient ajoutées. Après frittage de l'ensemble, les alliages obtenus étaient observés par diffraction de rayons X ; les raies de diffraction de la phase UC disparaissaient pour le mélange : 80 moles % Ti C + 20 moles % U C, d'où une solubilité maximum de U dans Ti C évaluée à 10 at %. La solubilité du titane dans UC était inférieure à 1 at %.

ROUGH et CHUBB ont utilisé ces résultats partiels pour proposer une section isotherme schématique à 1000°C du système U-C-Ti [8] (fig. 8). Une solubilité de 10 at % U dans Ti C entraîne l'existence d'un domaine $U_2 C_3$ + Ti C + $(U_{0,20} - Ti_{0,80})C$. Un autectique entre UC et TiC est signalé pour environ 15 at % Ti. Il faut noter également l'existence d'un domaine biphasé UC + TiC. Tous les alliages U-C-Ti étaient fabriqués au moyen d'un four à arc. L'étude précédente [8] avait été entreprise en vue d'améliorer la tenue à la corrosion des composés UC. Seule la partie du diagramme proche de la phase UC a été étudiée plus en détail.

Il n'existe aucune publication sur le système U-Pu-C-Ti.

CHAPITRE III

METHODES EXPERIMENTALES

La métallurgie du plutonium pose des problèmes très particuliers du fait de la nature de ce métal. En effet, le plutonium 239 est un émetteur alpha très toxique ; la quantité maximum admissible dans l'organisme est inférieure au millième de milligramme ; toute manipulation du plutonium impose de travailler dans des enceintes rigoureusement étanches (boîtes à gants) dont l'atmosphère peut être de l'air ou un gaz inerte (argon ou hélium). Ces cellules sont maintenues en légère dépression afin d'empêcher la propagation de poussières dans l'atmosphère en cas d'incident : rupture d'un gant, fuite d'un joint, fêlure d'une paroi, etc ...

Pour l'étude préliminaire du système U-C-Ti, l'absence de plutonium a permis des manipulations à l'extérieur des boîtes à gants, mais les méthodes expérimentales ont été pratiquement les mêmes que pour le système U-Pu-C-Ti.

1 - ELEMENTS DE BASE

1.1 - Plutonium

Les impuretés sont constituées principalement par les éléments qui figurent dans le tableau suivant correspondant à une analyse type.

Impuretés x 10^6	Si	Fe	Cr	Ni	Mn	Cu	B	Al	Mo	Mg	Pb	Zn	Ag
	12	130	40	190	30	30	1	10	10	19	120	50	13

1.2 - Uranium

Le tableau suivant correspond à une analyse type de l'uranium utilisé.

Eléments x 10^6	C	Si	Fe	Cr	Ni	Mn	Cu	B	Al	Mo
	100	46	40	4	12	5	14	1	65	20

1.3 - Carbone

On a employé du graphite Savoie-Acheson (qualité TSF) dont la concentration en cendres est située couramment entre 10 et 50.10^{-6}

Impuretés x 10^6	Al	B	Ca	Fe	Si	S
	0,5	0,1	0,3	0,7	0,7	8

1.4 - Titane

Le titane utilisé est donné pur à 99,2 %. Les impuretés principales sont l'étain, le manganèse, le fer ; les impuretés secondaires étant : Al, Si, Cu, B, Mg, P, Cr, Ni, Ag.

2 - FABRICATION

Les alliages sont élaborés et coulés au four à arc. L'électrode est en tungstène, la sole en cuivre refroidie à l'eau. L'atmosphère du four pendant l'élaboration est de l'argon (p = 450 mm de mercure) purifié par passage sur un fil de zirconium porté à 800°C. De plus, du zirconium est fondu, dans la même enceinte, avant chaque élaboration d'alliage. On prend ces précautions afin d'éviter au maximum une pollution par l'oxygène.

2.1 - Elaboration

Deux méthodes d'élaboration étaient possibles :

- élaboration d'un alliage U-(Pu)-Ti, puis adjonction du carbone ;
- élaboration de U-C ou U-Pu-C, puis adjonction de titane.

Les tensions de vapeur assez fortes du titane et du plutonium à haute température nous ont conduit à utiliser la première méthode, de façon à limiter les pertes par volatilisation.

Les éléments uranium, titane, et éventuellement plutonium, sont d'abord fondus directement ensemble ; puis le "bouton" obtenu est mis dans une coupelle en graphite, préalablement dégazée à 800°C sous vide secondaire (10^{-6} mm Hg), le poids de cette coupelle étant ajusté par rapport à celui de l'alliage U-Ti ou U-Pu-Ti de façon à obtenir la teneur désirée ; le graphite se dissout progressivement.

Six fusions successives sont effectuées sur tous les alliages, en retournant les charges à chaque fusion pour homogénéiser la composition.

2.2 - Coulée

Les U-C-Ti et U-Pu-C-Ti ont été coulés sous forme de cylindre de 6 mm de diamètre et de 25 mm de long environ.

La coulée a lieu dans un creuset de graphite préchauffé à 800°C (fig. 9) de façon à atténuer les chocs thermiques.

3 - ETUDE STRUCTURALE

3.1 - Micrographie

Les échantillons, enrobés dans de l'araldite, sont polis mécaniquement sur une série de disques diamantés, puis avec des poudres ou pâtes de diamant sur support de nylon jusqu'au 1/4 de micron. On utilise comme lubrifiant un liquide composé de kérosène, d'huile redex et de trichloréthylène.

Le polissage mécanique est suivi soit d'une attaque électrolytique lorsque la concentration en carbone est inférieure à 50 at %, soit d'une attaque chimique lorsque cette concentration est supérieure à 50 at %.

Le tableau 1 présente les bains d'attaque utilisés, ainsi que les structures révélées par chaque bain.

N°	Composition		Conditions	Structure révélée
1	Acide orthophosphorique Di-éthylène glycol	1/2 1/2	électrolytique	U α et (U, Pu) zêta, Ti C, U C et (U, Pu)C
2	Acide nitrique Eau	2/3 1/3	chimique	U C et (U, Pu) C marron très foncé U_2C_3 et $(U, Pu)_2C_3$ marron clair
3	Acide orthophosphorique Acide nitrique	1/2 1/2	chimique	$U C_2$ et $(U, Pu)C_2$ marron très clair TiC blanc

TABLEAU 1

L'attaque électrolytique révèle les joints de grains, elle ne colore pas les phases en présence.

3.2 - Diffraction des rayons X

Pour identifier les phases, on utilise une chambre Seeman-Bohlin et le rayonnement du chrome (λ Cr K_{α_1} = 2,2896 Å et λ Cr K_{α_2} = 2,2935 Å).

Une chambre plane en retour, avec le rayonnement du cuivre (λ Cu K_{α_1} = 1,5405 Å et λ Cu K_{α_2} = 1,5443 Å) est employée pour une mesure plus précise du paramètre cristallin de certaines phases. Ce paramètre est calculé par la méthode des moindres carrés.

3.3 - Traitements thermiques

Les traitements thermiques sont effectués dans des fours à résistances jusqu'à 1150°C et 1500°C, sous vide dynamique de l'ordre de 10^{-6} mm de mercure.

La trempe depuis 1150°C est faite en laissant tomber les échantillons dans un bac rempli d'huile.

3.4 - Analyses

Les teneurs exactes en uranium, plutonium et carbone ont été déterminées par analyse chimique.

Les solubilités de l'uranium et du plutonium dans la phase TiC et la solubilité du titane dans la phase UC ou (U, Pu)C ont été mesurées au moyen d'une microsonde électronique de Castaing dans les conditions suivantes :

pour le plutonium	raie $L\alpha_1$	tension	35 KV
uranium	raie $L\alpha_1$	tension	35 KV
titane	raie $K\alpha_1$	tension	25 KV

(mesures effectuées par Monsieur CALAIS et collaborateurs).

4 - DENSITE

On a utilisé la méthode de la poussée hydrostatique dans le bromobenzène. L'erreur absolue sur les résultats est d'environ 0,02 g/cm^3.

5 - CORROSION ATMOSPHERIQUE

Tous les alliages bruts de coulée ont été conservés dans l'air, avec un taux d'humidité voisin de 50 %. Ils ont été examinés et pesés chaque mois.

6 - DILATOMETRIE

On a utilisé un dilatomètre du type Chevenard fonctionnant sous vide de 10^{-6} mm de mercure. La vitesse de chauffe et de refroidissement est de 150°C/h, la température maximum de 1100°C

7 - DURETE

La dureté Vickers a été mesurée en appliquant une charge de 10 kg.

8 - CONDUCTIBILITE THERMIQUE ET RESISTIVITE ELECTRIQUE

8.1 - Conductibilité thermique

On sait que dans la théorie des électrons libres, la conductibilité thermique et la résistivité sont reliées entre elles par la relation de WIEDEMANN-FRANZ :

$$K = L \frac{T}{\rho} \qquad \text{(A1}$$

K = conductibilité thermique
ρ = résistivité électrique
L = coefficient de LORENZ
T = température

En réalité le coefficient L peut varier avec la température et surtout avec la nature de l'alliage. Cependant, nous utiliserons (A) pour le calcul de la conductibilité thermique électronique, en prenant $L = 2,45.10^{-8}$ si K est exprimé en watt/cm°C, ρ en ohm-cm et T en °K.

Pour la conductibilité totale, nous avons utilisé une relation semi-empirique due à EWING, WALKER, GRAND et MILLER [9] :

$$K = 2,61.10^{-8} \frac{T}{\rho} - 2.10^{-17} \left(\frac{T}{\rho}\right)^2 \frac{1}{C_p d} + 97 \frac{C_p d^2}{MT} \qquad \text{(B)}$$

K = conductibilité thermique en watt/cm°C
ρ = résistivité électrique en ohm-cm
C_p = chaleur spécifique en cal/g°C
d = densité en g/cm^3
M = poids atomique ou poids moléculaire moyen
T = température en °K.

Le premier terme est déduit directement de la loi de WIEDEMANN-FRANZ, mais en utilisant une constante de LORENZ égale à $2,61.10^{-8}$ au lieu de $2,45.10^{-8}$. Le deuxième terme fournit une légère correction à la conductibilité due aux électrons, il devient important pour les matériaux de haute conductibilité. Le troisième terme est relatif à la conductibilité du réseau, il est important pour les matériaux de basse conductibilité.

Pour certains alliages du système U-Pu-C-Ti, on constate une dispersion de la phase TiC dans une matrice (U, Pu)C. On peut alors appliquer une relation due à RAYLEIGH et MAXWELL [10] [11] [12]. Cette expression s'applique à un alliage biphasé comportant une phase dispersée (sous forme sphérique) dans une matrice ; elle a été établie au moyen de la thermodynamique. Connaissant la conductibilité thermique de chacune des deux phases, on peut calculer la conductibilité thermique de l'alliage.

$$\frac{K - K_c}{K + 2K_c} = P_d \frac{K_d - K_c}{K_c + 2K_c}$$

K = conductibilité thermique de l'alliage ;
K_c = conductibilité thermique de la phase continue (matrice) ;
K_d = conductibilité thermique de la phase dispersée ;
P_d = pourcentage en volume de la phase dispersée.

d où

$$K = K_c \frac{2P_d(K_d - K_c) + K_d + 2K_c}{K_d + 2K_c - P_d(K_d - K_c)} \qquad \text{(C)}$$

8.2 - Résistivité électrique

Pour appliquer la relation (B), la résistivité électrique de chaque alliage a été mesurée, en fonction de la température, par la méthode potentiométrique. On compare les différences de potentiel entre deux points situés près de chaque extrémité de l'échantillon et entre les bornes d'une résistance étalon mise en série avec cet échantillon. Une intensité de courant de un ampère passe dans l'alliage qui est placé dans un four sous vide secondaire. A chaque température et après sa stabilisation, on effectue deux mesures en inversant le sens du courant pour éliminer les effets thermoélectriques dûs au gradient thermique. Les mesures ont été faites jusqu'à 1050°C et les courbes correspondantes extrapolées jusqu'à 1500°C.

8.3 - Chaleur spécifique

La connaissance de la chaleur spécifique à pression constante est également nécessaire pour utiliser la formule (B). Les termes contenant C_p ayant de moins en moins d'importance à mesure que croît la température, une grande précision n'est pas nécessaire.

On a pu la calculer à partir de la règle de NEUMANN et KOPP, utilisée également par WALKER, EWING et MILLER [13] :

$$C_{P_{ABC}} = X_A C_{P_A} + X_B C_{P_B} + X_C C_{P_C} \qquad (D)$$

$C_{P_{ABC}}$ = chaleur spécifique du composé ABC à une température t ;

C_{P_A}, C_{P_B}, C_{P_C} = chaleur spécifique des constituants A, B, C ;

X_A, X_B, X_C = concentration pondérale des éléments A, B, C.

Lorsque les échantillons étaient formés des deux phases (U, Pu)C (ou UC) et TiC, on a calculé la chaleur spécifique en tenant compte des quantités pondérales de chacune des phases en présence.

Pour (U, Pu)C et TiC on a utilisé :

$$C_p\,(UC) = 13,4 + 1,02.10^{-3}\,T - 1,46.10^{5}\,T^{-2} \qquad [14]$$

$$C_p\,(PuC) = 13,08 + 11,44.10^{-4}\,T - 3,232.10^{5}\,T^{-2} \qquad [15]$$

$$C_p\,(TiC) = 11,83 + 0,80.10^{-3}\,T - 3,58.10^{5}\,T^{-2} \qquad [16]$$

9 - CYCLAGES THERMIQUES

Les éléments combustibles sont soumis à un gradient de température entre le centre et la surface : cette température peut varier brutalement au démarrage et à l'arrêt de la pile ou lorsque le niveau de puissance est modifié. Il est donc intéressant d'examiner le comportement des composés U-Pu-C-Ti au cours d'un grand nombre de cycles thermiques.

Le programme de chaque cycle est le suivant : chauffage pendant 15 mn jusqu'à 1000°C, puis brusque retrait du four, l'échantillon se refroidissant jusqu'à 160°C en 10 mn.

10 - COMPATIBILITE AVEC L'ACIER INOXYDABLE

Des essais de compatibilité ont été effectués à Fontenay-aux-Roses par MOUCHNINO [17].

Ces essais consistent à mettre en contact direct, après polissage, le carbure et les aciers au moyen d'un dispositif qui permet d'appliquer pendant les traitements thermiques une pression de 70 kg/cm2.

Un four placé à l'extérieur maintient les échantillons à la température désirée (950°C pendant 500 h pour les composés U-Pu-C-Ti et U-Pu-C témoin). Il est possible de traiter simultanément un ou plusieurs couples.

Après ce traitement, les couples de diffusion sont polis et examinés micrographiquement.

11 - AUTORADIOGRAPHIE

Afin de vérifier l'homogénéité en plutonium à l'intérieur du cylindre coulé et pour calculer la concentration en plutonium sur une surface donnée, on a utilisé une méthode autoradiographique.

11.1 - Principe

Les particules α émises par le plutonium contenu dans l'alliage impressionnent une émulsion photographique très fine et très sensible [18] : une plaque photographique nucléaire contient 10 fois plus de bromure d'argent qu'une plaque ordinaire. Sur la plaque photographique le nombre de traces par unité de surface est proportionnel à la concentration en plutonium et au temps de pose : il suffit de le compter.

11.2 - Méthode expérimentale

11.2.1 - Décontamination

Les techniques de décontamination des échantillons s'inspirent des méthodes préconisées par SCOTT [19] et DUPUY [20].

Décontaminer un échantillon consiste à enlever de la surface de l'alliage et de son enrobage toute trace de micropoussières de substance radioactive susceptible de se détacher au cours des manipulations ultérieures.

Cette décontamination est nécessaire pour des raisons de sécurité. En effet, la boîte à gants utilisée est mise en communication directe avec l'atmosphère du laboratoire lorsqu'on sort la plaque photographique impressionnée, pour l'exploitation des résultats. Ces poussières pourraient également se fixer sur l'émulsion de la plaque et fausser les comptages.

L'échantillon enrobé dans l'araldite est préparé métallographiquement, il est ensuite

nettoyé et lavé à l'alcool et au savon ; la décontamination se termine au moyen de rubans adhésifs destinés à fixer les poussières. On mesure la décroissance progressive de l'activité de ces rubans avec un compteur. Les parois latérales et le fond de l'enrobage sont recouverts d'une fine pellicule de vernis non contaminé, ce qui assure la non contamination des pinces ou des gants lors des manipulations.

Cette décontamination est souvent très délicate et longue ; la présence de fissures ou de trous dans l'alliage la rend souvent impossible.

11.2.2 - Autoradiographie

L'échantillon décontaminé est alors mis dans une presse (fig. 10). En raison de la forte concentration en plutonium des alliages examinés, un filtre d'or (épaisseur = 5 μ) est placé entre l'échantillon et la plaque photographique. Cette feuille d'or arrête une forte proportion du rayonnement α ; sans cette feuille la plaque serait trop impressionnée et par conséquent inexploitable pour un temps de contact extrêmement bref.

Toutes ces manipulations se font en boîte à gants. De plus, la plaque nucléaire (Ilford K_2 10 μ) devant être manipulée dans le noir (chargement dans la presse et développement), il est nécessaire de travailler dans une boîte à gants rigoureusement étanche à la lumière.

Après plusieurs essais les temps de pose suivants ont été adoptés :

- 30 s pour les comptages ;
- 5 mn pour examiner l'homogénéité.

Une technique plus récente [21] remplace la plaque nucléaire par du nitrate de cellulose ; le révélateur est une solution de soude à 250 g/litre chauffé à 55°C, ce qui permet de travailler normalement à la lumière.

11.3 - Interprétation des résultats

On utilise une formule démontrée par EVANS et GOODMAN [22] qui donne le nombre de particules α, n_r, émis par une couche épaisse par cm2 et par seconde.

$$n_r = \frac{Nu\,(R_a - A)^2}{4\,R_a} = \frac{\nu}{St}$$

- u = rapport du parcours des particules α dans l'alliage sur le parcours des α dans l'air ;
- R_a = parcours des α dans l'air sec à 15°C ;
- A = équivalent-air du filtre d'or utilisé (en cm)
- ν = nombre de traces comptées sur la plaque ;
- S = surface de comptage
- t = temps de pose
- N = $n_o\ d\ C_p$
- n_o = émission α par g et par seconde (dans le plutonium 239, $n_o = 2{,}3.10^9\ \alpha/g/s$)
- d_s = densité de l'alliage
- C_p = concentration du plutonium en poids.

d'où

$$C_p = \frac{4\ \nu\ R_a}{S\,t\,u\,(R_a - A)^2\ n_o\ d_s}$$

On n'effectue pas de correction de discernabilité optique des traces, nos résultats sont donc donnés par défaut.

a) R_a est donné [18] pour le plutonium 239

$$R_a = 3{,}68\ \text{cm}$$

b) $u = \frac{R_s}{R_a}$ peut être calculé à partir de la formule empirique de BRAGG-KLEEMAN qui n'est généralement vraie qu'à 15 % près [23] :

$$\frac{R_a\ d_a}{R_s\ d_s} = \frac{\Psi a}{\Psi s}$$

Ψ est la perméabilité du milieu $\Psi = \sum n \sqrt{W_n}$

- n est la concentration en poids de chacun des constituants de l'alliage
- W est la masse atomique de chacun des constituants.

Donc $R_s = \frac{R_a\ d_a}{\Psi a}\ \frac{\Psi s}{d_s}$ ceci nous permet d'en déduire u

puisque $\frac{d_a}{\Psi_a} = 3{,}194.10^{-4}$ [18]

c) Le terme A se calcule facilement. A partir de la formule de BRAGG-KLEEMAN, on détermine

$$\mu_{or} = 3{,}194.10^{-4}\ \frac{\sqrt{W_{or}}}{d_{or}}\ \text{d'où}\ A = \frac{a_o}{\mu_{or}}$$

a_o = épaisseur du filtre

Du fait de la présence du filtre tout se passe donc comme si la source était séparée de la plaque nucléaire par A cm d'air. A titre d'exemple un filtre d'or de 5 μ est équivalent à 2,16 cm d'air.

d) d_s est une valeur expérimentale déterminée par la méthode de la poussée hydrostatique dans le bromobenzène.

On obtient une valeur moyenne du nombre de traces ν en effectuant 20 comptages pour une surface S donnée, en général 1 cm2 à un grossissement de 300.

Le temps de pose utilisé est de 30 secondes.

CHAPITRE IV

SYSTEME U-C-Ti

1 - ELABORATION - COULEE

1.1 - Composition des alliages

N°	U at %	C at %	Ti at %	U pds %	C pds %	Ti pds %
1	47,5	47,5	5	93,32	4,70	1,98
2	46,25	46,25	7,5	92,34	4,65	3,01
3	45	45	10	91,30	4,60	4,10
4	50	40	10	92,53	3,74	3,73
5	40	50	10	89,81	5,66	4,53
6	35	55	10	87,96	6,97	5,07
7	30	60	10	85,62	8,63	5,75
8	35	50	15	86,32	6,22	7,46
10	28	47	25	79,07	6,69	14,24
11	21	54	25	73,01	9,46	17,53
12	25	65	10	82,52	10,82	6,66

TABLEAU 2

Composition des alliages U-C-Ti (Voir fig. 11)

1.2 - Elaborations

Elles n'ont pas présenté de difficultés très grandes, mais les alliages élaborés contenaient au maximum 25 at % de titane ; au dessus de cette teneur la puissance des fours à arc utilisés était trop faible pour obtenir la fusion complète de l'alliage. On peut cependant signaler une sensibilité certaine aux chocs thermiques pour les composés à 50 at % C au moment de l'amorçage de l'arc et aussi au refroidissement.

1.3 - Coulée

Les mêmes problèmes qu'à l'élaboration se sont posés pour les alliages ayant des teneurs relativement élevées en titane. On n'a pas pu couler les échantillons ayant 25 at % de titane (alliage 8 par exemple) ; ceci est probablement dû à la quantité trop grande de carbure de titane (TiC) formé (50 moles % pour l'alliage 8). Le carbure de titane a un point de fusion très élevé (3150°C) et le four à arc ne permet pas sa fusion.

Les autres échantillons ont été coulés facilement.

2 - ETUDE STRUCTURALE

2.1 - Diffraction des rayons X

2.1.1 - Identification des phases

Les diagrammes obtenus par la méthode de Seeman-Bohlin sont très simples, car la plupart des phases rencontrées cristallisent dans le système cubique :

- UC et TiC dans le système cubique à faces centrées ;
- $U_2 C_3$ dans le système cubique centré.

La phase Uα cristallise dans le système orthorhombique et UC_2 dans le système quadratique.

La figure 12 montre les diagrammes caractéristiques d'alliages dont les phases sont :

a) UC + TiC + Uα
b) UC + TiC
c) UC + TiC + $U_2 C_3$

2.1.2 - Paramètres cristallins

Il a été impossible de mesurer de façon précise le paramètre de TiC, car pour les grands angles, aussi bien par la méthode de Seeman-Bohlin que par la méthode Debye-Scherrer, les raies de TiC sont pratiquement confondues avec celles de UC: plans (440) et (511) de TiC et plans (620) et (531) de UC ; les raies correspondantes sont diffuses.

Lorsque la phase U_2C_3 est présente il y a aussi superposition de certaines raies de U_2C_3 : plans (950), (844) et (736) pour U_2C_3 et plans (620), (600) et (531) pour UC.

a) UC

Le paramètre de UC pour les alliages bruts de coulée se situe aux alentours de 4,952 Å ; après recuit à 1500°C, ce paramètre augmente très sensiblement et varie autour de 4,959 Å, ce qui est assez voisin des valeurs communément admises pour UC : a = 4,960 Å [1] et a = 4,961 Å [25], valeurs obtenues pour des carbures frittés.

b) U_2C_3

On trouve un paramètre qui se situe très près de 8,090 Å pour les alliages bruts

de coulée et recuits, donc légèrement supérieur à la valeur généralement admise de a = 8,0890 ± 0,0005 Å [26].

c) TiC

D'après les diagrammes obtenus par la méthode de Seeman-Bohlin le paramètre de TiC est très voisin de 4,33 Å, ce qui correspond à TiC stoechiométrique.

2.2 - Analyse par microsonde électronique

Tout d'abord, on a pu identifier de façon certaine les phases : UC, TiC et U.

On a ensuite recherché les solubilités de U dans TiC et de Ti dans UC.

Il n'y a pas de titane dans l'uranium libre ; par contre, on mesure une très faible solubilité de Ti dans UC (< 1 at %). La quantité d'uranium dissoute dans TiC est également très faible (< 1 at %).

2.3 - Micrographie

2.3.1 - Echantillons bruts d'élaboration

La comparaison entre les structures micrographiques des alliages 1 à 3 ayant un rapport C/U égal à 1 avec des teneurs en titane allant de 5 à 10 at % permet de préciser la répartition du carbone entre U et Ti. Ces trois alliages contiennent les mêmes phases en proportions différentes. La figure 13 montre l'aspect de l'échantillon 2 ; on observe une matrice grise et sombre, une phase blanche sous forme de globules et autour de cette phase une autre phase oxydée.

La matrice est UC, la phase oxydée Uα, la phase blanche TiC. Le carbone réagit donc d'abord avec le titane.

On s'est alors fixé une teneur en titane de 10 at % et on a fait varier la concentration du carbone entre 40 et 60 at %.

Pour 40 at % C (n° 4) les phases sont identiques à celles rencontrées dans les alliages 1 à 3, avec cependant une plus grande quantité de la phase Uα.

Par contre avec 50 at % C (n° 5), la phase Uα a disparu ; il reste (fig. 14) une phase sombre (UC) et un eutectique entre UC et TiC.

Avec 55 at % C (n° 6) l'aspect est à nouveau différent (fig. 15) ; on distingue UC, avec quelquefois des précipités en forme d'aiguilles à l'intérieur (UC_2), une phase plus claire U_2C_3 avec des globules blancs de TiC. La présence anormale de ces quatre phases vient de l'état trempé de ces alliages après élaboration, puisque UC_2 est une phase de haute température se transformant en U_2C_3 après refroidissement ; donc pour cet échantillon la transformation $UC_2 \longrightarrow U_2C_3$ est partielle.

Il y a trois phases pour 60 at % C (n° 7) : UC + TiC + UC_2. Ces différences de coloration, avec un bain d'attaque contenant de l'acide nitrique ont été mises en évidence pour les carbures à base d'uranium par TAKAHASHI et col. entre autres [24].

D'autres alliages ont alors été élaborés avec 15 ou 25 at % de titane pour vérifier quelques points du diagramme, par exemple la position de l'eutectique entre UC et TiC qui se trouve sur la ligne à 50 at % C entre les alliages 5 et 9 (fig. 14, 16, 17).

2.3.2 - Echantillons après traitement thermique

Les recuits ont duré 120 h à 1500°C. Il n'y a pas de changements par rapport à l'état brut de coulée sauf pour les alliages 6 et 7.

La phase UC_2 a complètement disparu (fig. 18) dans l'échantillon 6, il ne reste que trois phases : UC + TiC + U_2C_3 ; la transformation $UC_2 \longrightarrow U_2C_3$ est donc complète.

Par contre, il y a apparition d'une quatrième phase U_2C_3 dans l'alliage 7 ; quatre phases coexistent : UC, TiC, UC_2 et U_2C_3 (fig. 19). Cet alliage est hors d'équilibre ; d'après les diagrammes U-C (fig. 1) et U-C-Ti (fig. 7), cet échantillon se place au dessus de la ligne U_2C_3-TiC, la phase UC aurait dû disparaître.

2.3.3 - Echantillons après trempe dans l'huile depuis 1000°C

La structure est analogue à celle des alliages recuits pour tous les échantillons.

2.4 - Comparaison avec les résultats du Battelle Memorial Institute

Ces résultats ont été comparés avec ceux publiés par CHUBB et ROUGH (voir chap. II et fig. 8).

La solubilité du titane dans UC ($<$ 1 at %) est analogue. Par contre, il y a désaccord pour la solubilité de l'uranium dans TiC : CHUBB indique 10 at % et nos résultats donnent une valeur inférieure à 1 at %. Rappelons que CHUBB et ROUGH utilisent les mesures de NOWOTNY et col., dont la méthode peut être discutée :

- tout d'abord sur la précision des mesures qui est moins bonne que celle obtenue par la microsonde électronique ;

- ensuite sur la nature de l'alliage fritté comprenant trois phases (UC + UC_2 + TiC). Nos alliages, fondus au four à arc, sont biphasés (UC + TiC) et ont été recuits à 1500°C.

Ces résultats entraînent pour ROUGH et CHUBB l'existence d'un domaine U_2C_3 - TiC - $(U_{0,20}-Ti_{0,80})C$. Un alliage (n° 11) situé dans ce domaine supposé a été élaboré ; les phases du domaine adjacent ont été retrouvées, c'est-à-dire UC + U_2C_3 + TiC. Ceci est conforme aux données obtenues par la microsonde électronique ; donc à notre avis, le domaine U_2C_3 - TiC - $(U_{0,20} - Ti_{0,80})C$ n'existe pas : au dessus de la ligne UC - TiC, il n'y a qu'un domaine UC + TiC + U_2C_3.

On a bien retrouvé l'existence d'un eutectique entre UC et TiC pour environ 15 at % Ti, ce qui concorde avec le résultat publié par CHUBB. On a mesuré le point de fusion de cet eutectique, il est de 2050°C environ.

Nous pouvons également remarquer que la limite inférieure du domaine TiC est, à 1000°C, 31 at % C plutôt que 36 at % C comme il est indiqué sur la section BMI et ceci d'après le diagramme Ti-C de CADOFF et NIELSEN (fig. 4).

En utilisant tous ces résultats, nous pouvons proposer une nouvelle section isotherme schématique à 1000°C du diagramme U-C-Ti (fig. 20).

3 - PROPRIETES

3.1 - Densité

Le tableau 3 indique les valeurs expérimentales mesurées à ± 0,02 g/cm3 près.

N°	Densité g/cm3
1	13,44
2	13,08
3	12,90
4	13,44
5	12,32
6	11,70
7	11,00
8	9,92
9	11,70
10	10,47
11	9,45
12	9,98

TABLEAU 3

Les densités théoriques des phases en présence sont :

UC d = 13,63 g/cm^3

TiC d = 4,93 g/cm^3

U_2C_3 d = 12,88 g/cm^3

UC_2 d = 11,68 g/cm^3

Si on compare les alliages 4, 5, 6 et 7 (10 at % Ti), on voit immédiatement que la densité décroît pour des additions croissantes de carbone. Ceci est tout à fait normal, puisque des quantités plus importantes de phases moins denses apparaissent lorsque la teneur en carbone s'élève. De même des additions de titane, en favorisant l'apparition de la phase TiC en plus ou moins grande quantité, font décroître ces densités.

3.2 - Dureté

La dureté de la phase UC est d'environ 700 kg/mm^2, alors que celle de TiC est de 3200 kg/mm^2.

La présence de la phase TiC entraîne donc une dureté plus grande de tous les alliages U-C-Ti par rapport à UC.

La formation d'un eutectique, de même que la présence des phases U_2C_3 et UC_2, augmentent considérablement la dureté.

Pour des alliages bruts d'élaboration, on mesure des duretés de 1300 kg/mm^2 environ en présence des phases U_2C_3 et UC_2, et du même ordre de grandeur pour l'alliage correspondant à l'eutectique UC + TiC ; par contre, on trouve des valeurs comprises entre 850 kg/mm2 et 950 kg/mm2 pour des échantillons contenant UC + TiC + U.

3.3 - Résistivité

Dans le but de connaître l'influence des différentes phases U_2C_3, UC_2, TiC sur la conductibilité thermique, on a mesuré les résistivités à la température ordinaire sur des alliages bruts de coulée (tableau 4).

Toutes ces valeurs sont données pour des alliages contenant le même pourcentage en titane, soit 10 at %.

Les résistivités des phases TiC, U_2C_3 et UC_2 sont respectivement 52 μΩ cm [27], 60 et 115 μ Ω cm [25].

N° alliage	ρ μ Ω cm
3	49
4	47
5	57
6	63
7	63

Les composés U - C - Ti ont des résistivités supérieures à celle mesurée pour UC stoechiométrique, soit 35 μ Ω cm [8] et [28] ; les chiffres les plus élevés correspondent aux alliages contenant, en plus de la phase TiC, les phases U_2C_3 ou UC_2.

D'après la relation de WIEDEMANN-FRANZ, on peut classer les échantillons par ordre décroissant de conductibilité thermique :

$$K\ (UC) > K_4 > K_3 > K_5 > K_6 \quad \text{et} \quad K_7$$

L'introduction de titane abaisserait la conductibilité thermique par rapport à UC. Mais cette comparaison approximative concerne la température ordinaire. L'étude de la variation de la résistivité avec la température n'a pas été faite. Nous verrons (chapitre V - 3,5) que, dans le cas de U-Pu-C-Ti, l'addition de titane améliore la conductibilité thermique par rapport à celle de (U, Pu) C.

3.4 - Dilatométrie

Les mesures ont été effectuées sur des alliages bruts de coulée et après recuit à 1500°C pour les échantillons ne contenant pas la phase Uα.

3.4.1 - Bruts de coulée

Alliage	$\alpha \begin{smallmatrix}600°C\\20°C\end{smallmatrix}$	$\alpha \begin{smallmatrix}1000°C\\20°C\end{smallmatrix}$
1	$10,0.10^{-6}$	
2	$10,4.10^{-6}$	
3	$10,6.10^{-6}$	
5	$10,0.10^{-6}$	$10,5.10^{-6}$
6	$10,8.10^{-6}$	$11,3.10^{-6}$
7	$11,5.10^{-6}$	$12,2.10^{-6}$
UC (50 at % C)	$10,1.10^{-6}$	$10,5.10^{-6}$
UC (52 at % C)	$10,5.10^{-6}$	$11,1.10^{-6}$

TABLEAU 5

Les trois premiers échantillons contiennent des quantités croissantes d'uranium libre, par conséquent le coefficient moyen de dilatation augmente, l'uranium ayant un coefficient de dilatation supérieur à celui du carbure. Les transformations Uα ⟶ Uβ ⟶ Uγ sont

visibles sur les courbes à 665°C et 772°C.

L'alliage 5 est biphasé et il n'y a aucune transformation jusqu'à la température maximum atteinte par le dilatomètre (∼ 1100°C), comme on pouvait s'y attendre, puisque UC ne subit aucune transformation entre 0°C et son point de fusion (2400°C environ) ; il en est de même pour TiC (0°C ⟶ 3200°C).

Il n'y a également pas de transformations pour les échantillons 6, 7 et les deux U-C, dont l'un (52 at % C) contient la phase UC_2.

3.4.2 - Après traitement thermique

Après le recuit de 120 h à 1500°C, le refroidissement a été très lent jusqu'à la température ordinaire.

Alliage	$\alpha \begin{smallmatrix}600°C\\20°C\end{smallmatrix}$	$\alpha \begin{smallmatrix}1000°C\\20°C\end{smallmatrix}$
5	$9,9.10^{-6}$	$10,4.10^{-6}$
6	$9,1.10^{-6}$	$9,6.10^{-6}$
7	$9,8.10^{-6}$	$10,1.10^{-6}$
UC 50 at % C	$10,4.10^{-6}$	$11,3.10^{-6}$
UC 52 at % C	$10,3.10^{-6}$	$10,7.10^{-6}$

TABLEAU 6

Les coefficients de dilatation pour l'échantillon 5 (biphasé : UC + TiC) n'ont pratiquement pas changé. Par contre pour UC stoechiométrique, les coefficients ont augmenté, la valeur mesurée entre 20°C et 1000°C se rapproche ainsi du coefficient trouvé par MENDEZ-PENALOSA [29] et par RUSSEL et coll. [30] :

$$\alpha \begin{smallmatrix}1000°C\\20°C\end{smallmatrix} = 11,2.10^{-6} \pm 0,5.10^{-6}$$

Pour les autres les coefficients ont diminué (fig. 21). On peut l'expliquer par la disparition ou la diminution de la phase UC_2, visible en micrographie, au profit de la phase U_2C_3 dont le coefficient de dilatation est inférieur à celui de la phase UC.

L'influence de la phase TiC ($\alpha \begin{smallmatrix}1000°C\\20°C\end{smallmatrix} = 7,85.10^{-6}$) est assez nette si on compare les alliages 5 et UC stoechiométriques : la présence de TiC diminue le coefficient de dilatation.

3.5 - Corrosion atmosphérique

La corrosion atmosphérique des carbures d'uranium a été étudiée par ROUSSET et ACCARY [31] avec des échantillons de fabrications diverses (fondus à l'arc, par bombardement électronique et frittés). Ces auteurs ont montré que la teneur en vapeur d'eau est le facteur principal de la corrosion. De nombreux autres facteurs interviennent : dimensions des grains, teneurs en impuretés métalloïdiques (N_2), état de surface. Il s'agit d'une corrosion fissurante sous contrainte : transgranulaire dans le cas des alliages hyperstoechiométriques, intergranu-

laire dans le cas des alliages hypostoechiométriques.

Après 24 mois d'observation, on constate que les alliages U-C-Ti résistent très bien à la corrosion atmosphérique ; ils restent tous massifs et ne présentent pas de fissuration, seuls les échantillons contenant la phase Uα paraissent plus oxydés. Des carbures stoechiométriques UC, conservés dans les mêmes conditions et depuis la même date, présentent des traces d'oxydation très importantes. L'addition de titane semble donc améliorer la tenue à la corrosion atmosphérique des carbures UC.

3.6 - Compatibilité avec l'acier inoxydable

Deux alliages ont été utilisés pour ces essais. Leur composition est la suivante :

n° 5	U = 40 at %	C = 50 at %	Ti = 10 at %
n° 9	U = 35 at %	C = 50 at %	Ti = 15 at %

Les deux échantillons sont restés en contact avec l'acier inoxydable [NSM 22S (UGINE) = 316 L (USA) = Z5CN18-10 D 30 (AFNOR)] pendant 500 h à des températures de 980°C (n° 5) et 900°C (n° 9).

3.6.1 - Couple UC/acier inoxydable

MOUCHNINO a observé [17] sur un couple de diffusion UC/acier inoxydable, traité à 950°C pendant 500 h, les phénomènes suivants :

- diffusion du carbone du carbure d'uranium dans l'acier inoxydable et précipitation dans cet acier du carbure de chrome $Cr_{23}C_6$.
- A l'interface carbure-acier, une zone de réaction dans laquelle se trouvent $(Cr, Fe)_{23} C_6$ et $U(Fe, Ni)_2$. Cette dernière phase est une phase de Laves isomorphe de $Mg Cu_2$.
- Une pénétration intergranulaire de $U(Fe, Ni)_2$ dans le carbure d'uranium.

3.6.2 - Couple U-C-Ti/acier inoxydable

Sur la coupe oblique par rapport à l'interface du couple U-C-Ti/acier, on peut voir successivement (fig. 22) :

- Le carbure mixte U-C-Ti de départ biphasé ; les globules de TiC proeutectique sont seuls bien visibles.
- La zone à précipités TiC globulaires dans une matrice $U(Fe, Ni)_2$. Sur la figure 23, à plus fort grossissement, on distingue mieux dans cette matrice la phase TiC. Le carbure UC a donc disparu de cette zone pour laisser place à $U(Fe, Ni)_2$. La phase TiC n'a pas participé à la réaction, ce qu'on pouvait prévoir thermodynamiquement car la valeur de l'énergie libre de ce composé $\Delta G = -44\,000$ cal/mole à 950°C est suffisamment élevée, en valeur absolue, pour laisser prévoir sa stabilité vis à vis de l'acier (fig. 24) (une valeur de l'énergie libre, à 950°C, de l'austénite à bas carbone est $\Delta G = -17\,000$ cal/mole).
- La zone à précipités de $(Cr, Fe)_{23} C_6$ dans une matrice $U(Fe, Ni)_2$.
- La zone à précipités $(Cr, Fe)_{23} C_6$ dans l'acier. La profondeur de cette zone varie suivant

la température, l'échantillon traité à 980°C a une zone de diffusion plus développée que celui traité à 900°C.

Les alliages U-C-Ti se comportent donc de manière analogue au carbure UC vis à vis de l'acier inoxydable, du point de vue des produits de réaction. Cependant la phase TiC est stable et elle empêche une pénétration intergranulaire des produits de la réaction dans le carbure U-C-Ti.

4 - CONCLUSION

Cette étude préliminaire du système U-C-Ti avait pour but de faciliter l'étude du système U-Pu-C-Ti. On a surtout examiné deux points : l'élargissement possible du domaine UC et la compatibilité avec l'acier inoxydable.

On a vérifié l'existance d'un domaine biphasé qui va en s'élargissant vers TiC, le but principal recherché était donc atteint. En outre, l'existence d'un eutectique entre UC et TiC pourrait amener une bonne dispersion de l'élément fissile lors de l'introduction du plutonium.

Par contre, il n'y a pas d'amélioration notable pour la compatibilité avec l'acier inoxydable par rapport à UC seul. Le carbure d'uranium contenu dans l'alliage U-C-Ti se décompose toujours de la même façon, et à la même température, la phase TiC étant stable.

Des teneurs en titane supérieures à 20 at % introduisent de grandes difficultés pour les élaborations et les coulées et en outre font décroître très sensiblement la densité.

CHAPITRE V

SYSTEME U-Pu-C-Ti

1 - ELABORATION - COULEE

1.1 - Composition des alliages

Le rapport $\frac{Pu}{U + Pu}$ est égal à 15 %.

N°	Composition atomes %					Composition poids %				
.	U+Pu	U	Pu	C	Ti	U+Pu	U	Pu	C	Ti
1	45	38,25	6,75	45	10	91,30	77,61	13,69	4,60	4,10
2	40	34	6	50	10	89,81	76,34	13,47	5,66	4,53
3	35	29,75	5,25	55	10	87,96	74,77	13,19	6,97	5,07
4	30	25,5	4,5	60	10	85,62	72,78	12,84	8,63	5,75
5	42,5	36,125	6,375	50	7,5	91,33	77,63	13,70	5,42	3,25
6	45	38,25	6,75	50	5	92,73	78,82	13,91	5,19	2,08
7	37	30,45	6,55	48	15	87,18	74,06	13,12	5,70	7,12
8	40,4	34,34	6,06	49,6	10	89,95	76,41	13,54	5,565	4,485
9	35,6	30,26	5,34	49,4	15	86,59	73,56	13,03	6,055	7,355
10	30,8	26,18	4,62	49,2	20	82,55	70,12	12,43	6,645	10,805

TABLEAU 7

Composition des alliages (voir fig. 25)

1.2 - Elaboration - Coulée

Comme pour les alliages U-C-Ti, dès que la teneur en titane dépasse 20 at %, les élaborations deviennent impossibles par suite de la puissance insuffisante du four à arc utilisé. Pour des teneurs inférieures à 20 at %, il n'y a pas eu de difficultés nouvelles.

D'une façon générale, les U-Pu-C-Ti se coulent plus facilement que les composés U-Pu-C, pour des teneurs en titane de 10 à 15 at %.

Des analyses chimiques ont été effectuées pour contrôler ces élaborations (voir § 2.2). On notera seulement ici que la pollution en tungstène due à l'électrode est inférieure à 100.10^{-6}. La quantité d'oxygène présente est inférieure à 50.10^{-6}, celle d'azote inférieure à 10.10^{-6} et celle d'hydrogène inférieure à 3.10^{-6}. Ces analyses ont été effectuées par fusion dans un bain de platine.

2 - ETUDE STRUCTURALE

2.1 - Diffraction des rayons X

2.1.1 - Identification des phases

Par rapport au système U-C-Ti il n'y a pas eu de changements dans les systèmes cristallins : UC et (U,Pu)C cristallisent dans le système cubique à faces centrées, U_2C_3 et $(U,Pu)_2C_3$ dans le système cubique centré. La phase (U,Pu) zêta, qu'on ne rencontre évidemment pas dans les alliages U-C-Ti, cristallise dans le système cubique simple (voir § V. 2.3).

2.1.2 - Paramètres cristallins

Les paramètres mesurés pour les phases (U, Pu)C et $(U,Pu)_2C_3$ sont indiqués dans le tableau 8.

On n'a pas pu faire de mesures pour les alliages bruts d'élaboration ; l'état des spectres étant trop mauvais (raies diffuses), l'imprécision sur les résultats aurait été trop importante.

Alliage	Recuit 1500°C		Recuit 1500°C + 1150°C + trempe	
	Phase	Paramètre	Phase	Paramètre
1	(U,Pu)C	4,953 Å	(U,Pu)C	4,956 Å
2	(U,Pu)C	4,955 Å	(U,Pu)C	4,958 Å
3	(U,Pu)C	4,957 Å	$(U,Pu)_2C_3$	4,957 Å
	$(U,Pu)_2C_3$	8,0925 Å	$(U,Pu)_2C_3$	8,093 Å
4			$(U,Pu)_2C_3$	8,093 Å
6			(U,Pu)C	4,962 Å
7	(U,Pu)C	4,957 Å	(U,Pu)C	4,9615 Å

TABLEAU 8

Paramètres cristallins des phases (U,Pu)C et $(U,Pu)_2C_3$ dans les composés U - Pu - C - Ti.

Les paramètres de la solution solide UC-PuC ont été mesurés par PASCARD [28] et ROSEN [32]. Avec un pourcentage en PuC de 15 %, le paramètre est a = 4,962 Å pour le premier, sur des alliages frittés, et a = 4,959 Å pour le second (alliages fondus au four à arc). Toujours avec ce même pourcentage, RUSSEL [33] a mesuré un paramètre variant entre 4,960 Å et 4,962 Å pour des composés fondus au four à arc, alors que DALTON [34] indique une valeur identique à celle de PASCARD pour un alliage fritté.

On a mesuré des paramètres compris entre 4,957 Å et 4,959 Å pour des alliages U-Pu-C à l'état brut de coulée ; après recuit à 1400°C sous vide, ces paramètres variaient entre 4,956 Å et 4,958 Å (la teneur en carbone au départ était de 4,6 pds %). Après analyse chimique, on a constaté qu'il y avait eu des pertes en plutonium au cours du traitement, ce qui pourrait expliquer cette diminution (UC ayant un paramètre inférieur à celui de PuC). Par contre, le paramètre de la phase (U,Pu)C à 4,7 pds % C est un peu plus élevé a = 4,961 Å à l'état brut de coulée et il se maintient à 4,960 Å après un traitement thermique de 1000 h à 1500°C sous atmosphère d'argon, les pertes en plutonium étant alors minimes. Il y aurait ainsi un bon accord avec les mesures de ROSEN et coll. et celles de RUSSELL.

Dans le système U-Pu-C-Ti, le paramètre de la phase (U,Pu)C est en général inférieur à ces valeurs. De même pour $(U,Pu)_2C_3$ a = 8,093 Å alors que dans notre étude sur le système U-Pu-C on a mesuré une valeur de a = 8,097 Å, en accord avec DALTON [34] : a = 8,096 Å.

L'addition de titane semble donc diminuer le paramètre des phases (U,Pu)C et $(U,Pu)_2C_3$. Le paramètre de TiC étant de 4,329 Å, on calcule, d'après la loi de Vegard, qu'une solubilité de 1 at % Ti dans (U,Pu)C entraîne une diminution du paramètre, celui-ci devient a = 4,954 Å et pour 0,5 at % Ti dans (U,Pu)C a = 4,957 Å. Ces valeurs correspondent à nos résultats pour des alliages recuits et refroidis lentement, compte tenu des résultats d'analyses par microsonde électronique qui indiquent une solubilité de Ti dans (U,Pu)C inférieure à 1 at %.

2.2 - Analyses chimiques

Pour tous les alliages les variations du rapport Pu/U+Pu sont très faibles après les élaborations.

Au cours du traitement thermique à 1500°C sous vide secondaire, elles sont pratiquement négligeables, surtout au dessus de la ligne (U,Pu)C - TiC, sauf lorsque la phase (U,Pu) zêta est présente ; dans ce dernier cas la température de traitement étant supérieure au point de fusion de cette phase, il y a probablement une perte par volatilisation, d'où une perte en plutonium plus importante.

Il peut y avoir une légère perte en carbone au cours de l'élaboration, cette perte est due en partie à la projection de petits éclats de graphite sous l'effet de l'arc ; elle est plus sensible lorsqu'on se rapproche de la phase (U,Pu)C seule. Pour un alliage U-Pu-C-Ti, biphasé, à 10 at % Ti et 50 at % C, l'écart entre la teneur théorique et la teneur réelle est de 1 at % C environ.

Après recuit lorsqu'il y a une perte en plutonium, il y a également une perte en carbone, mais on ne peut pas relier les deux quantitativement.

Si on néglige le cas particulier de l'échantillon comportant une phase (U,Pu) à bas point de fusion, l'addition de titane diminue à 1500°C les pertes en carbone et en plutonium ; c'est la phase (U,Pu)C qui se dissocie puisque les pertes sont plus importantes pour la phase

(U,Pu)C seule, TiC étant stable à cette température.

Lors d'une fabrication industrielle, il serait possible de remédier à cette perte en Pu, en ajustant le plutonium en léger excès. Ensuite une gaine étanche est placée autour du barreau combustible et au cours du fonctionnement du réacteur, la température à la surface du cylindre est de l'ordre de 700°C, la température de 1500°C n'étant atteinte qu'au centre du combustible ; il n'y aura donc pas de risques de pertes en plutonium.

Les pertes sont beaucoup moins fortes si on effectue le traitement thermique sous argon à la pression atmosphérique. Prenons par exemple le cas de l'alliage U-Pu-C à 4,7 pds % C : après 120 h à 1500°C sous vide secondaire, le rapport Pu/U+Pu peut descendre jusqu'à 13 % alors qu'un traitement de 1000 h à 1500°C sous argon ne fait varier ce rapport que de 15 % à 14 %.

2.3 - Micrographie

Les alliages ont été examinés à l'état brut d'élaboration, après recuit de 120 h à 1500°C, après recuit (136 h) et trempe dans l'huile depuis 1150°C.

Le tableau 9 indique les phases observées pour les différentes compositions.

Rappelons que (U,Pu) zêta et Uα sont deux solutions solides du système U-Pu [47]. La première s'étend de 35 à 65 at % U à la température ordinaire, elle disparaît totalement au-dessus de 590°C. Uα s'étend de 90 à 100 % U. Entre 65 et 90 at % U, on a un mélange (U,Pu) zêta + U α.

N°	Composition at %	Phases observées		
		Etat brut	Recuit 120 h - 1500°C	Recuit 1500°C - 120 h + 1150°C - 136 h + trempe huile
1	45 C - 45 U+Pu - 10 Ti	(U,Pu)C + TiC +(U,Pu) zêta	(U,Pu)C + TiC + Uα	(U,Pu)C + TiC + Uα
2	50 C - 40 U+Pu - 10 Ti	(U,Pu)C + TiC	sans changement	sans changement
3	55 C - 35 U+Pu - 10 Ti	(U,Pu)C + TiC +$(U,Pu)_2C_3$	id.	id.
5	50 C - 42,5 U+Pu - 7,5 Ti	(U,Pu)C + TiC	id.	id.
6	50 C - 45 U+Pu - 5 Ti	(U,Pu)C + TiC		
7	48 C - 37 U+Pu - 15 Ti	(U,Pu)C + TiC	id.	id.
8	49,6 C - 40,4 U+Pu - 10 Ti	(U,Pu)C + TiC	id.	id.
9	49,4 C - 35,6 U+Pu - 15 Ti	(U,Pu)C + TiC	id.	id.
10	49,2 C - 30,8 U+Pu - 20 Ti	(U,Pu)C + TiC	id.	id.

TABLEAU 9 - Phases observées en micrographie.

L'alliage 4 donne des résultats anormaux, on ne peut identifier de façon certaine par diffraction de rayons X et par micrographie que deux phases $(U,Pu)_2C_3$ et TiC, il y a peut-être aussi (U,Pu)C ou $(U,Pu)C_2$. Ce résultat est à rapprocher de celui de l'alliage 7 du système U-C-Ti, ayant la même teneur en C, qui est aussi anormal. De façon générale il n'y a pas de différences entre les systèmes U-C-Ti et U-Pu-C-Ti lorsqu'on ajoute une quantité de plutonium telle que Pu/U+Pu soit égal à 15 %. D'autre part l'influence de la sous-stoechiométrie de la phase PuC sur (U,Pu)C n'intervient qu'à partir de 70 at % Pu environ ($\frac{Pu}{U+Pu} \sim 70$ at %) d'après ROSEN et coll. [32].

Les figures 26 à 29 montrent l'aspect micrographique de différents alliages U-Pu-C-Ti. On remarque la présence d'un eutectique entre (U,Pu)C et TiC pour environ 15 at % Ti. Il existe également un domaine biphasé : (U,Pu)C + TiC.

Après recuit, le fait de retrouver la phase Uα du système U-Pu à la place de (U,Pu) zêta s'explique par une perte importante en plutonium. Pour tous les autres alliages, il n'y a pas de changements entre la structure "brut de coulée" et après recuit à 1500°C ou trempe dans l'huile depuis 1150°C.

2.4 - Section isotherme à 1000°C

Dans le chapitre précédent, on a précisé la section isotherme schématique à 1000°C du système U-C-Ti. Cette section est valable pour le système U-Pu-C-Ti en remplaçant U par $U_{0,85}$-$Pu_{0,15}$ (fig. 30) ; on retrouve les mêmes domaines et l'eutectique entre (U,Pu)C et TiC. Après de nouvelles mesures au moyen de la microsonde électronique, la solubilité du titane dans (U,Pu)C et celle de (U,Pu) dans TiC sont inférieures à 1 at %.

Comme on l'espérait après l'étude du système U-C-Ti il existe un domaine à deux phases (U,Pu)C + TiC correspondant au domaine UC + TiC.

3 - PROPRIETES

3.1 - Densité

L'évolution des densités dépend de la nature et des proportions des phases en présence.

La figure 31 montre que, pour une teneur identique en titane, la densité décroît lorsque la quantité de carbone augmente. Pour obtenir une densité en matière fissile la plus élevée possible, on a intérêt à choisir un composé dont la teneur en carbone est la plus basse possible ; la phase (U,Pu) zêta étant à exclure, les alliages du domaine biphasé sont les plus favorables.

On ne doit cependant pas ajouter une quantité trop grande de titane (fig. 32). Par exemple les densités en plutonium pour les échantillons 8, 9, 10 et (U,Pu)C sont respectivement 1,67 g/cm3, 1,50 g/cm3, 1,35 g/cm3 et 1,94 g/cm3.

3.2 - Dureté

Les mesures de dureté Vickers n'ont rien apporté de nouveau par rapport aux alliages U-C-Ti, la phase (U,Pu)C ayant la même dureté que la phase UC. Par exemple la dureté de l'alliage correspondant à l'eutectique entre (U,Pu)C et TiC est de 1300 kg/mm2 dans les deux systèmes U-C-Ti et U-Pu-C-Ti.

Des opérations simples d'usinage, telles que rectification et perçage, sont plus

faciles avec les U-Pu-C-Ti, car ils sont moins fragiles que (U,Pu)C seul.

3.3 - Dilatométrie

Le tableau 10 indique les valeurs des coefficients de dilatation moyens de composés U-Pu-C-Ti, l'alliage étant brut de coulée au premier cycle.

L'alliage 1 a deux transformations (540°C et 770°C) dues à la présence de la phase (U,Pu) zêta ; tous les autres n'ont aucune transformation entre 20°C et 1100°C, comme (U,Pu)C d'ailleurs.

Alliage	Phases	Coefficient de dilatation moyen		Transformations entre 20°C - 1100°C
		α 600°C 20°C	α 1000°C 20°C	
1	(U,Pu)C + TiC + (U,Pu) zêta	$10,3.10^{-6}$	-	deux
3	(U,Pu)C + TiC + $(U,Pu)_2C_3$	$8,5.10^{-6}$	$9,3.10^{-6}$	aucune
8	(U,Pu)C + 20 moles % TiC	$9,6.10^{-6}$	$10,0.10^{-6}$	aucune
9	(U,Pu)C + 30 moles % TiC	$9,4.10^{-6}$	$9,9.10^{-6}$	aucune
10	(U,Pu)C + 40 moles % TiC	$8,7.10^{-6}$	$9,1.10^{-6}$	aucune
(U,Pu)C	(U,Pu)C	$9,9.10^{-6}$	$10,1.10^{-6}$	aucune

TABLEAU 10 - Coefficients de dilatation des U-Pu-C-Ti.

L'influence du faible coefficient de TiC apparaît de plus en plus nettement lorsqu'on compare les alliages 8, 9 et 10.

Ces coefficients sont très faibles ; ils n'auront qu'une influence négligeable sur la variation de réactivité d'un réacteur en fonction de la température.

3.4 - Corrosion atmosphérique

Les alliages biphasés, 2 et 7, formés des phases (U,Pu)C + TiC résistent très bien après 21 mois d'exposition sous air, alors qu'un composé (U,Pu)C, utilisé comme témoin, commence à tomber en poudre au bout de 7 mois (fig. 33). Par contre, malgré la présence de TiC, l'échantillon 1, tout en restant massif, présente des traces de poudre après 3 mois d'exposition ; ceci est certainement dû à la présence de la phase (U,Pu) zêta dont la mauvaise tenue à la corrosion sous air a été soulignée par KELMAN [35].

L'addition de titane est donc bénéfique pour la tenue à la corrosion atmosphérique des U-Pu-C, mais il faut se placer de préférence dans le domaine (U,Pu)C + TiC.

3.5 - Résistivité électrique - Conductibilité thermique

3.5.1 - Résistivité électrique

Dans le but d'évaluer les variations de la conductibilité thermique en fonction de la

température, des mesures de résistivités électriques ont été effectuées entre la température ordinaire et 1050°C.

Toutes les mesures ont été faites sur des alliages bruts de coulée. On a choisi deux composés U-Pu-C-Ti situés dans le domaine biphasé, avec des teneurs en titane différentes et un alliage U-Pu-C monophasé comme référence.

On a extrapolé ces courbes jusqu'à 1500°C, il est possible de le faire sans grand risque d'erreur, les phases (U,Pu)C et TiC, constituant les alliages, n'ayant aucune transformation allotropique jusqu'à leur point de fusion (la température de fusion de l'eutectique entre (U,Pu)C et TiC se situe aux environs de 2000°C).

Les courbes déduites de nos mesures sont indiquées sur la figure 34.

A température ordinaire la résistivité de (U,Pu)C est inférieure à celle des composés U-Pu-C-Ti, mais à partir de 350°C environ, on observe l'inverse : la résistivité électrique de (U,Pu)C est supérieure à celle des U-Pu-C-Ti biphasés.

Il est probable que l'influence de la phase TiC devient de plus en plus marquée ; en effet, d'après les mesures de TAYLOR [36], la phase TiC a une résistivité beaucoup moins élevée que la phase (U,Pu)C à haute température.

Dans le tableau 11, on présente les valeurs mesurées relatives aux échantillons 8 et 10 et aux échantillons de référence formés des phases UC ou $(U_{0,85}-Pu_{0,15})C$ (valeurs données à ± 2 %).

Les courbes représentatives étant des droites on peut en déduire des équations valables entre 20°C et 1100°C (tableau 12).

Température	UC ρ $\mu\Omega$ cm	$(U_{0,85}-Pu_{0,15})C$ ρ $\mu\Omega$ cm	U-Pu-C-Ti n° 8. ρ $\mu\Omega$ cm	U-Pu-C-Ti n° 10. ρ $\mu\Omega$ cm
20°C	35	75	80	85
200°C	65	96	97	100
400°C	95	120	117	116
600°C	121	144	138	132
800°C	145	168	158	149
1000°C	168	193	178	164

TABLEAU 11 - Résistivité électrique mesurée des composés U-Pu-C-Ti, (U,Pu)C et UC

Alliage	t°C ρ $\mu\Omega$ cm	T°K ρ $\mu\Omega$ cm
$(U_{0,85}.Pu_{0,15})C$	$\rho = 0,12\ t + 72$	$\rho = 0,12\ T + 39,34$
U-Pu-C-Ti (n° 8) 10 at % Ti	$\rho = 0,102\ t + 76,6$	$\rho = 0,102\ T + 48,754$
U-Pu-C-Ti (n° 10) 20 at % Ti	$\rho = 0,082\ t + 83,6$	$\rho = 0,082\ T + 61,214$

TABLEAU 12 - Equations $\rho = f$ (t°C) et $\rho = f$ (T°K)

Pour un carbure (U,Pu)C, PASCARD [28] indique une valeur de 130 μΩ cm avec une teneur en plutonium identique à la nôtre, mais pour un alliage brut de frittage, donc ayant une densité plus faible qu'un carbure coulé. LEARY et coll. [37] ont mesuré la résistivité de plusieurs carbures, coulés au four à arc, par différentes méthodes ; à la température ordinaire, ils trouvent ρ = 69 μΩ cm pour UC, ρ = 96 μΩ cm pour $(U_{0,9}\ Pu_{0,1})C$, ρ = 94 μΩ cm et ρ = 82 μΩ cm pour $(U_{0,8}\ Pu_{0,2})C$ suivant la méthode utilisée. La résistivité étant croissante entre UC et PuC, les valeurs de 96 et 94, mesurées par la même méthode, paraissent surprenantes ; par contre la valeur de 82 μΩ cm, mesurée par une méthode analogue à la nôtre et correspondant à une teneur en plutonium plus élevée ($\frac{Pu}{U + Pu}$ = 20 %) est plus en accord avec notre résultat ρ = 75 μΩ cm pour $\frac{Pu}{U + Pu}$ = 15 %.

3.5.2 - Chaleurs spécifiques

On a appliqué la règle de NEUMANN et KOPP (formule D, chap. III) en utilisant, non les proportions en poids des éléments présents, mais les proportions en poids des phases présentes qui, pour les alliages U-Pu-C-Ti, se réduisent à deux. Les erreurs qu'on a pu commettre n'ont certainement eu que très peu d'influences sur le résultat final ; en effet, dans la formule d'EWING et coll. (formule B), la chaleur spécifique n'intervient que dans le 2e et 3e terme. Le 2e terme est toujours très faible et le 3e devient rapidement négligeable lorsque la température croît.

En l'absence de mesures directes, cette règle a permis de calculer les chaleurs spécifiques des U-Pu-C-Ti, car des valeurs expérimentales pour UC, PuC et TiC ont été publiées ; des courbes $C_p = f(T°C)$ ont été tracées pour les alliages U-Pu-C-Ti et sont présentées sur la figure 35.

3.5.3 - Conductibilité thermique

a) Application de la formule d'EWING et coll.

D'après la relation (B) (voir chap. III, paragraphe 8.1), on a calculé les conductibilités thermiques en utilisant les valeurs expérimentales de la résistivité électrique (mesurée entre 20°C et 1050°C puis extrapolée jusqu'à 1500°C) et les valeurs calculées de la chaleur spécifique.

Ces résultats sont présentés dans le tableau 13 et les courbes de variation de la conductibilité en fonction de la température sur la figure 36. Les valeurs de conductibilité thermique de UO_2 portées sur la figure à titre de comparaison sont des valeurs expérimentales déduites de mesures de diffusivité thermique.

Alliage	20°C	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C	1500°C
n° 8	0,028	0,035	0,039	0,042	0,044	0,046	0,049
n° 10	0,027	0,036	0,040	0,044	0,047	0,050	0,055
$(U_{0,85}\ Pu_{0,15})C$	0,030	0,035	0,038	0,040	0,041	0,042	0,044
UC	0,055	0,048	0,047	0,047	0,048	0,049	0,052

TABLEAU 13 - Conductibilité thermique déduite de la résistivité électrique des alliages U-Pu-C-Ti, (U,Pu)C et UC en cal/s.cm°C.

La conductibilité thermique des alliages U-Pu-C-Ti inférieure à celle de (U,Pu)C à la température ordinaire devient supérieure au delà de 200°C environ ; ceci est dû à l'influence de la phase TiC donc la conductibilité est nettement plus élevée que celle de (U,Pu)C mais l'influence de la phase (U,Pu)C, qui constitue la matrice, reste néanmoins prédominante.

Nos résultats pour UC coïncident avec ceux de ROUGH et CHUBB [8] relatifs à un alliage UC stoechiométrique fondu au four à arc. Cependant la plupart des résultats publiés sont légèrement supérieurs ; ils se situent aux environs de 0,055 cal/s.cm°C à 1000°C [30] [38] [39], ils correspondent très souvent à des alliages frittés, contenant la phase U_2C_3 en plus ou moins grande quantité.

RUSSELL et coll. [30] indiquent une valeur de 0,038 cal/s.cm°C à 70°C pour (U,Pu)C. LEARY et coll. [37] ont mesuré la conductibilité thermique de différents carbures entre 200°C et 400°C, ils trouvent une variation linéaire et ils proposent K = 0,042 cal/s.cm°C à 200°C et K = 0,048 cal/s.cm°C à 400°C, valeurs expérimentales supérieures aux nôtres.

b) Application de la formule de RAYLEIGH-MAXWELL

Cette deuxième formule (C) a été utilisée pour les deux alliages U-Pu-C-Ti en prenant comme valeurs de conductibilité thermique celles calculées par la formule B pour (U,Pu)C et les valeurs expérimentales publiées par TAYLOR et MORREALE [36] pour TiC.

On peut comparer avec le tableau 14 et la figure 37 les résultats obtenus avec les deux relations.

Alliage	Relation	20°C	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C	1500°C
n° 8	B	0,028	0,035	0,039	0,042	0,044	0,046	0,049
	C	0,035	0,037	0,043	0,045	0,047	0,049	0,051
n° 10	B	0,027	0,035	0,040	0,044	0,047	0,050	0,055
	C	0,042	0,046	0,049	0,052	0,053	0,055	0,058

TABLEAU 14 - Comparaison des conductibilités thermiques calculées à partir des relations d'EWING et coll. et RALEIGH-MAXWELL en cal/s.cm°C.

A la température ordinaire, les écarts sont importants, mais ils diminuent rapidement et à 1500°C ils sont très faibles, surtout pour l'alliage 8.

Cependant, même si les coefficients de la relation d'EWING sont modifiés de façon que les résultats soient identiques à ceux de LEARY pour (U,Pu)C, l'écart entre les résultats obtenus par les formules B et C subsiste. Cette différence est due à la conductibilité par phonons élevée de TiC (voir paragraphe suivant). La relation de RAYLEIGH-MAXWELL en tient compte puisqu'on utilise les valeurs expérimentales de la conductibilité pour TiC; la relation d'EWING beaucoup moins.

c) Conductibilité thermique due aux électrons et aux phonons

– La conductibilité thermique due aux électrons a été calculée à partir de la loi de WIEDEMANN-FRANZ ; par différence on en a déduit ensuite la conductibilité K_p due aux phonons en utilisant les résultats obtenus avec la formule B pour les alliages UC, U-Pu-C et U-Pu-C-Ti (fig. 38) et avec la formule C pour les deux alliages U-Pu-C-Ti. A partir de 1000°C environ, K_p est pratiquement indépendant de la température pour tous nos carbures alors que K_e croît avec la température.

D'une façon générale, ces résultats sont confirmés pour les carbures par TAYLOR et MORREALE [36], HOLLANDER [40], PIPER [41] et WILLIAMS [42]. Par contre, pour un métal pur, la conductibilité thermique due aux électrons est indépendante de la température et K_p décroît avec la température. En effet $K_e = \frac{L\,T}{a\,T + b}$ puisqu'approximativement $\rho = a\,T + b$ ($a > o$) d'après la figure 34. Pour un métal pur, $b \sim o$ donc $K_e \sim \frac{L}{a}$ est indépendant de la température. La résistivité résiduelle d'un carbure est élevée ($b > o$), par conséquent K_e dépend de la température.

– Les valeurs de K_p, calculées d'après les résultats obtenus par la formule d'EWING, sont très faibles pour les deux composés U–Pu-C-Ti, de même que pour UC et (U,Pu)C ; elles sont de l'ordre de 0,005 cal/s.cm°C. Par contre pour TiC, K étant une valeur expérimentale, $K_p = K - K_e$ est plus élevé : K_p = 0,052 cal/s.cm°C à la température ordinaire et K_p = 0,037 cal/s.cm°C à 1000°C. Donc, à 20°C, K_p intervient plus dans la conductibilité thermique totale de TiC que K_e et son importance décroît quand la température augmente.

L'utilisation de la relation de RAYLEIGH-MAXWELL entraîne des valeurs de K_p nettement supérieures aux précédentes pour les U-Pu-C-Ti ; l'influence de la phase TiC apparaît de façon beaucoup plus nette.

Le terme K_p ayant moins d'influence à haute température, il est évident que l'écart entre les résultats obtenus par les deux formules sera alors plus réduit et d'autant plus qu'il y aura moins de phase TiC.

Des mesures de diffusivité thermique entre 20°C et 1000°C ont été effectuées pour un alliage U-C-Ti biphasé à 10 at % Ti et entre 20°C et 1700°C pour U-Pu-C-Ti à 10 at % Ti (alliage n° 8) [45]. La méthode utilisée était celle d'ANGSTROEM [46] ; la conductibilité thermique correspondante est déduite de l'atténuation et du déphasage d'une onde de chaleur périodique. Les résultats sont proches de ceux calculés par la formule de RAYLEIGH-MAXWELL, les différences étant de 15 % au maximum et de 2 à 3 % vers les hautes températures. L'erreur relative commise par la méthode précédente est de l'ordre de ± 10 %.

Les deux relations employées conduisent au même résultat qu'il était facile de prévoir qualitativement : en ajoutant du titane sous forme de TiC, meilleur conducteur de la chaleur que UC ou (U,Pu)C, on améliore la conductibilité thermique de l'alliage correspondant et ceci dans des proportions variables suivant la teneur en titane.

Ces relations ont l'avantage de donner très rapidement des valeurs de conductibilité thermique.

d) Relation entre conductibilité thermique et intégrale de conductibilité

Une augmentation de la teneur en titane entraîne une diminution de la densité en plutonium. Cependant cet effet est compensé par une augmentation de la conductibilité thermique (fig. 39).

Une meilleure conductibilité thermique a une influence directe sur les intégrales de conductibilité et les puissances linéaires.

Par définition l'intégrale de conductibilité

$$I = \int_{\theta_2}^{\theta_1} k\,d\,\theta = \bar{k}\,(\theta_2 - \theta_1)$$

$\bar{k}$ est la conductibilité thermique moyenne entre les deux températures θ_2 (température au centre du combustible) et θ_1 (température à la surface du combustible). L'intégrale de conductibilité est donc proportionnelle à la quantité de chaleur dégagée par le barreau cylindrique de combustible.

La puissance linéaire est $W_\ell = 4\,\pi\,I$ pour un réacteur à neutrons rapides : elle indique la puissance dégagée par un centimètre de combustible de section donnée.

On admet généralement qu'en employant une gaine d'acier inoxydable et un joint sodium, la température à la surface du combustible ne doit pas dépasser θ_1 = 750°C. Les deux paramètres I et W_ℓ ont été calculés en prenant deux températures au centre du combustible (tableau 15) :

θ_2 = 1400°C et θ_2 = 1600°C

Alliage	θ_2	I_{max} watt/cm	Δ I watt/cm	W_1 watt/cm	ΔW_1 watt/cm
(U,Pu)C	1400°C	117		1470	
U-Pu-C-Ti (n° 8)	"	133	+ 16	1670	+ 200
U-Pu-C-Ti (n° 10)	"	150	+ 33	1890	+ 420
(U,Pu)C	1600°C	153		1920	
U-Pu-C-Ti (n° 8	"	175	+ 21	2180	+ 260
U-Pu-C-Ti (n° 10)	"	195	+ 42	2450	+ 530

TABLEAU 15 – Intégrales de conductibilité et puissances linéaires

ΔI et ΔW_1 sont calculés par rapport à (U,Pu)C.

Des irradiations dans des conditions voisines de celles envisagées dans le deuxième cas (θ_2 = 1600°C) sont actuellement en cours dans le réacteur BR-2 (Mol – Belgique) pour deux alliages U–Pu-C-Ti à 10 et 15 at % Ti.

3.6 – Compatibilité avec l'acier inoxydable

Des couples de diffusion ont été formés avec les alliages 8 et 9, c'est-à-dire situés dans le domaine biphasé (U,Pu)C + TiC et comprenant respectivement 10 et 15 at % Ti.

Le traitement a duré 500 h à 950°C pour les deux échantillons.

Les résultats ont été identiques à ceux obtenus avec U-C-Ti. Sur une coupe oblique de l'interface du couple, on observe (fig. 40) :

- l'alliage de départ U-Pu-C-Ti biphasé
- la zone à précipités de TiC dans une matrice $(U,Pu)(Fe,Ni)_2$
- la zone à précipités de carbure de chrome dans $(U,Pu)(Fe,Ni)_2$
- la zone à précipités de carbure de chrome dans l'acier.

Avec (U,Pu)C seul la profondeur de la zone de diffusion du carbure de chrome dans l'acier est de 0,75 mm, avec U-Pu-C-Ti (15 at % Ti) elle est de 0,50 mm (fig. 41).

L'addition de titane apporte une légère amélioration du point de vue de la diffusion du carbone. Le comportement des U-Pu-C-Ti en présence de l'acier inoxydable est équivalent à celui de (U,Pu)C (on avait trouvé le même résultat pour UC et U-C-Ti) : c'est la phase (U,Pu)C contenue dans l'alliage biphasé qui réagit avec l'acier inoxydable suivant la réaction schématisée par :

$$(U,Pu)C + (Fe,Ni,Cr) \longrightarrow (U,Pu)(Fe,Ni)_2 + (Cr,Fe)_{23}C_6$$

Comme pour UC et (U,Pu)C, les alliages U-Pu-C-Ti sont compatibles jusqu'à 800°C avec l'acier inoxydable 18-10 stabilisé au molybdène ; l'étude complète a été effectuée par MOUCHNINO [17]. Celui-ci a également montré qu'il n'y a aucune diffusion à 950°C du carbone d'un carbure UC, dans d'autres aciers tels qu'un acier CN 18-12 (UGINE NS21C) avec addition de titane ou bien un acier NC 38-18 au nickel (UGINE QA2).

3.7 - Compatibilité avec le sodium

Des essais préliminaires (2 et 3 mois de traitement) semblent indiquer qu'un composé U-Pu-C-Ti biphasé est stable dans le sodium à 700°C. Comme pour la compatibilité avec l'acier inoxydable, il est probable que les U-Pu-C-Ti biphasés auront le même comportement que (U,Pu)C, puisque TiC est stable dans le sodium au moins jusqu'à 815°C [43]. Une étude plus complète est actuellement entreprise pour vérifier s'il y a un transfert de carbone entre le carbure mixte et le récipient d'acier inoxydable contenant le sodium et le carbure. En effet, s'il est admis que (U,Pu)C et UC sont compatibles avec l'acier inoxydable 18-10 jusqu'à 800°C, la présence de sodium pourrait abaisser cette température limite [17] [44].

3.8 - Autoradiographie

3.8.1 - Calcul de la concentration en plutonium

Les calculs ont été effectués avec des alliages (U,Pu)C coulés avec plusieurs teneurs en carbone. On a tronçonné le cylindre en plusieurs parties ; les comptages ont été faits aux deux extrémités de ce cylindre (on les appellera tête et base).

Le tableau 16 résume les résultats obtenus, ainsi que les analyses chimiques corres correspondantes.

La méthode autoradiographique conduit à des résultats différents, pour la plupart, de ceux des analyses chimiques. Cependant lorsque les comptages donnent sensiblement les mêmes teneurs en plutonium entre la tête et la base, on retrouve la même homogénéité par

l'analyse chimique.

L'erreur sur les mesures autoradiographiques est d'environ 10 %, donc bien supérieure à l'erreur commise par analyse chimique.

Les causes d'erreurs sont principalement :

- l'incertitude sur le temps de pose qui est court.
- l'erreur statistique sur le nombre de traces comptées par unité de surface.
- la connaissance imparfaite des parcours des particules α dans la matière.

N°		Traitement	% Pu départ	% Pu autoradio	% Pu analyse
1	Tête	Brut	14,3	11,4	
		Recuit 1200°C		11,3	10,6 ± 0,1
	Base	Brut	14,3	9,5	
		Recuit 1400°C		11,1	11,8 ± 0,1
2	Tête	Brut	14,3	12,0	
		Recuit 1200°C		12,0	12,9 ± 0,1
	Base	Brut	14,3	10,1	
		Recuit 1400°C		12,5	12,6 ± 0,1
3	Tête	Brut	14,3	11,8	
		Recuit 1200°C		10,8	12,7 ± 0,1
	Base	Brut	14,3	9,8	
		Recuit 1400°C		10,0	14,9 ± 0,1
4	Tête	Brut	14,3	11,7	13,6 ± 0,1
	Base	Brut		11,0	14,0 ± 0,1
5	Tête	Brut	14,3	10,5	13,0 ± 0,1
	Base	Brut		10,0	13,1 ± 0,1

TABLEAU 16 - Résultats comparés des analyses en plutonium par voie chimique et autoradiographie.

Le temps de pose de 30 s a été choisi, car la densité de traces correspondantes semble optimum pour un comptage valable (fig. 42).

La forme des traces (points ou lignes) impose également le grossissement pour le comptage : un fort grossissement permet de distinguer plus aisément les points, mais augmente l'erreur statistique.

Cette méthode autoradiographique est surtout valable pour des concentrations faibles en plutonium (pour calculer des coefficients de diffusion par exemple) ; elle a été abandonnée pour les alliages U-Pu-C-Ti.

3.8.2 - Homogénéité en plutonium

On vérifie l'homogénéité sur des plaques exposées 5 mn. Le noircissement est

homogène pour les composés U-Pu-C-Ti biphasés, ce qui signifie une bonne répartition du plutonium au moment de l'élaboration (fig. 43). Les grains de TiC sont trop fins pour avoir une influence sur la densité de traces visibles sur la plaque, bien que la microsonde électronique ait indiqué une solubilité extrêmement faible du plutonium dans TiC.

La méthode autoradiographique pourrait donc être intéressante pour contrôler l'homogénéité en plutonium des lingots.

CONCLUSION GENERALE

INTERET DES ALLIAGES U - Pu - C - Ti COMME COMBUSTIBLES DANS LES REACTEURS A NEUTRONS RAPIDES

L'introduction de titane à la place d'une partie de l'uranium et du plutonium apporte certaines améliorations aux propriétés des carbures U-Pu-C.

L'existence d'un domaine biphasé (U,Pu)C + TiC s'élargissant vers TiC permet d'éviter les phases $(U,Pu)C_2$, $(U,Pu)_2\ C_3$ et (U,Pu) qui ont de mauvaises propriétés. Une application immédiate de cette propriété apporte une plus grande facilité de fabrication : de légères variations de compositions pourraient être tolérées, sans qu'il y ait de modifications dans la nature des phases en présence.

La mise en forme par coulée au four à arc est plus facile ; les U - Pu - C - Ti sont moins fragiles, ce qui permet d'effectuer sans difficultés des opérations simples d'usinage comme la rectification ou le perçage de trous.

La tenue à la corrosion atmosphérique est nettement supérieure, ce qui peut simplifier la conservation.

La compatibilité avec l'acier inoxydable est meilleure et la conductibilité thermique améliorée au-dessus de 300°C.

Il n'y a pratiquement pas d'effets sur les coefficients de dilatation.

Au passif des U - Pu - C - Ti on doit mettre cependant une diminution de la densité en matière fissile, qui impose la limitation de la teneur en titane pour des raisons neutroniques.

Cette dernière propriété défavorable peut être compensée en partie par l'amélioration de la conductibilité thermique.

Sans tenir compte des résultats d'irradiations actuellement en cours, et en se plaçant uniquement sur le plan métallurgique, un combustible possible pour un réacteur à neutrons rapides devrait se situer dans le domaine biphasé (U,Pu)C + TiC, la teneur en titane pouvant varier entre 10 at % et 20 at % (4,5 à 11 % en poids).

BIBLIOGRAPHIE

[1] R. PASCARD, F. ANSELIN, C. DEAN et R. LORENZELLI

Etudes sur le système U, Pu (N, C, O). Applications aux carbures, carbonitrures et oxycarbures frittés. - Symposium on carbides in Nuclear Energy - Harwell, 5-7 Nov. 1963

[2] C. MILET

Etudes de composés U-Pu-C-Ti. - Rapport CEA-R 3201 (1967)

[3] P. BARTHELEMY et R. BOUCHER

Etudes des composés U-Pu-C-Mo. - Rapport CEA-R 3229 (1967)

[4] J. SAUTERON

Les combustibles nucléaires. - Hermann éditeur. Paris

[5] C.P. ZALESKI

Cours de génie atomique : les piles à neutrons rapides (tome III). - Bibliothèque des sciences et techniques nucléaires

[6] R. GUILLIEN

Physique nucléaire appliquée. - Eyrolles éditeur. Paris

[7] H. NOWOTNY, R. KIEFFER et F. BENESOVSKY

La préparation du monocarbure d'uranium et son comportement envers les carbures des métaux de transition réfractaires. - Revue de métallurgie, LV, N° 5, 1958

[8] F.A. ROUGH and W. CHUBB

Report BMI 1441 (May 1960) et BMI 1488 (Dec. 1960)

[9] C.T. EWING, B.E. WALKER, GRAND et R.R. MILLER

Thermal conductivity of metals. - Liquid Metals Technology, Chem. Eng. Progr. Symposium Series, n° 20, 1957, pp 19-24

[10] Lord RAYLEIGH

On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium. – Phil. Mag., 34, 1892, pp. 481-507

[11] J.C. MAXWELL

A treatise on electricity and magnetism. – Vol. I, Third Edition. Oxford. 1904, p. 440

[12] A.E. POWERS

Fundamentals of thermal conductivity at high temperatures. – KAPL 2143, April 1961

[13] B.E. WALKER, C.T. EWING and R.R. MILLER

Specific heat of some high temperature materials. – Journal of Chemical and Engineering Data. Vol. 7, n° 4, October 1962

[14] O. KUBASCHEWSKI et E.L.L. EVANS

La thermochimie en métallurgie. – Gauthier-Villars, éditeur. Paris (1964)

[15] O.L. KRUGER and H. SAVAGE

Heat capacity of plutonium monocarbide from 400° to 1300°K. – The Journal of Chemical Physics. Vol. 40, n° 11, June 1964

[16] K.K. KELLEY

Evaluation critique des chaleurs spécifiques à haute température des composés inorganiques. – Bull. U.S. Bur. Mines, 1949, N° 476

[17] M. MOUCHNINO

Réaction des carbures d'uranium et de plutonium avec des aciers austénitiques. – Rapport CEA-R 3353 (1967)

[18] H. YAGODA

Radioactive measurements with nuclear emulsions. – John Willey ed. New-York (1949)

[19] V.D. SCOTT

J. of Nuclear Materials, 1961, 3, 3, 284

[20] M. DUPUY, G. MOREAU, D. CALAIS

Rapport CEA-2292 (1963)

[21] R.L. FLEISHER, P.B. PRICE, R.M. WALKER, E.L. HUBBARD

Phys. Rev., Vol. 133, A, p. 1443 (1964)

[22] R.D. EVANS and C. GOODMAN

Phys. Rev., 65, 216-227 (1944)

[23] W.H. BRAGG and R. KLEEMAN

Phil. Mag., (6), 10, 318 (1905)

[24] S. TAKAHASHI, B. ISHII, K. YAMAMOTO, H. UCHIKOSHI and Y. AKIMOTO

Microstructures of U-C alloys. – Compounds of interest in nuclear reactor technology. – P. Chiotti and J.T. Waber editors (1964)

[25] B.R.T. FROST

The carbides of uranium. – Journal of Nuclear Materials, 10, 4 (1963) p. 265-300

[26] W.G. WITTEMAN and M.G. BOWMAN

Studies within the system UC-UC_2 – Phase studies. - TID 7676 (1964). The fourth UC Conference p. 124-127

[27] S.N. L'VOV, V.P. NEMTCHENKO and G.V. SAMSONOV

Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1960, vol. 135 p. 3

[28] R. PASCARD

Etudes préliminaires sur le système plutonium-carbone et les solutions solides UC-PuC. – IV Plansee Seminar – Reutte/Tyrol p. 401

[29] R. MENDEZ-PENALOSA

Thermal expansion of uranium monocarbide. – NAA-SR-8538 (sept. 1963)

[30] L.E. RUSSELL, B.T. BRADBURY, H.J. HEDGER, W. PARKINSON, R.G. SOWDEN, M.B. WALDRON

Les monocarbures en tant que combustibles pour réacteurs. – Conf. Genève, 1964 28/P/154

[31] P. ROUSSET et A. ACCARY

Corrosion atmosphérique des alliages uranium-carbone. – Rapport CEA – R 2732 (1965)

[32] S. ROSEN, M.V. NEVITT and A.W. MITCHELL

The U-Pu-C ternary phase diagram below 50 atomic percent carbon. – ANL 6435

[33] L.E. RUSSELL

The structure and properties of U-C and (U,Pu)C alloys. – AERE-R-4330 (May 1963)

[34] J.T. DALTON

Equilibria in the system uranium-plutonium-carbon. – Symposium on carbides in nuclear energy. Harwell, Nov. 5-7, 1963, paper A8

[35] L. R. KELMAN

Rapport A.N.L. - F.G.F. - 73 - 1957

[36] R.E. TAYLOR and J. MORREALE

Thermal conductivity of TiC, ZrC and TiN at high temperatures. - J. Am. Ceram. Soc., 47, n° 2, p. 69-73 (1964)

[37] J.A. LEARY R.L. THOMAS, A.E. OGARD and G.C. WONN

Thermal conductivity and electrical resistivity of UC, (U,Pu)C and PuC. - Symposium on carbides in nuclear energy. Harwell, Nov. 5-7, 1963, paper C 10

[38] L.N. GROSSMAN

Thermophysical properties of some carbides at high températures. - TiD 7676 (1964)

[39] H. PEARLMAN, R.F. DICKERSON

Carbide fuel fabrication and performance. - Conf. Genève 1964, n° 234

[40] L.E. HOLLANDER, Jr.

Electrical conductivity and thermoelectric effect in single-crystal TiC. - J. Appl. Phys., 32 [6] 996-997 (1961)

[41] J. PIPER

Hall effect in single-crystal TiC. - J. Appl. Phys., 33 [7] 2394-95 (1962)

[42] W.S. WILLIAMS

High temperature thermal conductivity of transition metal carbides and nitrides. - J. of Am. Ceram. Society, vol. 49, n° 3, p. 156-159 (1966)

[43] Reactor Handbook - Vol, 1, Materials, p. 517

[44] P.E. ELKINS

NAA. SR 7502

[45] J.C. VAN CRAEYNEST et J.C. WEILBACHER

Communication personnelle

[46] A.J. ANGSTROEM

Phil. Mag. 25, 130, 1863

[47] F.H. ELLINGER, R.O. ELLIOTT, E.M. CRAMER

The Uranium-Plutonium system. - J. Mat. Nucl. Vol. 3 (1959) p. 233.

Manuscrit reçu le 8 octobre 1968

Diagrammes uranium-carbone.

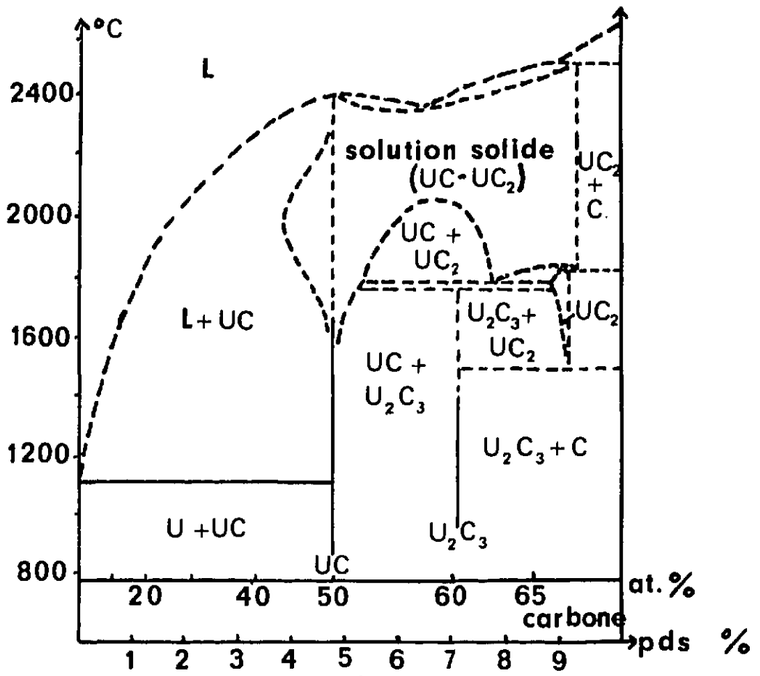


Figure 1 - D'après B.R.T. FROST
J. of Nucl. Mat., 1963, 10, 4, 265-300

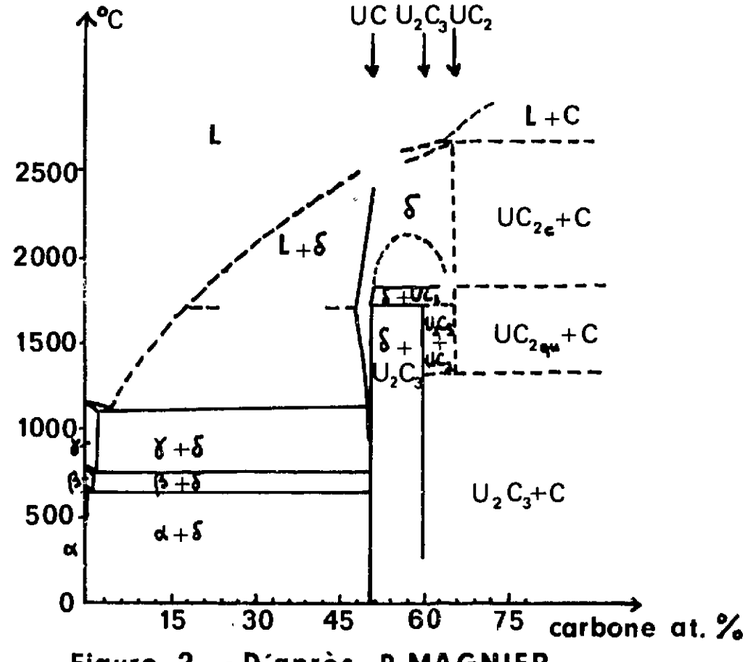


Figure 2 - D'après P. MAGNIER
Rapport CEA R-2852 (1965)

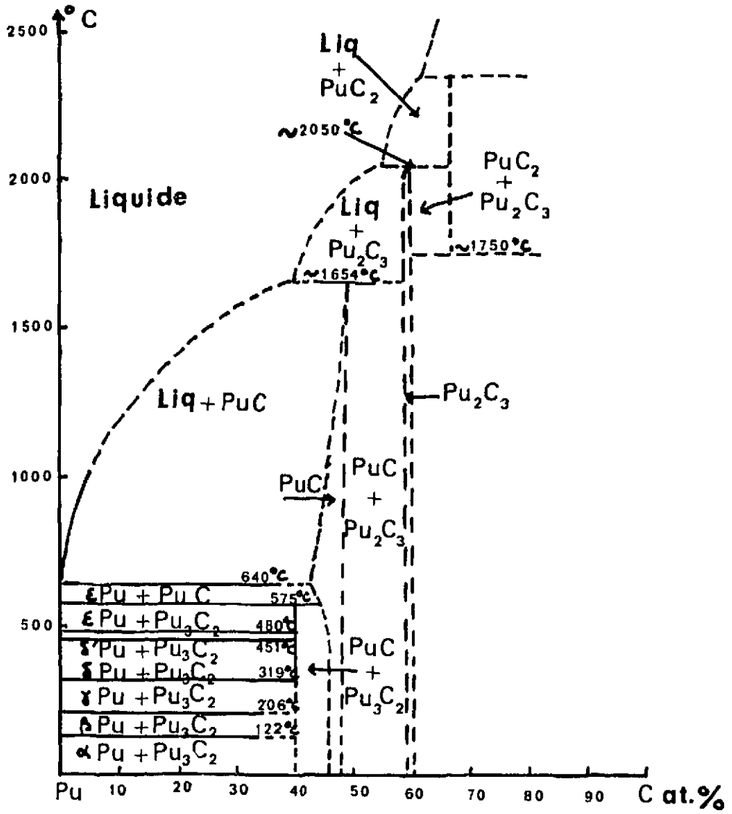


Fig 3 . Diagramme plutonium_carbone. D'après MULFORD et coll.

Plutonium 60_cleaver hume press , London,(301). (1961)

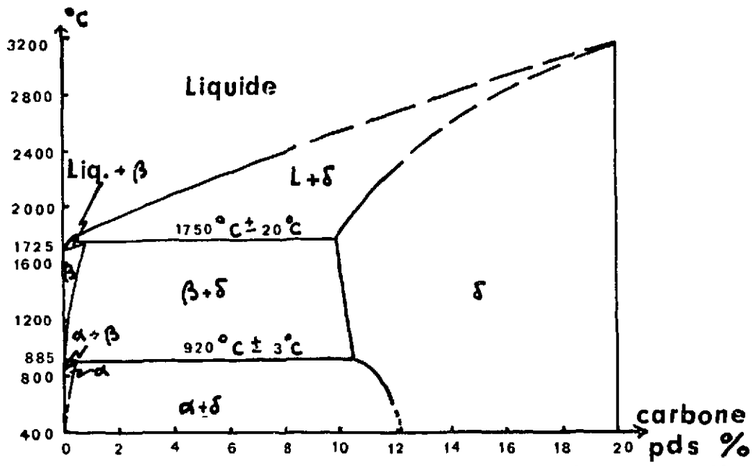
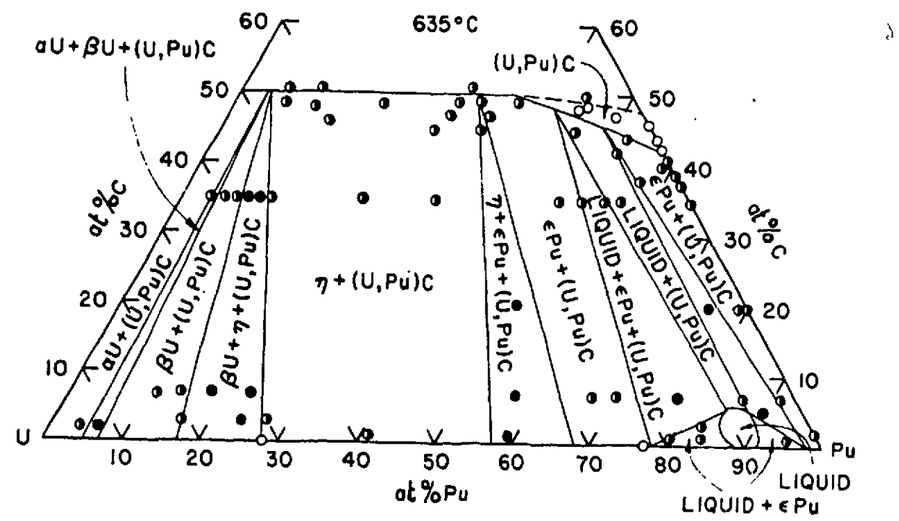


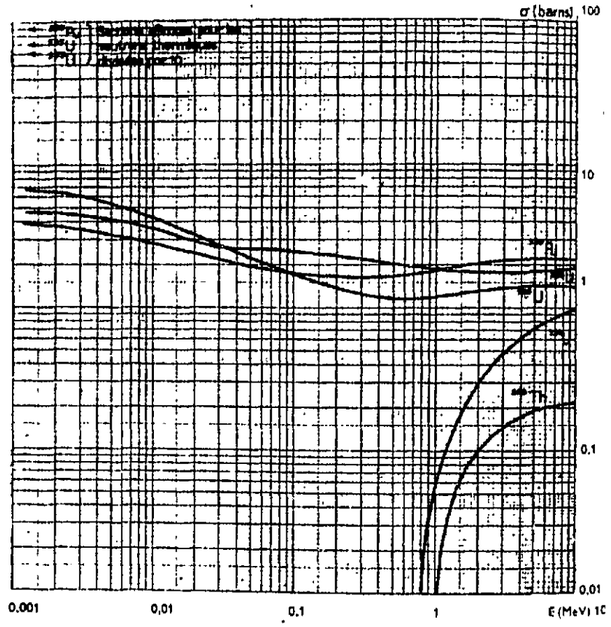
Fig.4 _Diagramme titane_carbone. D'après CADOFF et NIELSEN

J. Metals , 5, 248 . 1953.



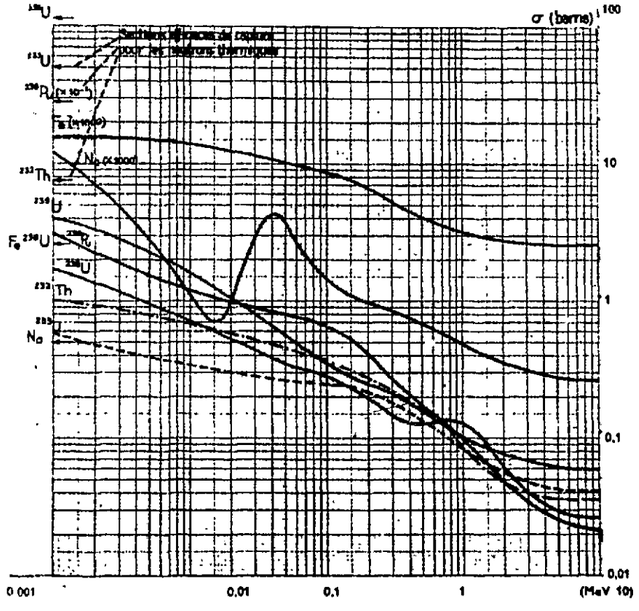
- Figure 5 -

Section isotherme à 635°C du système U-Pu-C. D'après ROSEN, NEVITT et BARKER. J. Mat. Nucl. 9 - No 2 (1963).



- Figure 6 -

Sections efficaces de fission.



- Figure 7 -

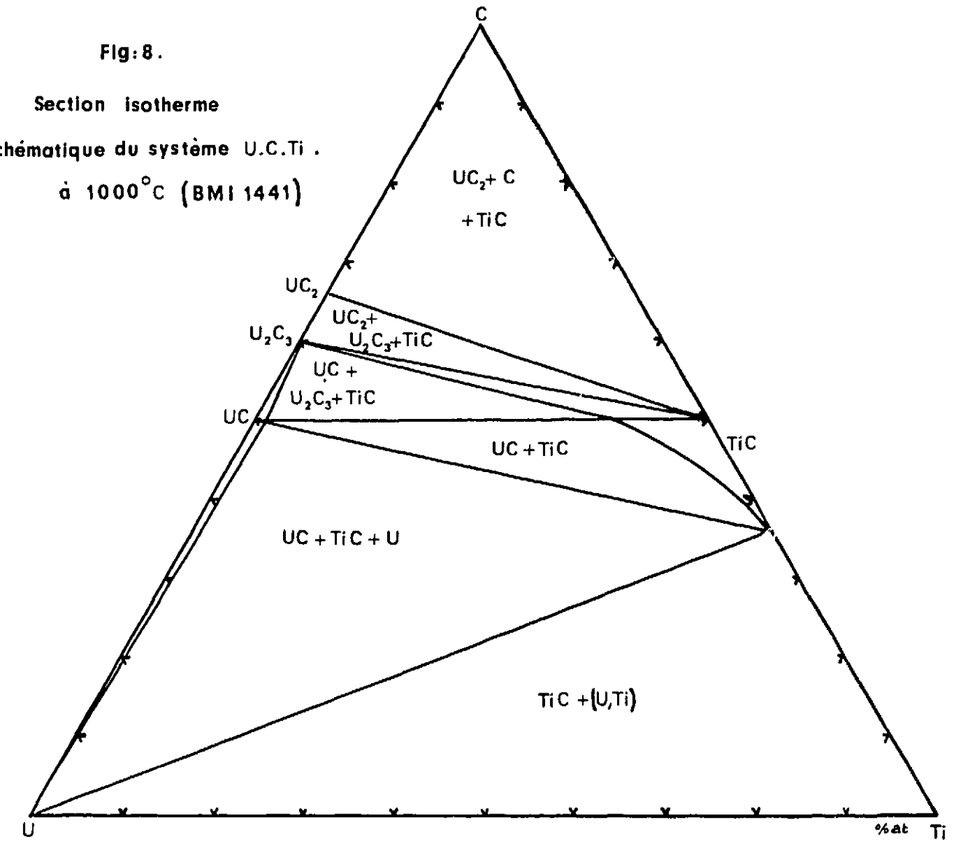
Sections efficaces de capture.

- Figures 6 et 7 -

Sections efficaces de ^{238}U, ^{235}U, ^{239}Pu.

Fig: 8.

Section isotherme schématique du système U.C.Ti . à 1000°C (BMI 1441)



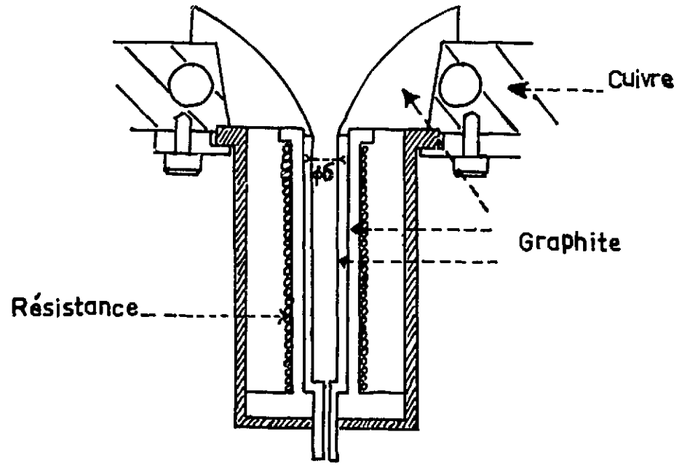


Figure 9 _ Creuset de coulée préchauffé

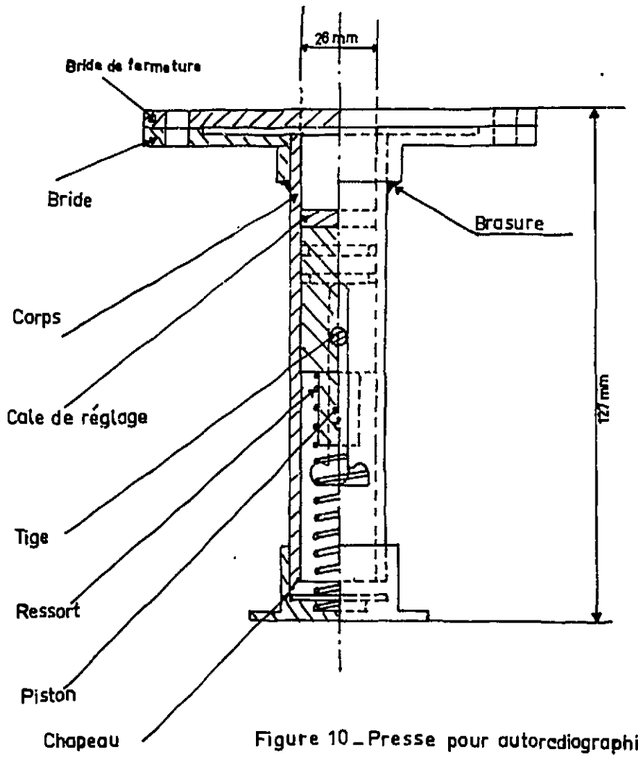


Figure 10 - Presse pour autoradiographie.

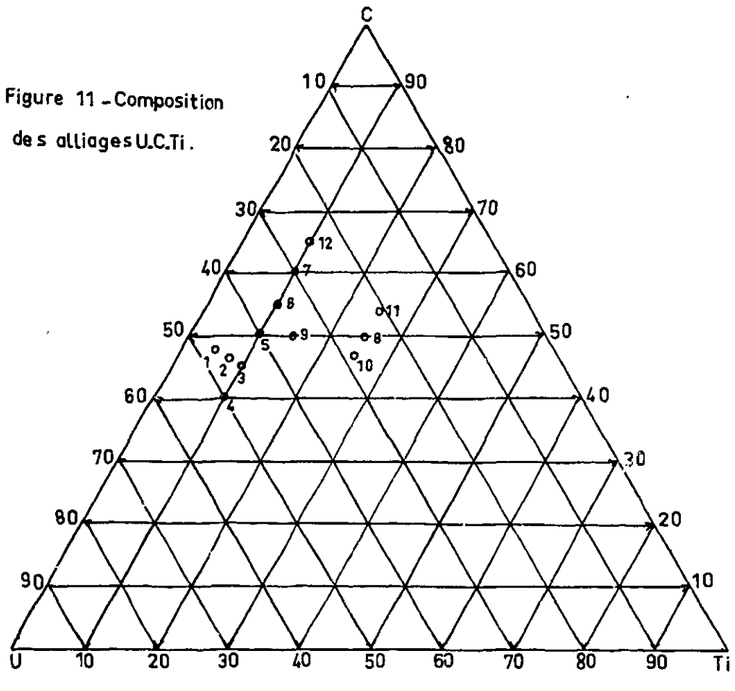
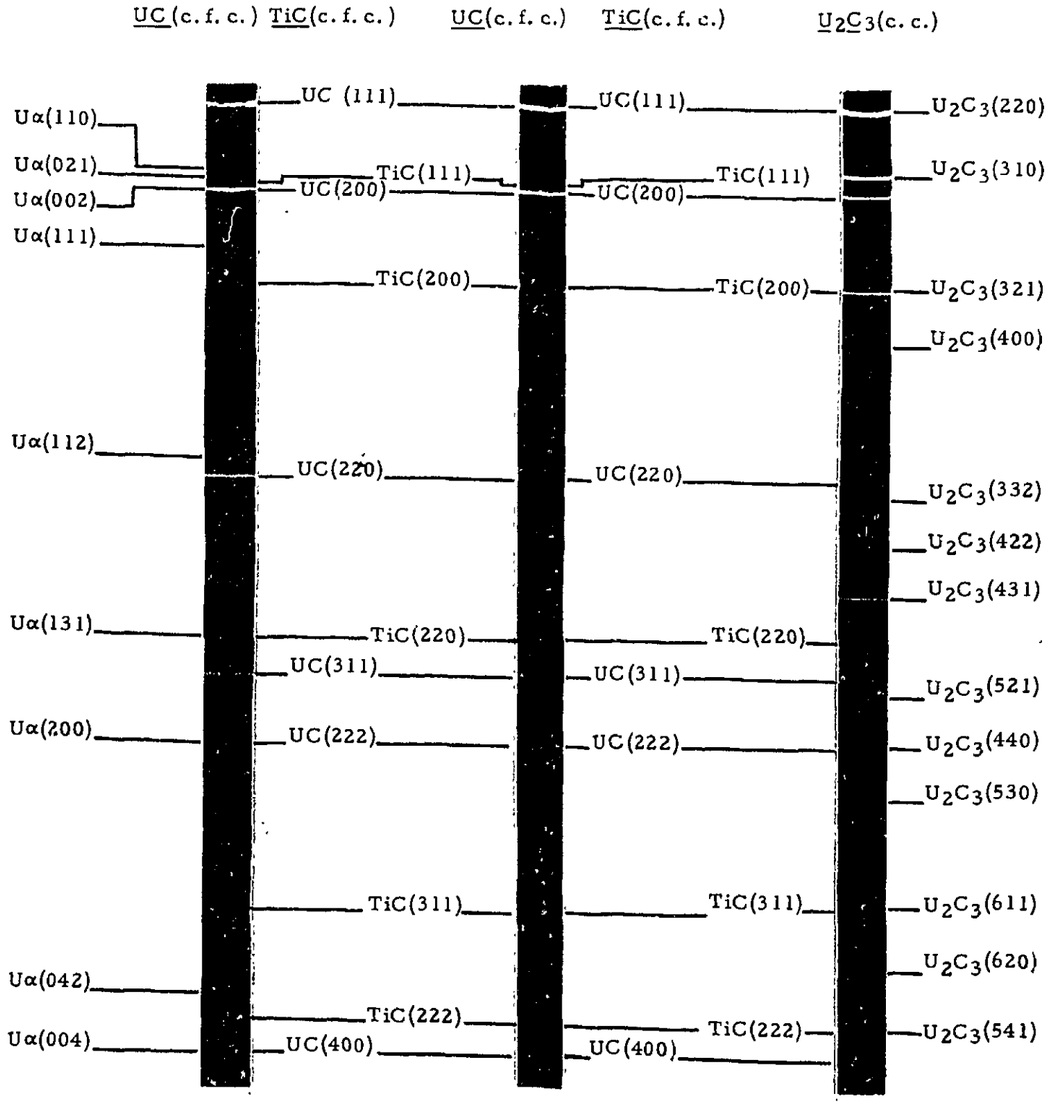


Figure 11 - Composition des alliages U.C.Ti.



10 at % Ti - 45 at % U - 45 at % C
Alliage n° 3

25 at % Ti - 25 at % U - 50 at % C
Alliage n° 8

10 at % Ti - 35 at % U - 55 at % C
Alliage n° 6

- Figure 12 -
Spectres de diffraction de trois alliages U - Ti - C. Méthode de Seeman - Bohlin par réflexion.

Figure 13 - U-C-Ti x 1000
7,5 at % Ti - 46,25 at % U - 46,25 at % C (n°2)
Brut de coulée.
Matrice grise et sombre : UC ; Phase blanche : TiC .
Uα autour de TiC.

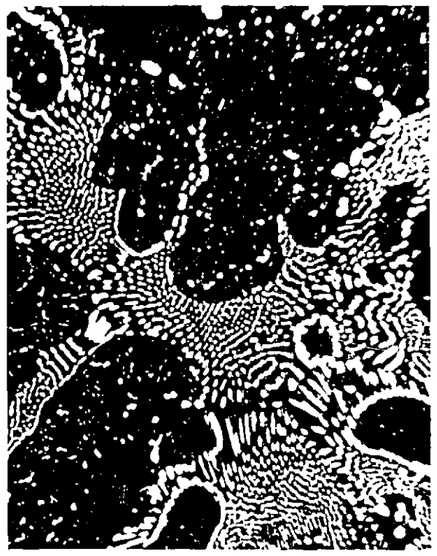
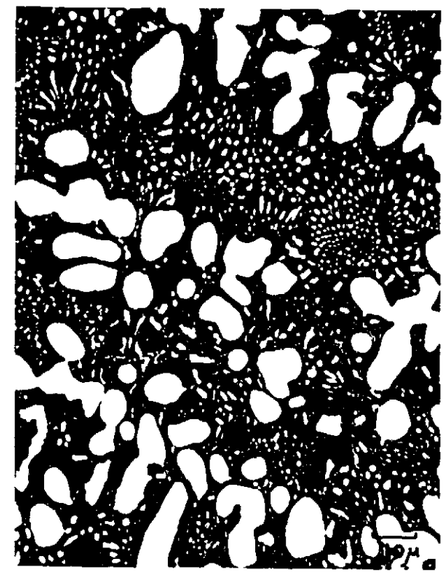


Figure 14 - U-C-Ti x 1000
10 at % Ti - 40 at % U - 50 at % C (n°5)
Brut de coulée
Phase blanche : TiC ; Phase sombre : UC ; présence d'un eutectique : UC + TiC.



Globules blancs : TiC
Eutectique entre UC et TiC.

Figure 17 - U-C-Ti x 700
25 at % Ti - 25 at % U - 50 at % C (n°8)
Brut de coulée.

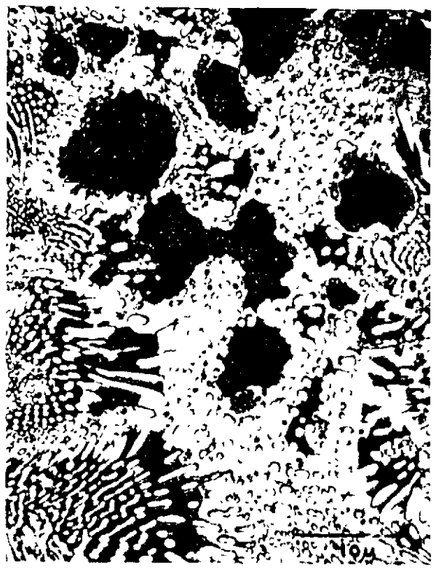


Figure 18 - U-C-Ti x 1750
10 at % Ti - 35 at % U - 55 at % C (n°6)
Recuit 120h. - 1500°C
Phase sombre : UC ; Phase blanche : TiC ;
Phase claire : U_2C_3.

Figure 19 - U-C-Ti x 1750
10 at % Ti - 30 at % U - 60 at % C (n°7)
Recuit 120h. - 1500°C
Phase sombre : UC ; phase gris clair : U_2C_3 ;
Globules blancs : TiC ; phase blanche (avec globules de TiC à l'intérieur) : UC_2.

Figure 15 - U-C-Ti x 1750
10 at % Ti - 35 at % U - 55 at % C (n°6)
Brut de coulée
Phase sombre : UC ; dans UC : UC_2 ;
Phase blanche : TiC ; phase claire : U_2C_3.

Figure 16 - U-C-Ti x 1750
15 at % Ti - 35 at % U - 50 at % C (n°9)
Brut de coulée
Eutectique entre UC et TiC.

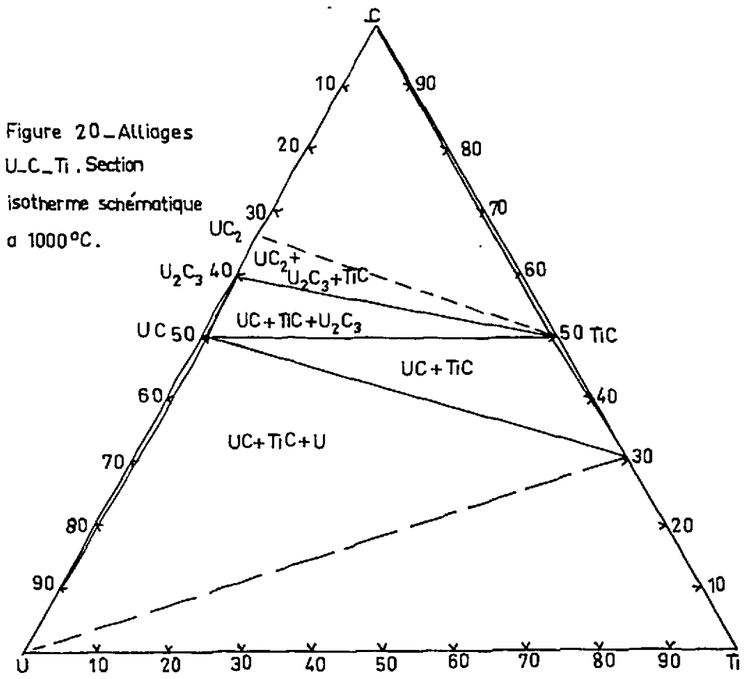
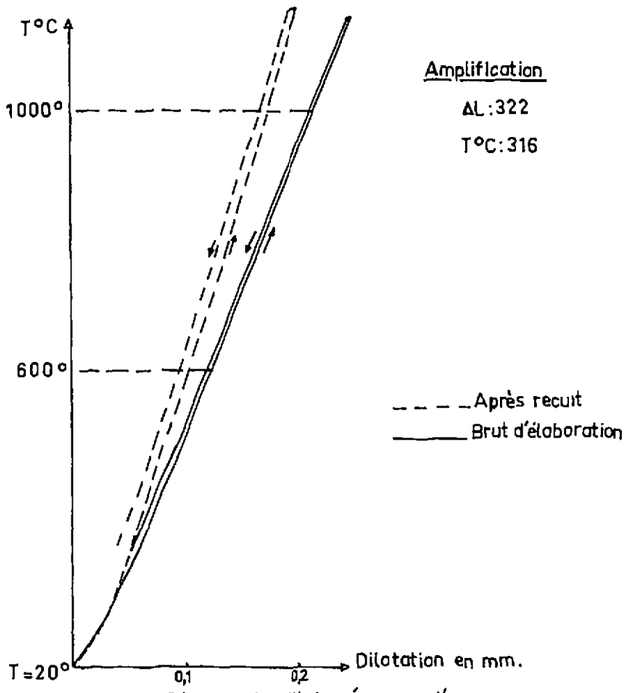
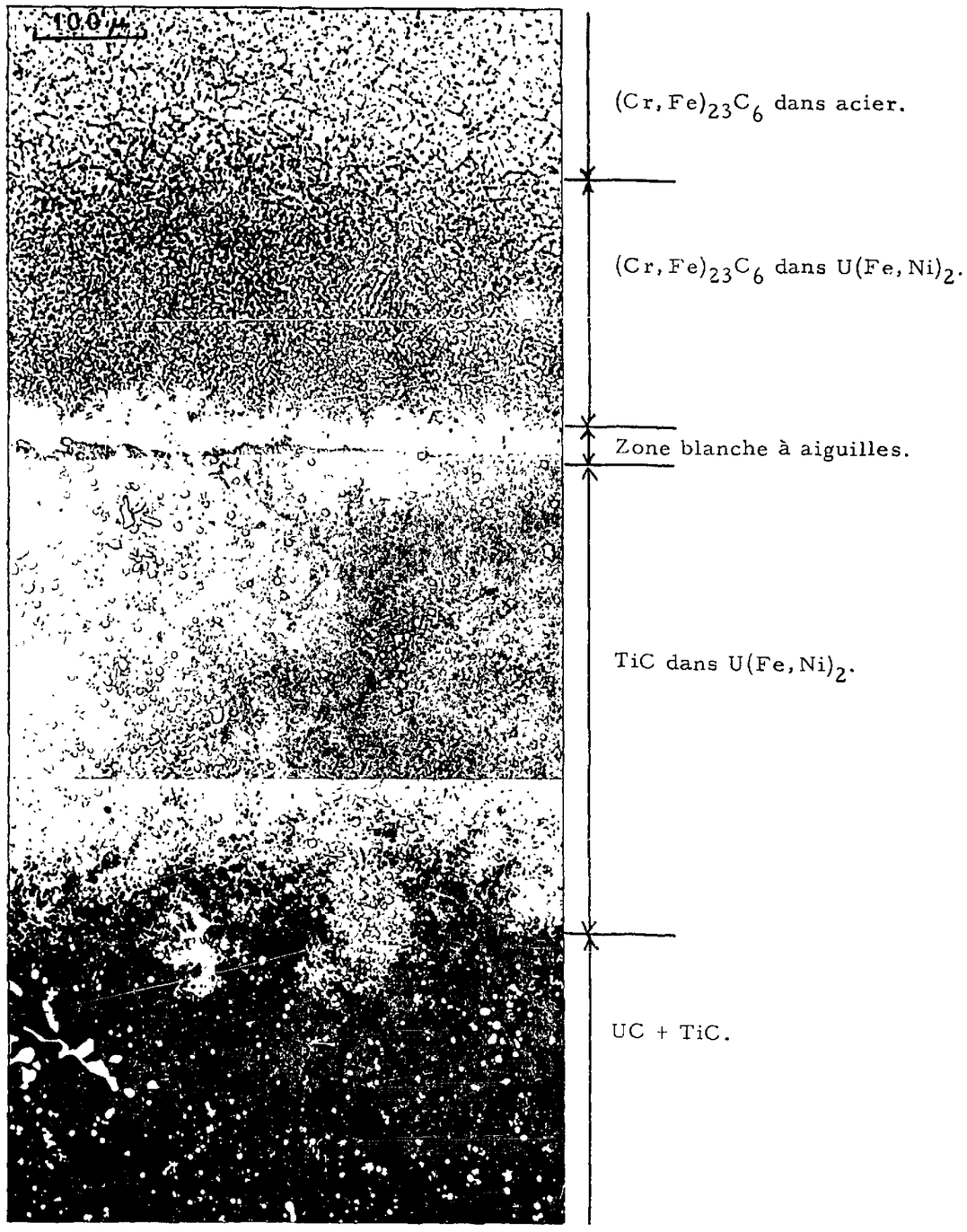


Figure 20_Alliages U_C_Ti. Section isotherme schématique à 1000°C.



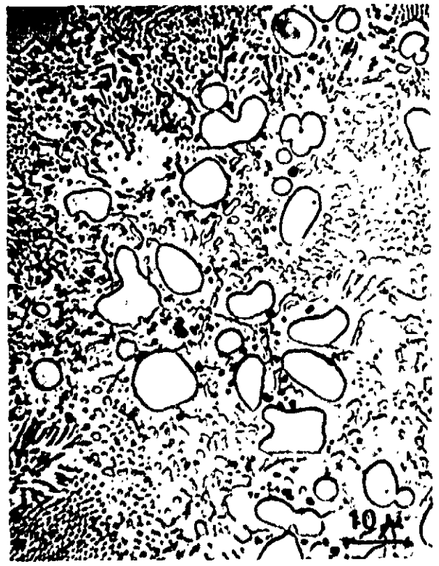
Amplification
ΔL : 322
T°C : 316

Figure 21 _ Courbe dilatométrique d'un alliage U_C_Ti (60 at% C)
Comparaison entre état brut et état recuit.



- Figure 22 - **D'après rapport CEA R-3353.**

Zone de réaction entre un alliage U-C-Ti et l'acier inoxydable (NSM22S) après 500 h. à 900 °C (coupe oblique).

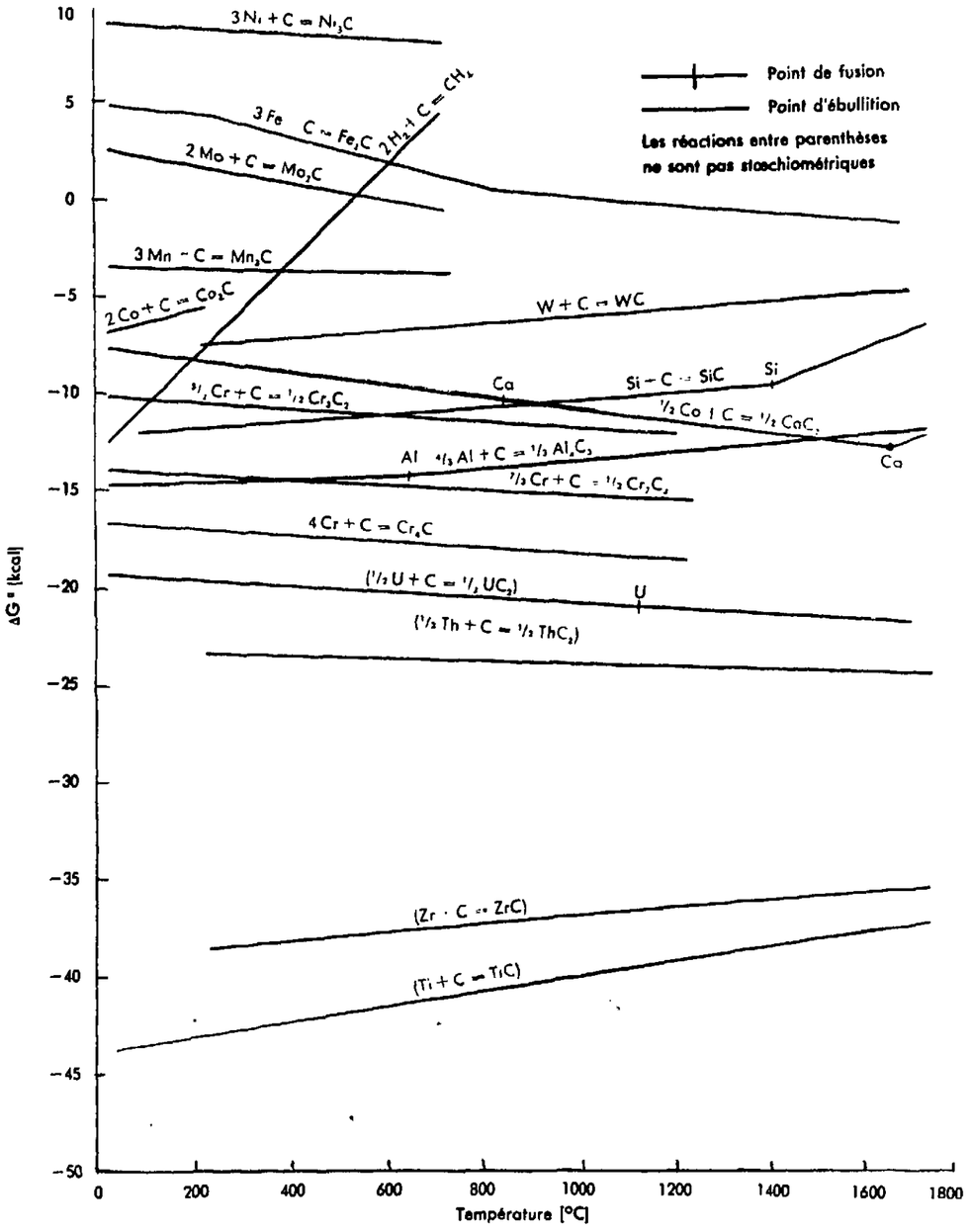


x 1000

- Figure 23 - D'après rapport CEA R-3353.

Zone de précipités de TiC sous forme lamellaire + globules de TiC dans une matrice $U(Fe,Ni)_2$.

D'après SMITHELLS C., J. Metals Rrf Book Vol II pp 588 - Interscience N. Y. 1955.



- Figure 24 -

Energies libres de carbures en fonction de la température.

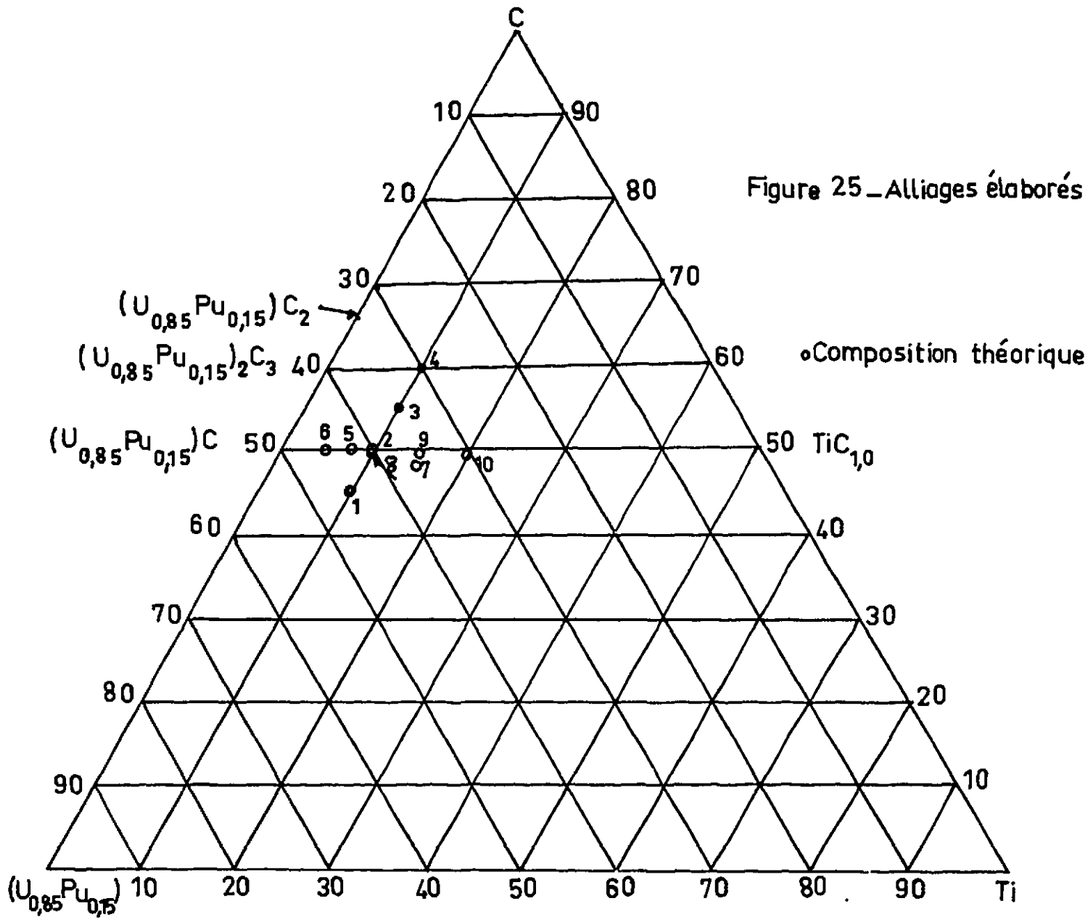


Figure 25_Alliages élaborés

•Composition théorique

Figure 26 -
45(U+Pu)-45 C-10 Ti at %(n°1)
Brut de coulée.
Phases : (U, Pu)C (matrice)
TiC(globules);(U, Pu)zêta.
Attaque électrolytique :
1/2 ac. orthophosphorique
1/2 diethyléne glycol.

Figure 27 -
40,4(U+Pu)-49,6 C-10 Ti at %(n°8)
Brut de coulée.
Phases:(U, Pu)C;TiC+(U, Pu)C
(eutectique).

Même attaque.

Figure 28 -
35,6(U+Pu)-49,4 C-15 Ti at % (n°9)
Brut de coulée.
Phases : (U, Pu)C ; TiC.

Même attaque.

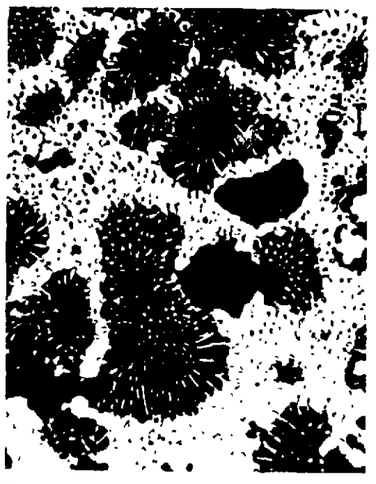


Figure 29 -
35(U+Pu)-55 C -10 Ti at % (n°3)
Recuit 1500 °C.
Phases : (U, Pu)C (foncée) ;
$(U, Pu)_2C_3$(claire) ; TiC(petits précipités).

Attaque chimique :
1/2 ac. orthophosphorique
1/2 ac. nitrique.

Fig: 30

Section isotherme

schématique du système U.Pu.C.Ti

à 1000°C

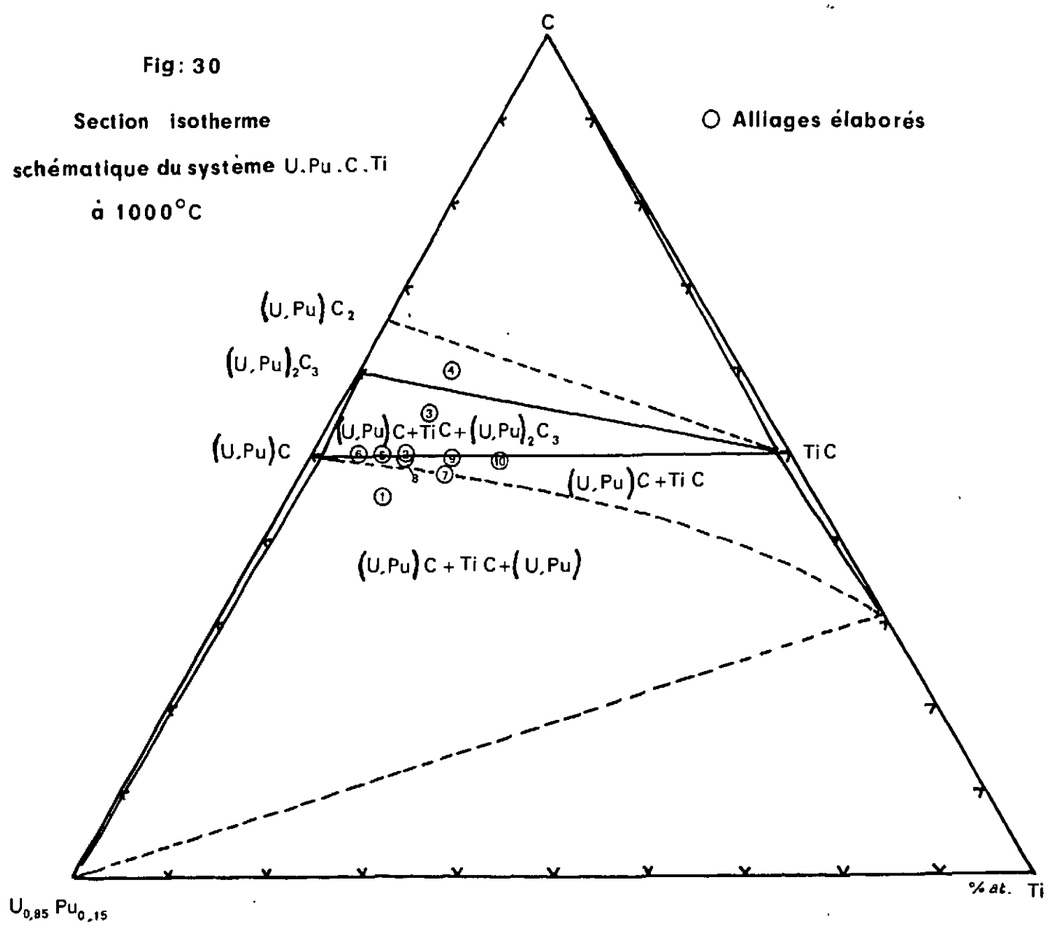


Fig:31 . Densité U-Pu-C-Ti à 10 at %Ti

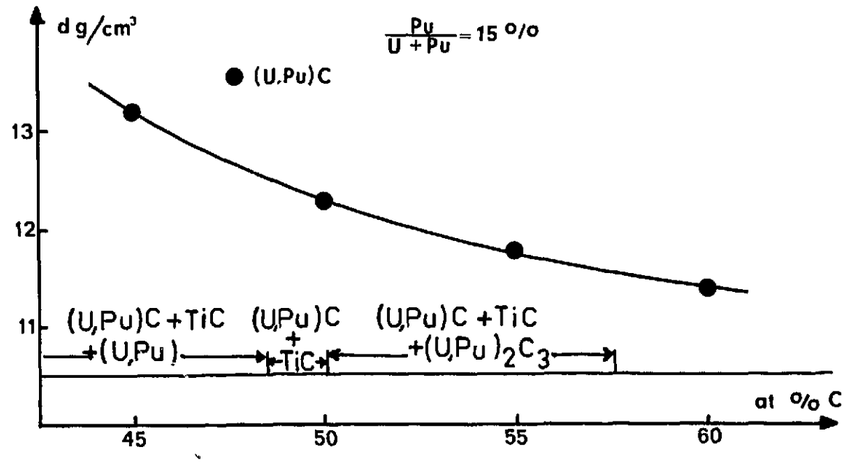
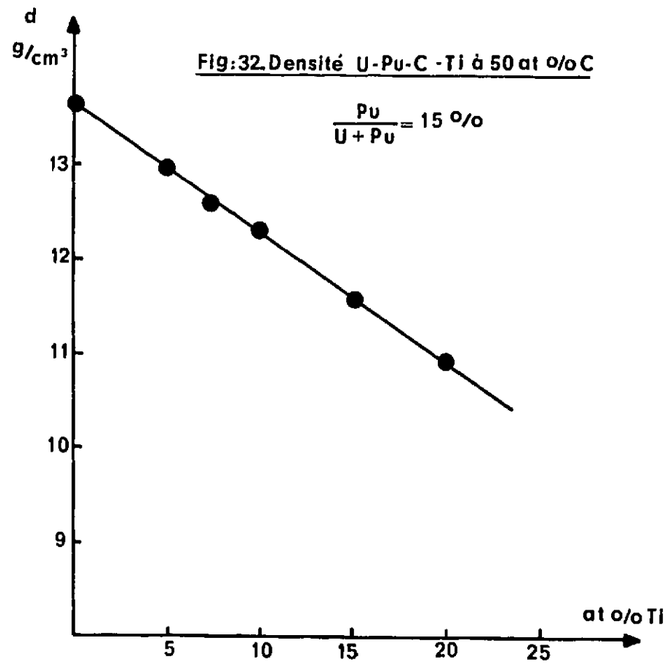


Fig:32. Densité U-Pu-C -Ti à 50 at %C

$\frac{Pu}{U+Pu} = 15\ \%$



Alliage intact

Traces de poudre

Alliage cassé

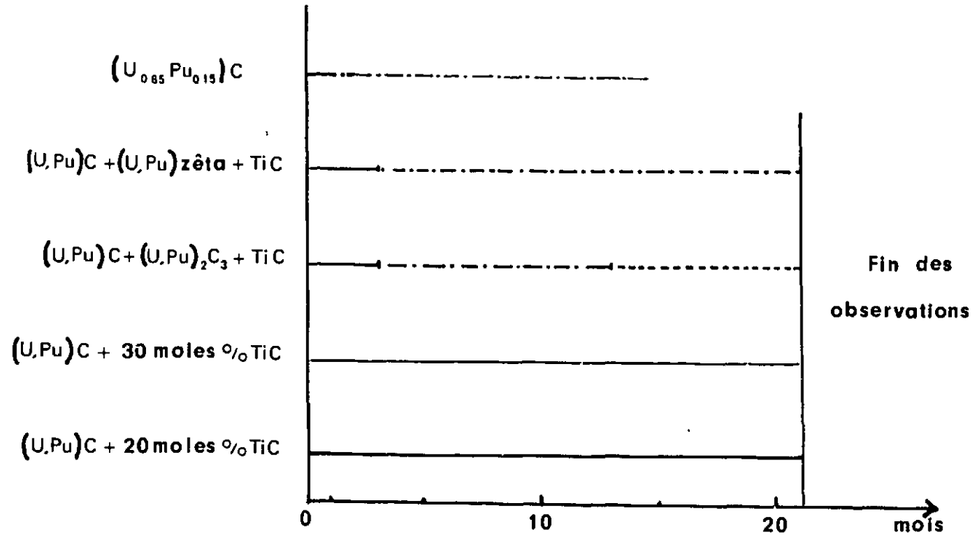


Fig.33 - Tenue à la corrosion atmosphérique des alliages U.Pu.C.Ti.

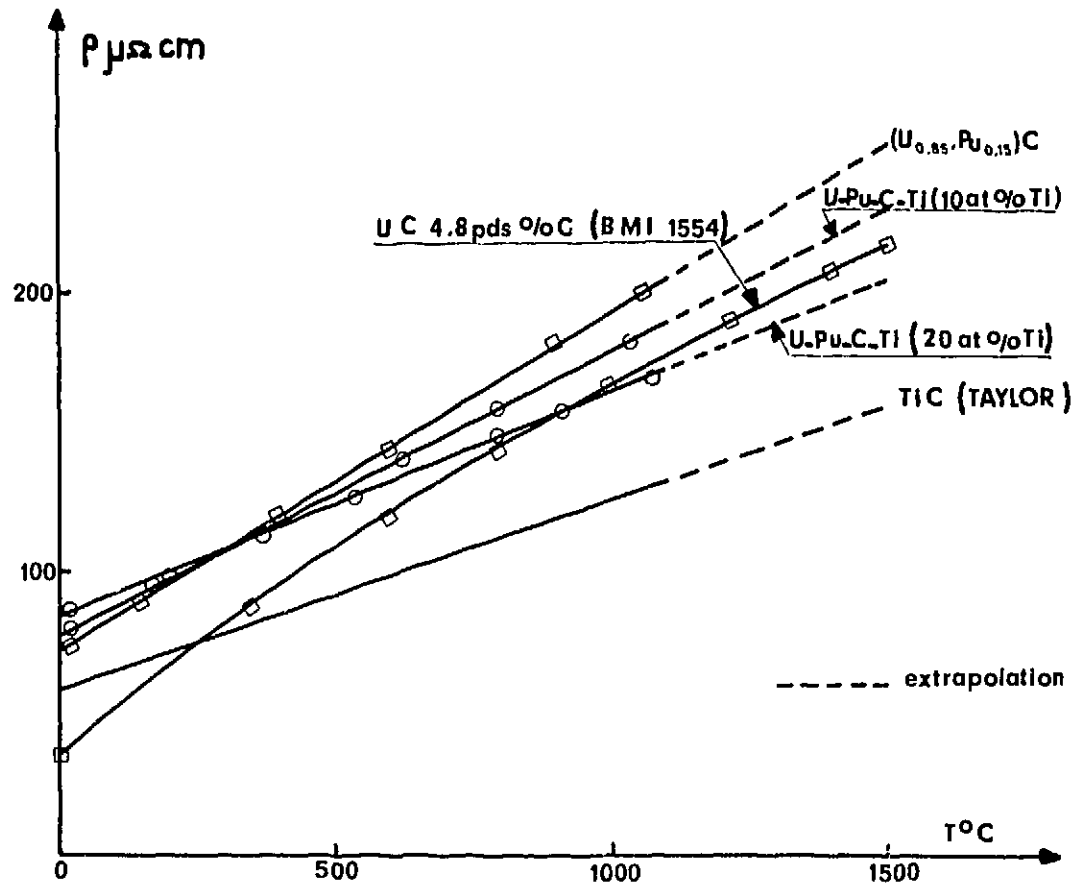


Fig:34. Résistivité électrique en fonction de la température.

U - Pu - C - Ti

C_p(TiC) d'aprés K.K. KELLEY [Ref. 16]

C_p(UC) d'aprés O.KUBASCHEWSKI [Ref. 14]

C_p(PuC) d'aprés O.L. KRUGER et H. SAVAGE [Ref. 15]

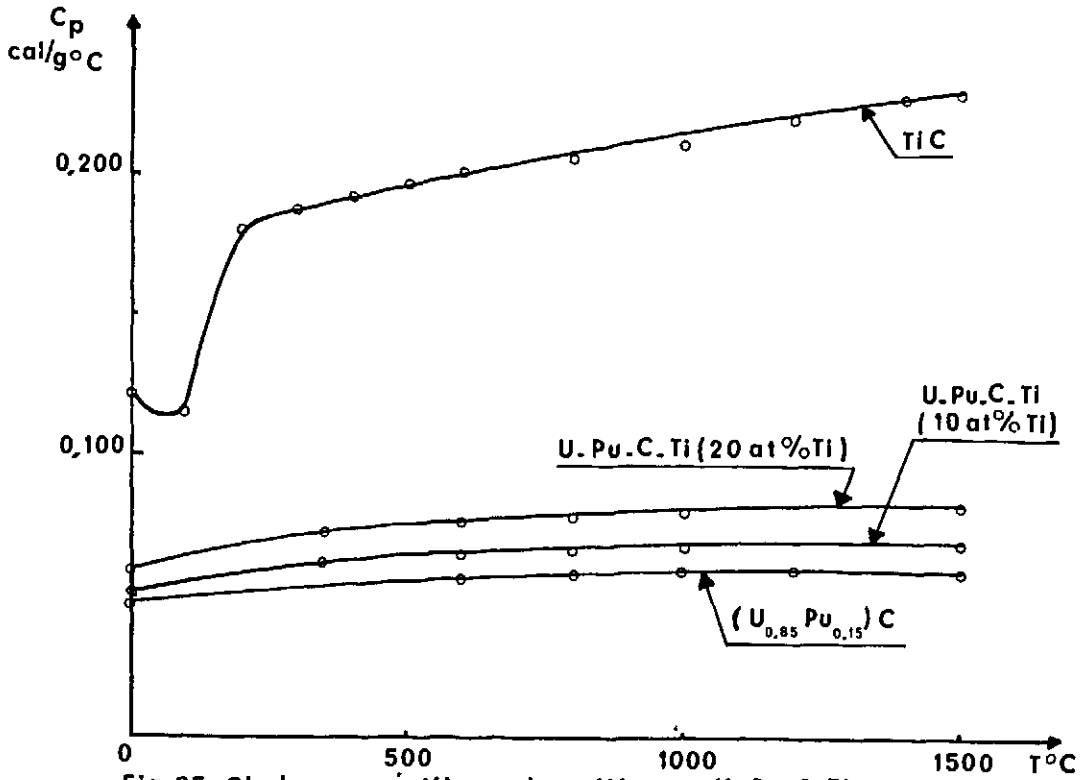


Fig:35. Chaleur spécifique des alliages U.Pu.C.Ti.

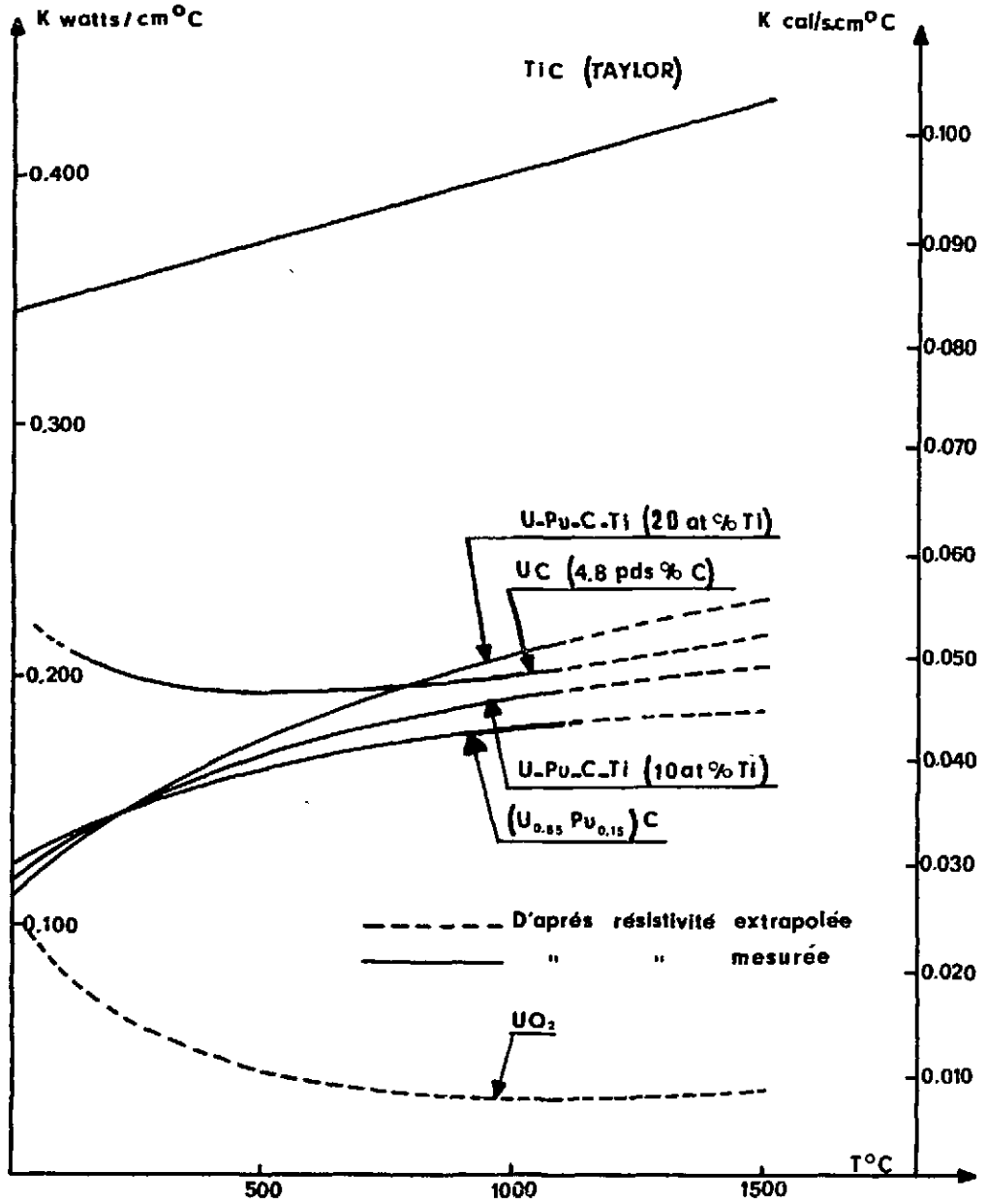


Fig: 36 . Conductibilité thermique en fonction de la température. U-Pu-C-Ti

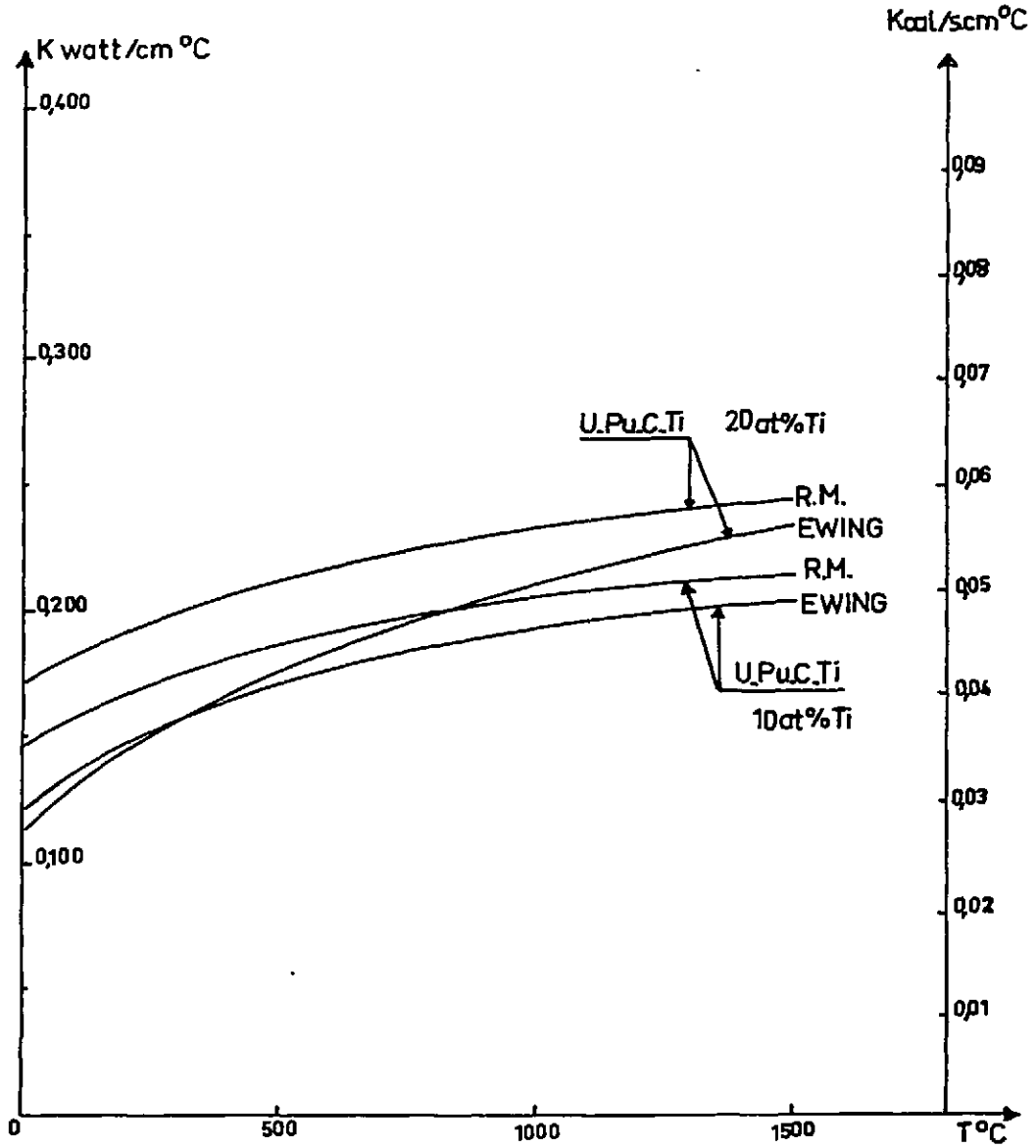


Figure 37 . Comparaison des conductibilités thermiques calculées par les relations d'EWING et RAYLEIGH-MAXWELL.

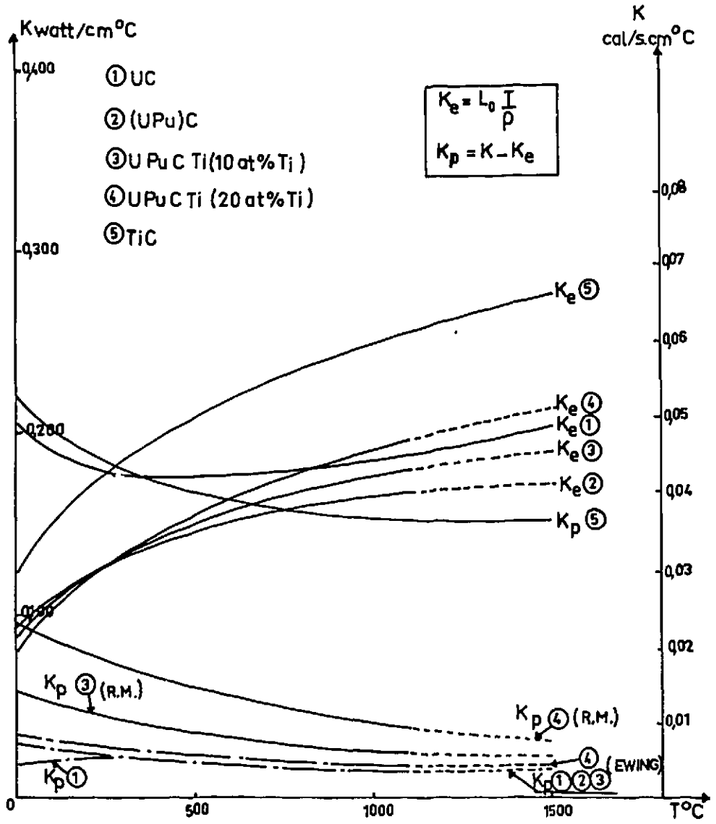


Figure 38 _Conductibilité thermique due aux électrons et aux phonons.

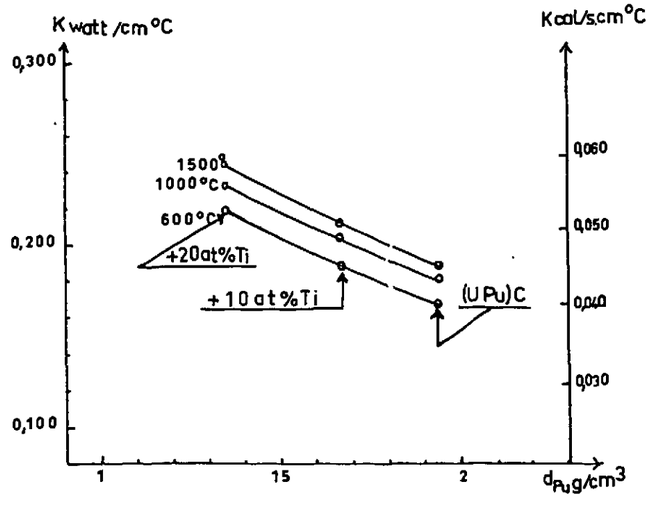


Figure 39 _Conductibilité thermique et densité en plutonium.

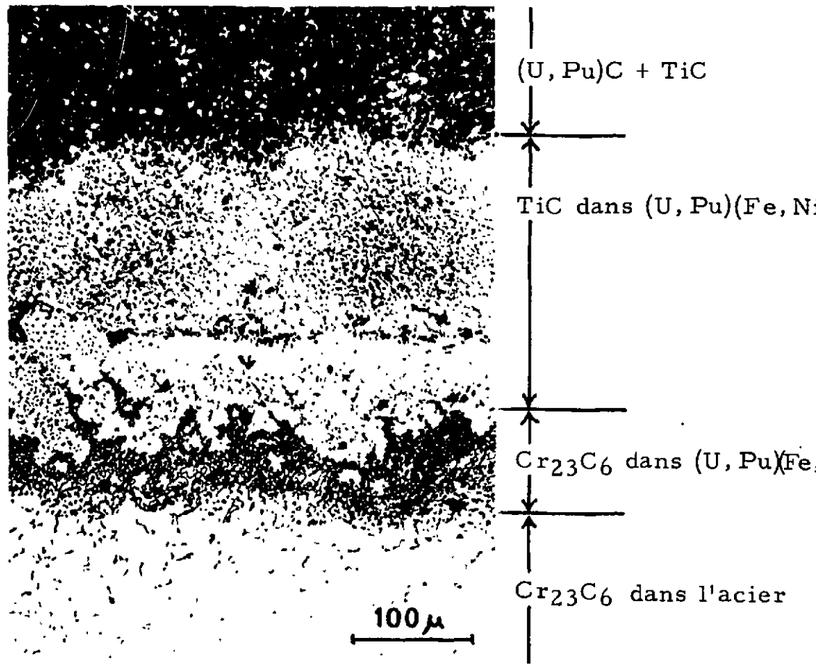


Figure 40 - Zone de réaction entre un alliage U-Pu-C-Ti et l'acier inoxydable (NSM22S) après 500h. à 950 °C. (coupe oblique).

D'après rapport CEA R-3353.

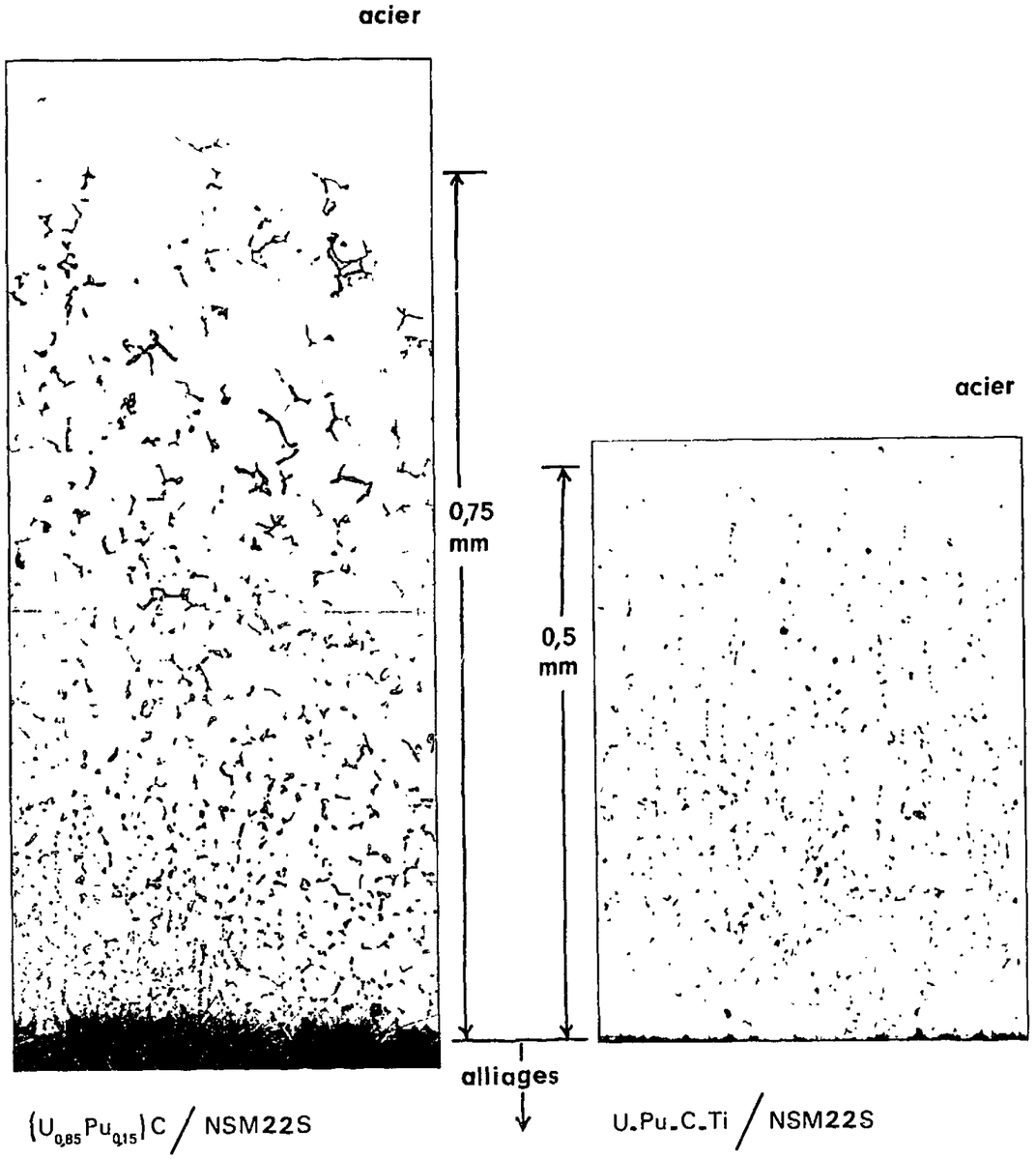


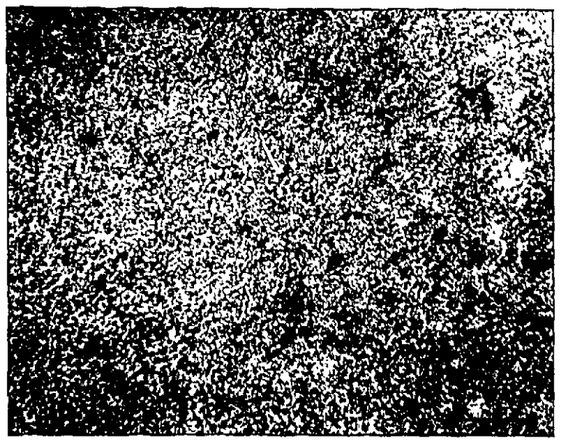
Fig.41_ Précipitation de carbure de chrome dans l'acier inoxydable NSM22S, après traitement de diffusion à 950°C pendant 500h au contact d'alliages $(U_{0,85}Pu_{0,15})C$ et U.Pu.C.Ti.

D'après rapport CEA R_3353

x 300

- Figure 42 -

Autoradiographie utilisée pour comptage des traces.
Temps d'exposition : 30 s.



x 135

- Figure 43 -

Autoradiographie utilisée pour vérifier l'homogénéité en plutonium d'un U-Pu-C-Ti.
Temps d'exposition : 5 mn.

FIN